

УДК 531.36, 531.38

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ТОНОВ КОЛЕБАНИЯ ЖИДКОСТИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ И СТАБИЛИЗАЦИЮ ВРАЩЕНИЯ СВОБОДНОГО ВОЛЧКА ЛАГРАНЖА С ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

Ю. Н. Кононов, Т. В. Хомяк

С учетом дополнительных тонов колебания жидкости получены необходимые условия устойчивости равномерного вращения свободной системы двух упруго связанных волчков Лагранжа, один из которых имеет произвольную осесимметричную полость с идеальной жидкостью. Аналитически показана возможность стабилизации неустойчивого вращения волчка Лагранжа с жидкостью при помощи вращающегося твердого тела. Оценено влияние дополнительных тонов колебания жидкости на эффект стабилизации. Результаты аналитических исследований подтверждены численными расчетами для цилиндрической полости.

Ключевые слова: волчок Лагранжа, идеальная жидкость, устойчивость, пассивная стабилизация, цилиндрическая полость.

Введение. В работах [1 – 3] с учетом основного тона колебания жидкости ($n = 1$) исследованы необходимые условия устойчивости равномерного вращения системы двух связанных волчков Лагранжа, один из которых содержит произвольную осесимметричную полость с идеальной жидкостью. Показана возможность стабилизации неустойчивого вращения твердого тела с жидкостью вращающимся твердым телом. В данной работе обобщается эта задача на случай двух ($n = 1, 2$) и трех тонов колебания жидкости ($n = \overline{1, 3}$), что позволяет уточнить ранее полученные результаты и оценить влияние дополнительных тонов на устойчивость и стабилизацию вращения волчка Лагранжа.

Постановка задачи. Пусть движущийся по инерции волчок Лагранжа с полостью, полностью заполненной идеальной, однородной и несжимаемой жидкостью, равномерно вращается как одно целое с жидкостью с угловой скоростью $\tilde{\omega}_0$ вокруг оси симметрии (рис. 1). Тело S состоит из твердого тела S^0 и полости с жидкостью. Такое движение является неустойчивым [4, 5].

Для поиска возможностей стабилизации неустойчивого вращения волчка с жидкостью представим твердое тело S^0 в виде системы двух твердых тел S_1^0 и S_2^0 (рис. 2), соединив их в точке O_2 при помощи упругого сферического шарнира с коэффициентом k ($k > 0$). В случае $k = \infty$ этот шарнир вырождается в цилиндрический. Под телом S_1 будем понимать твердое тело S_1^0 с полостью, содержащей жидкость.

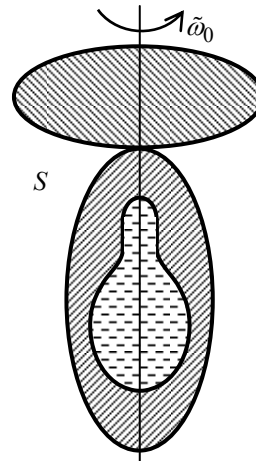


Рис. 1

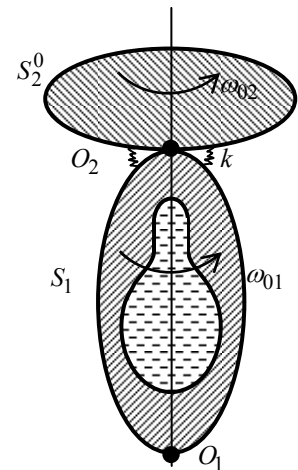


Рис. 2

Пусть в невозмущенном движении тело S_1 вращается как одно целое с угловой скоростью $\bar{\omega}_{01}$, а S_2^0 – с $\bar{\omega}_{02}$. Эти вращения происходят вокруг общей оси симметрии (рис. 2). Таким образом, исходная механическая система представляется в виде системы двух твердых тел, связанных упругим сферическим или цилиндрическим шарниром.

Метод решения. В основу решения рассматриваемой задачи положены уравнения движения системы упруго связанных твердых тел с полостями, содержащими жидкость [6]. Уравнения возмущенного движения идеальной жидкости получены на основе модального анализа, разработанного в работах [4, 5]. Суть этого метода заключается в том, что рассматривается задача на собственные формы и частоты колебания вращающейся идеальной жидкости, а вектор относительного возмущенного движения жидкости представляется в виде разложения в ряд по собственным формам колебаний жидкости.

Соболев С. Л. [7] показал, что имеется счетное число частот собственных колебаний λ_n , всюду плотно заполняющих отрезок $[-2\tilde{\omega}_0, 2\tilde{\omega}_0]$.

Уравнения возмущенного движения системы упруго связанных двух твердых тел, одно из которых содержит жидкость, имеют вид [6, 8]

$$\begin{aligned} A_1' \dot{\Omega}_1 + iC_1 \omega_{01} \Omega_1 + \tilde{a}_1 s_2 \dot{\Omega}_1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_n \dot{S}_n' &= (\tilde{a}_1 g - k_2) \gamma_1, \\ A_2' \dot{\Omega}_2 + iC_2 \omega_{02} \Omega_2 + s_2 \tilde{a}_1 \dot{\Omega}_1 &= (\tilde{a}_2 g - k_2) \gamma_2, \quad \dot{\gamma}_1 = \Omega_1, \quad \dot{\gamma}_2 = \Omega_2, \\ \dot{S}_n' + i(\omega_{01} - \lambda_n) S_n' + \frac{a_n}{N_n^2} (\dot{\Omega}_1 + i\omega_{01} \Omega_1) &= 0 \quad (n=1, 2, \dots), \\ A_1' &= A_1 + m_2 s_1^2, \quad A_2' = A_2, \quad \tilde{a}_1 = m_1 c_1 + s_1 m_2, \quad \tilde{a}_2 = m_2 c_2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь A_j и C_j – соответственно главный экваториальный и осевой момент инерции тел S_1 и S_2^0 относительно их центров масс $\tilde{C}_1$ и $\tilde{C}_2$; $\Omega_j = q_j' - ip_j'$, $S_n' = e^{-i\omega_{01}t} S_n$, $\gamma_j = \alpha_{13}^j + i\alpha_{23}^j$, $s_1 = O_1 O_2$, $c_1 = O_2 \tilde{C}_1$, $c_2 = O_2 \tilde{C}_2$; p_j' , q_j' – проекции возмущенной угловой скорости j -го тела; S_n – коэффициенты разложения возмущенной относительной скорости жидкости; α_{13}^j и α_{23}^j – направляющие косинусы j -го тела ($j=1, 2$).

Частотное уравнение движения такой системы записывается следующим образом [1 – 3]

$$F_1 F_2 - \left(\mu + \frac{k}{\lambda^2} \right)^2 = 0, \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} F_1 &= A_1' + \frac{C_1 \omega_{01}}{\lambda} - \frac{k}{\lambda^2} - (\lambda + \omega_{01}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{E_n}{\lambda + \tilde{\lambda}_n}, \quad \tilde{\lambda}_n = \left(1 - \frac{2}{\kappa_n} \right) \omega_{01}, \\ F_2 &= A_2' + \frac{C_2 \omega_{02}}{\lambda} - \frac{k}{\lambda^2}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} c_1 c_2. \end{aligned}$$

Если отсутствует упругий восстанавливающий момент ($k=0$) и центр масс второго тела S_2^0 совпадает с общей точкой O_2 ($c_2=0$), тогда уравнение (2) распадается на два независимых уравнения. Следовательно, в этом случае не сказывается влияние вращающегося второго твердого тела S_2^0 на тело $E_n=0$, то есть отсутствует возможность стабилизации свободного волчка Лагранжа с жидкостью при помощи вращающегося твердого тела [8].

В случае цилиндрического соединения твердых тел ($k=\infty$) уравнение (2) преобразовывается к виду

$$\tilde{F}_1 + \tilde{F}_2 + 2\mu = 0. \quad (3)$$

Здесь

$$\tilde{F}_1 = A_1' + \frac{C_1 \omega_{01}}{\lambda} - (\lambda + \omega_{01}) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{E_n}{\lambda + \tilde{\lambda}_n}, \quad \tilde{F}_2 = A_2' + \frac{C_2 \omega_{02}}{\lambda}.$$

Уравнение (3) с учетом основного тона рассмотрено в работах [1 – 3].

В работе Л. В. Докучаева и Р. В. Рвалова [4] показано, что в большинстве случаев основной эффект влияния жидкости на движение твердого тела можно учесть, рассматривая только основной тон колебания жидкости ($n=1$). В случае эллипсоидальных полостей и полостей, образованных софокусными эллипсоидами из бесконечного спектра собственных частот λ_n на движение волчка оказывает влияние только основная частота λ_1 ($E_n=0$ при $n \neq 1$).

С учетом только основного тона ($n=1$) частотное уравнение (2) исследовано в работах [1 – 3]. При учете двух тонов колебания жидкости ($n=1, 2$) уравнение (2) записывается в виде

$$b_0 \lambda^5 + b_1 \lambda^4 + b_2 \lambda^3 + b_3 \lambda^2 + b_4 \lambda + b_5 = 0, \quad (4)$$

коэффициенты которого записываются

$$b_j = b_{j1}\tilde{\lambda}_1 + b_{j2}\tilde{\lambda}_2 + b_{j-2}^*(0,0)\tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_2 + b_j^*, \quad b_{j1} = b_{j-1}^*(0, E_2), \quad b_{j2} = b_{j-1}^*(E_1, 0),$$

$$A_1^* = A_1' - E_1 - E_2, \quad C_1^* = (C_1 - E_1 - E_2)\omega_{01}, \quad \tilde{C}_2 = C_2\omega_{02};$$

$$b_0 = b_0^*(E_1, E_2) = A_1^* A_2' - \mu^2, \quad b_1^*(E_1, E_2) = A_2' C_1^* + A_1^* \tilde{C}_2, \quad b_2^*(E_1, E_2) = -(A_1^* + A_2' + 2\mu)k + C_1^* \tilde{C}_2,$$

$$b_3^*(E_1, E_2) = -(C_1^* + \tilde{C}_2)k, \quad b_{-1}^* = b_4^* = b_5^* = 0 \quad (j = \overline{1, 5}).$$

В случае трех тонов ($n = \overline{1, 3}$) уравнение (2) является полиномом 6-ой степени

$$b_0\lambda^6 + b_1\lambda^5 + b_2\lambda^4 + b_3\lambda^3 + b_4\lambda^2 + b_5\lambda + b_6 = 0, \quad (6)$$

где

$$b_j = b_{j1}\tilde{\lambda}_1 + b_{j2}\tilde{\lambda}_2 + b_{j3}\tilde{\lambda}_3 + b_{j-2}^*(0,0,E_3)\tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_2 + b_{j-2}^*(0,E_2,0)\tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_3 + b_{j-2}^*(E_1,0,0)\tilde{\lambda}_2\tilde{\lambda}_3 +$$

$$+ b_{j-3}^*(0,0,0)\tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_2\tilde{\lambda}_3 + b_j^*, \quad b_{j1} = b_{j-1}^*(0, E_2, E_3), \quad b_{j2} = b_{j-1}^*(E_1, 0, E_3), \quad b_{j3} = b_{j-1}^*(E_1, E_2, 0) \quad (j = \overline{1, 6}), \quad (7)$$

$$A_1^* = A_1' - E_1 - E_2 - E_3, \quad \tilde{C}_2 = C_2\omega_{02}, \quad C_1^* = (C_1 - E_1 - E_2 - E_3)\omega_{01};$$

$$b_0 = b_0^*(E_1, E_2, E_3) = A_1^* A_2' - \mu^2, \quad b_1^*(E_1, E_2, E_3) = A_2' C_1^* + A_1^* \tilde{C}_2, \quad b_{-1}^* = b_{-2}^* = b_4^* = b_5^* = b_6^* =$$

$$= b_{61} = b_{62} = b_{63} = 0, \quad b_2^*(E_1, E_2, E_3) = -(A_1^* + A_2' + 2\mu)k + C_1^* \tilde{C}_2, \quad b_3^*(E_1, E_2, E_3) = -(C_1^* + \tilde{C}_2)k.$$

При вырождении сферического шарнира в цилиндрический ($k = \infty$) и $n = 1, 2$ уравнение (3) будет кубическим

$$b_0\lambda^3 + b_1\lambda^2 + b_2\lambda + b_3 = 0. \quad (8)$$

Коэффициенты уравнения (8) записываются соотношением (5), в котором

$$b_0 = b_0^*(E_1, E_2) = A_1^* + A_2' + 2\mu, \quad b_1^*(E_1, E_2) = C_1^* + \tilde{C}_2, \quad b_{-1}^* = b_2^* = b_3^* = 0 \quad (j = \overline{1, 3}).$$

В случае $k = \infty$ и $n = \overline{1, 3}$ уравнение (3) принимает вид

$$b_0\lambda^4 + b_1\lambda^3 + b_2\lambda^2 + b_3\lambda + b_4 = 0. \quad (9)$$

Здесь коэффициенты уравнения находятся из соотношения (7), в котором

$$b_0 = b_0^*(E_1, E_2, E_3) = A_1^* + A_2' + 2\mu, \quad b_1^*(E_1, E_2, E_3) = C_1^* + \tilde{C}_2,$$

$$b_{-1}^* = b_{-2}^* = b_2^* = b_3^* = b_4^* = b_{41} = b_{42} = b_{43} = 0 \quad (j = \overline{1, 4}).$$

Условия действительности всех корней уравнений (4), (6), (8) и (9) определяют необходимые условия устойчивости равномерного вращения системы двух волчков Лагранжа, один из которых заполнен жидкостью. Условия действительности для многочленов 5-ой степени приведены в работах [2, 3, 9], а для многочленов 6-ой степени – в работах [9 – 11]. Для уравнения n -ой степени со старшим коэффициентом $a_0 > 0$ условия действительности всех корней имеют следующий вид [9]

$$f_1 = B_{22} > 0, \quad f_2 = \begin{vmatrix} B_{22} & B_{23} \\ B_{23} & B_{33} \end{vmatrix} > 0, \quad \dots, \quad f_{n-1} = \begin{vmatrix} B_{22} & B_{23} & \dots & B_{2n} \\ B_{23} & B_{33} & \dots & B_{3n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{2n} & B_{3n} & \dots & B_{nn} \end{vmatrix} > 0, \quad (10)$$

где

$$B_{ki} = (k-1)(n+1-i)a_{k-1}a_{i-1} - n \sum_{j=0}^{v=k-2} (i-v+2j)a_{v-j}a_{i+j} \quad (k = \overline{2, n}; \quad i = \overline{k, n}).$$

Стабилизировать неустойчивое вращение свободного волчка Лагранжа с жидкостью можно при помощи угловой скорости вращающегося твердого тела ω_{02} , его параметров C_2 , m_2 , c_2 и при помощи коэффициента упругости шарнира k [1 – 3].

Влияние угловой скорости вращения и осевого момента инерции твердого тела на возможность стабилизации при учете двух и трех гармоник. Так как эти величины в коэффициенты уравнения (4) и (6) входят в виде произведения, то введем следующее обозначение $\omega_0 = C_2\omega_{02}$. Покажем, что с учетом двух гармоник ($n = 1, 2$) стабилизация при помощи основного параметра ω_0 возможна. Для этого представим коэффициенты уравнения (4) в виде соотношений $b_1 = a_{11}\omega_0 + \tilde{b}_1$, $b_2 = a_{21}\omega_0 + \tilde{b}_2$, $b_3 = a_{31}\omega_0 + \tilde{b}_3$, $b_4 = a_{41}\omega_0 + \tilde{b}_4$, $b_5 = a_{51}\omega_0 + \tilde{b}_5$. Подставив эти соотношения в условия действитель-

ности корней для уравнения 5-ой степени (10), в которых положим $a_j = b_j$ ($j = \overline{0,5}$), получим условия устойчивости

$$\begin{cases} d_{12}\omega_0^2 + d_{11}\omega_0 + d_{10} > 0, \\ d_{24}\omega_0^4 + d_{23}\omega_0^3 + \dots + d_{21}\omega_0 + d_{20} > 0, \\ d_{36}\omega_0^6 + d_{35}\omega_0^5 + \dots + d_{31}\omega_0 + d_{30} > 0, \\ d_{48}\omega_0^8 + d_{47}\omega_0^7 + \dots + d_{41}\omega_0 + d_{40} > 0. \end{cases} \quad (11)$$

Здесь

$$d_{12} = 4a_{11}^2, \quad d_{24} = \tilde{d}_{21}k + \tilde{d}_{20}, \quad \tilde{d}_{21} = 40a_{11}^3, \quad d_{36} = \tilde{d}_{33}k^3 + \tilde{d}_{32}k^2 + \tilde{d}_{31}k + \tilde{d}_{30}, \quad \tilde{d}_{33} = 5\tilde{d}_{21}, \\ d_{48} = \tilde{d}_{45}k^5 + \tilde{d}_{44}k^4 + \dots + \tilde{d}_{41}k + \tilde{d}_{40}, \quad \tilde{d}_{45} = 100\tilde{d}_{33}(\tilde{\lambda}_2 - \tilde{\lambda}_1)^2, \quad a_{11} = A_1^* > 0.$$

В обозначении d_{ij} индекс i – номер неравенства, j – степень параметра ω_0 ($i = \overline{1,4}; j = \overline{1,8}$).

В системе неравенств (11) коэффициент $d_{12} > 0$, а d_{24} , d_{36} и d_{48} являются многочленами относительно k с положительными коэффициентами при старших степенях ($\tilde{d}_{33}, \tilde{d}_{45}, \tilde{d}_{57} > 0$). При достаточно больших значениях k коэффициенты d_{24} , d_{36} и d_{48} будут положительными. Таким образом, все коэффициенты при старших степенях в системе неравенств (11) положительные. Из этого следует, что при достаточно больших ω_0 неравенства (11) всегда будут верными.

С целью учета трех тонов ($n = \overline{1,3}$) представим коэффициенты уравнения (6) в виде

$b_1 = a_{11}\omega_0 + \tilde{b}_1$, $b_2 = a_{21}\omega_0 + \tilde{b}_2$, $b_3 = a_{31}\omega_0 + \tilde{b}_3$, $b_4 = a_{41}\omega_0 + \tilde{b}_4$, $b_5 = a_{51}\omega_0 + \tilde{b}_5$, $b_6 = a_{61}\omega_0 + \tilde{b}_6$. Из требования действительности корней уравнения 6-ой степени (10) получаем условия устойчивости в виде системы 5-ти неравенств. Первые четыре неравенства имеют вид системы (11), а из последнего следует

$$d_{510}\omega_0^{10} + d_{59}\omega_0^9 + \dots + d_{51}\omega_0 + d_{50} > 0, \quad (12)$$

где

$$d_{12} = 5a_{11}^2, \quad d_{24} = \tilde{d}_{21}k + \tilde{d}_{20}, \quad \tilde{d}_{21} = 60a_{11}^3, \quad a_{11} = A_1^* > 0, \quad d_{36} = \tilde{d}_{33}k^3 + \tilde{d}_{32}k^2 + \tilde{d}_{31}k + \tilde{d}_{30}, \\ \tilde{d}_{33} = 432a_{11}^3, \quad d_{48} = \tilde{d}_{45}k^5 + \tilde{d}_{44}k^4 + \dots + \tilde{d}_{41}k + \tilde{d}_{40}, \quad \tilde{d}_{57} = 5184a_{11}^3(\tilde{\lambda}_1 - \tilde{\lambda}_3)^2(\tilde{\lambda}_2 - \tilde{\lambda}_3)^2(\tilde{\lambda}_1 - \tilde{\lambda}_2)^2, \\ \tilde{d}_{45} = 1728a_{11}^3(\tilde{\lambda}_1^2 + \tilde{\lambda}_2^2 + \tilde{\lambda}_3^2 - \tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_2 - \tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_3 - \tilde{\lambda}_2\tilde{\lambda}_3), \quad d_{510} = \tilde{d}_{57}k^7 + \tilde{d}_{56}k^6 + \dots + \tilde{d}_{51}k + \tilde{d}_{50},$$

При больших значениях k коэффициенты d_{24} , d_{36} , d_{48} и d_{510} будут положительными. Таким образом, все коэффициенты при старших степенях в неравенствах (11) – (12) положительные. Поэтому для достаточно больших ω_0 эти неравенства всегда будут верными. Следовательно, с учетом двух и трех тонов колебания жидкости аналитически показана возможность стабилизации неустойчивого вращения волчка Лагранжа с жидкостью при помощи вращающегося твердого тела.

Влияние коэффициента упругости сферического шарнира на возможность стабилизации вращения при учете двух и трех гармоник. Представим коэффициенты уравнения (4) в виде

$$b_2 = a_{21}k + \tilde{b}_2, \quad b_3 = a_{31}k + \tilde{b}_3, \quad b_4 = a_{41}k + \tilde{b}_4, \quad b_5 = a_{51}k.$$

Тогда из выражений (10) получим условия устойчивости относительно параметра k для двух тонов

$$\begin{cases} d_{11}k + d_{10} > 0, \\ d_{23}k^3 + d_{22}k^2 + d_{21}k + d_{20} > 0, \\ d_{35}k^5 + d_{34}k^4 + \dots + d_{31}k + d_{30} > 0, \\ d_{47}k^7 + d_{46}k^6 + \dots + d_{41}k + d_{40} > 0, \end{cases} \quad (13)$$

где

$$d_{11} = -10b_0a_{21}, \quad d_{23} = -60b_0a_{21}^3, \quad d_{35} = \tilde{d}_{32}\omega_0^2 + \tilde{d}_{31}\omega_0 + \tilde{d}_{30}, \quad \tilde{d}_{32} = -200b_0a_{21}^3, \\ d_{47} = \tilde{d}_{44}\omega_0^4 + \tilde{d}_{43}\omega_0^3 + \dots + \tilde{d}_{41}\omega_0 + \tilde{d}_{40}, \quad \tilde{d}_{44} = -500b_0a_{21}^3(\tilde{\lambda}_1 - \tilde{\lambda}_2)^2, \\ b_0 = A_1^*A_2' - \mu^2 > 0, \quad a_{21} = -(A_1^* + A_2' + 2\mu) < 0.$$

В системе неравенств (13) коэффициенты $d_{11} > 0$ и $d_{23} > 0$, а d_{35} и d_{47} являются многочленами относительно ω_0 с положительными коэффициентами при старших степенях. При больших ω_0 эти

коэффициенты будут положительными. В результате все коэффициенты при старших степенях в системе неравенств (13) положительные, откуда следует, что при достаточно больших k эти неравенства всегда будут выполнены.

При учете трех тонов ($n = \overline{1, 3}$) представим коэффициенты уравнения (6) следующим образом: $b_2 = a_{21}k + \tilde{b}_2$, $b_3 = a_{31}k + \tilde{b}_3$, $b_4 = a_{41}k + \tilde{b}_4$, $b_5 = a_{51}k$, $b_6 = a_{61}k$. Подставим их в условия действительности корней для уравнения 6-ой степени (10) и получим условия устойчивости относительно параметра k в виде 5-ти неравенств. Первые четыре неравенства имеют вид (13), а пятое – записывается так

$$d_{59}k^9 + d_{58}k^8 + \dots + d_{51}k + d_{50} > 0. \quad (14)$$

Здесь

$$\begin{aligned} d_{11} &= -12b_0a_{21}, \quad d_{23} = -96b_0a_{21}^3, \quad d_{35} = \tilde{d}_{32}\omega_0^2 + \tilde{d}_{31}\omega_0 + \tilde{d}_{30}, \quad \tilde{d}_{32} = -432b_0a_{21}^3, \\ d_{47} &= \tilde{d}_{44}\omega_0^4 + \tilde{d}_{43}\omega_0^3 + \dots + \tilde{d}_{41}\omega_0 + \tilde{d}_{40}, \quad d_{59} = \tilde{d}_{56}\omega_0^6 + \tilde{d}_{55}\omega_0^5 + \dots + \tilde{d}_{51}\omega_0 + \tilde{d}_{50}, \\ \tilde{d}_{44} &= -1728b_0a_{21}^3(\tilde{\lambda}_1^2 + \tilde{\lambda}_2^2 + \tilde{\lambda}_3^2 - \tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_2 - \tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_3 - \tilde{\lambda}_2\tilde{\lambda}_3), \\ \tilde{d}_{56} &= -5184b_0a_{21}^3(\tilde{\lambda}_1 - \tilde{\lambda}_2)^2(\tilde{\lambda}_1 - \tilde{\lambda}_3)^2(\tilde{\lambda}_2 - \tilde{\lambda}_3)^2, \quad b_0 = A_1^*A_2' - \mu^2 > 0, \quad a_{21} = -(A_1^* + A_2' + 2\mu) < 0. \end{aligned}$$

В системе неравенств (13)-(14) коэффициенты $d_{11} > 0$ и $d_{23} > 0$, а d_{35} , d_{47} и d_{59} являются многочленами относительно ω_0 с положительными коэффициентами при старших степенях. При достаточно больших значениях ω_0 эти коэффициенты будут положительными. Таким образом, все коэффициенты при старших степенях в системе неравенств (13) – (14) положительные, откуда следует, что при достаточно больших k эти неравенства всегда будут верными.

Таким образом, аналитически показано, что с учетом двух и трех тонов колебания жидкости при достаточно больших значениях ω_0 и k стабилизация волчка Лагранжа с жидкостью возможна.

Влияние цилиндрического шарнира на возможность стабилизации с учетом двух и трех тонов. В случае двух тонов условия действительности корней для уравнения (8) записываются в виде первых двух неравенств системы (11), в которых

$$d_{12} = a_{11}^2, \quad d_{24} = 3a_{11}^2(a_{21}^2 - 4a_{11}a_{31}), \quad a_{11} = 1, \quad a_{21} = \tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_2, \quad a_{31} = \tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_2.$$

Для трех тонов условия действительности корней для уравнения (9) имеют вид первых трех неравенств системы (11), в которых

$$\begin{aligned} d_{12} &= a_{11}^2, \quad d_{24} = 12a_{11}^4, \quad d_{36} = (3a_{21}^2 - 4a_{11}a_{31})^3 - 27(2a_{11}a_{21}a_{31} - a_{21}^2a_{41})^2, \\ 4a_{11} &= 1, \quad 6a_{21} = \tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_2 + \tilde{\lambda}_3, \quad 4a_{31} = \tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_2 + \tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_3 + \tilde{\lambda}_2\tilde{\lambda}_3, \quad a_{41} = \tilde{\lambda}_1\tilde{\lambda}_2\tilde{\lambda}_3. \end{aligned}$$

Как и ранее, полученные условия устойчивости и стабилизации выполнены при достаточно больших значениях ω_0 .

Для подтверждения результатов аналитических исследований представляет интерес провести количественные оценки ω_0 и k по полученным условиям устойчивости и стабилизации (11) – (14) для конкретной полости.

Численные расчеты. В качестве примера рассмотрим цилиндрическую полость, значения коэффициентов E_n и $\tilde{\lambda}_n$ для которой приведены в работе [4]. Пусть твердое тело S_1^0 представляет собой безмассовую ($m_{10} = 0$) и безинерционную оболочку ($A_{10} = C_{10} = 0$), а вращающееся твердое тело полагается в виде тонкого кругового диска с параметрами $m_2 = 1$, $r = 1$ и центром масс, совпадающим с общей точкой ($c_2 = 0$). При изменении геометрии полости (h и a) масса жидкости не меняется.

Индекс $n = (l, p)$ представляет собой всевозможное сочетание порядковых номеров продольных и поперечных гармоник l и p ($l = 0, 1, 2, \dots$, $p = 1, 2, \dots$). В работе [4] отмечено, что в большинстве практически важных случаев, можно учитывать только первое значение $l = 0$, так как коэффициент $E_n = E_{lp}$ обратно пропорционален четвертой степени l . По p сходимость более медленная, обратно пропорциональная квадрату p . Численные исследования показали, что основной эффект в первом приближении можно учесть при одном члене ряда $n = 1$ ($l = 0, p = 1$). Критерием учета количества тонов колебаний жидкости является сравнение гидродинамических моментов, определяемых коэффициентом инерционной связи E_n . При определении устойчивости добавление тех тонов, которым соответствуют $\kappa_{lp} < 1$,

приводит к незначительному изменению области устойчивости. При дополнительном учете тонов $\kappa_{lp} > 1$ появляются новые ветви в зоне неустойчивости, соответствующие определенным числам l и p .

Закрашенные области неустойчивости (рис. 3 – 6) построены на основе систем неравенств (11) – (14) и представлены зависимостью от параметров ω_0 и H ($H = h/a$, где $2h$ и a – соответственно высота и радиус цилиндрической полости).

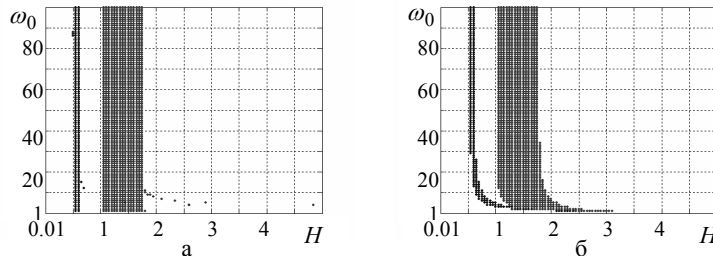


Рис. 3. Области неустойчивости с учетом двух тонов для сферического шарнира:

а) $k=1$, $\omega_{02}=0$, б) $k=10^2$, $\omega_{02}=10^2$

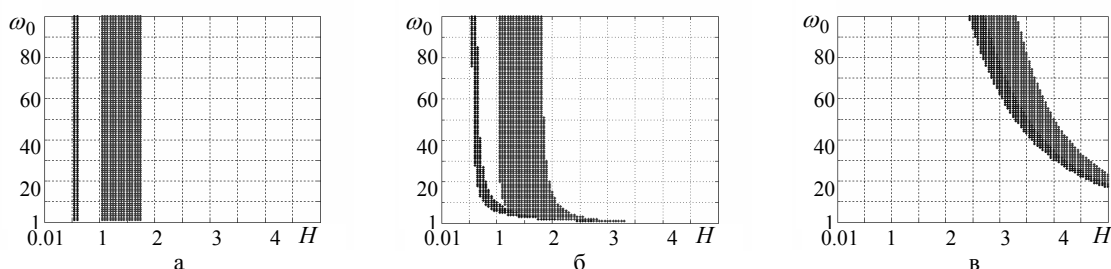


Рис. 4. Области неустойчивости с учетом двух тонов для цилиндрического шарнира:

а) $\omega_{02}=0$, б) $\omega_{02}=10^2$, в) $\omega_{02}=10^4$

Из рис. 3, 4 следует, что с увеличением угловой скорости вращения и осевого момента инерции твердого тела ($\omega_{02} = 0 \div 10^4$) области неустойчивости смещаются вправо и при $\omega_{02} \geq 6 \cdot 10^4$ – полностью исчезают, что подтверждают аналитические выводы о возможности стабилизации.

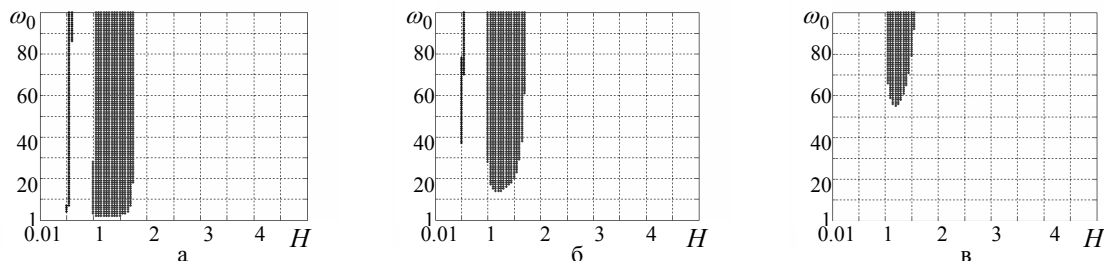


Рис. 5. Области неустойчивости с учетом двух тонов при $\omega_0\omega_{02} < 0$ для цилиндрического шарнира:

а) $\omega_{02}=10$, б) $\omega_{02}=10^2$, в) $\omega_{02}=4 \cdot 10^2$

При наличии цилиндрического шарнира ($k = \infty$) и вращении волчка с жидкостью и твердого тела в разные стороны ($\omega_0\omega_{02} < 0$) области неустойчивости смещаются вертикально вверх (рис. 5), а при $\omega_{02} \geq 8 \cdot 10^2$ – исчезают.

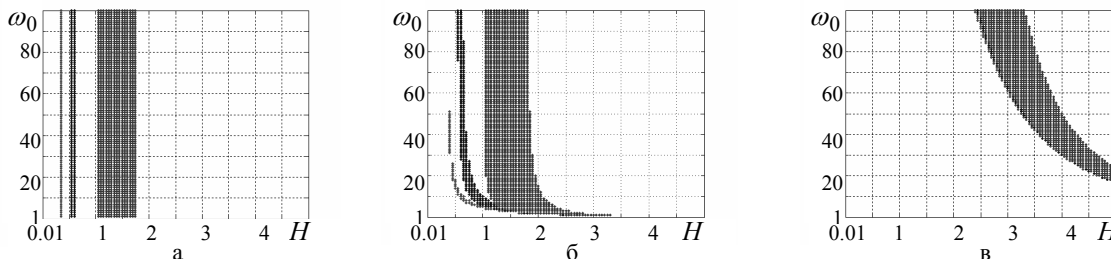


Рис. 6. Области неустойчивости с учетом трех тонов для цилиндрического шарнира

а) $\omega_{02}=0$, б) $\omega_{02}=10^2$, в) $\omega_{02}=10^4$

В случае трех тонов (рис. 6) при увеличении угловой скорости вращения твердого тела ($\omega_{02} = 0 \div 10^4$) области неустойчивости смещаются вправо (рис. 6) и при $\omega_{02} \geq 6 \cdot 10^4$ – исчезают.

На основании проведенных численных исследований можно заключить, что эффект стабилизации одним вращающимся твердым телом наступает быстрее в случае вырождения сферического шарнира в цилиндрический и вращении тел S_1 , S_2^0 в разные стороны ($\omega_0 \cdot \omega_{02} < 0$).

Выводы. Установлено, что эффективность стабилизации возрастает при замене сферических шарниров на цилиндрические. Показано, что стабилизация наиболее эффективна, когда волчок с жидкостью и твердое тело вращаются в противоположные стороны. Из приведенных ранее расчетов с учетом только основного тона колебания [1, 2] и проведенных в данной работе с учетом двух и трех тонов следует, что учет дополнительных тонов приводит к появлению незначительных дополнительных областей неустойчивости, которые исчезают при увеличении угловой скорости вращения твердого тела, его осевого момента и цилиндрическом соединении тел.

РЕЗЮМЕ

З урахуванням додаткових тонів коливання рідини отримані необхідні умови стійкості рівномірного обертання вільної системи двох пружно зв'язаних вочків Лагранжа, один з яких має довільну осесиметричну порожнину з ідеальною рідиною. Аналітично показана можливість стабілізації нестійкого обертання вочка Лагранжа з рідиною за допомогою твердого тіла, що обертається. Оцінено вплив додаткових тонів коливання рідини на ефект стабілізації. Результати аналітичних досліджень підтверджені чисельними розрахунками для циліндричної порожнини.

Ключові слова: вочок Лагранжа, ідеальна рідина, стійкість, пасивна стабілізація, циліндрична порожнина.

SUMMARY

The necessary conditions of stability of rotation on free system of two resiliently whipping of Lagrange top one of which has arbitrary axisymmetrical cavity with an ideal fluid is obtained with account additional modes of oscillation of fluid. Stabilizing possibility by rotating rigid body of unsteady rotation of whipping Lagrange top with a fluid is shown. Influence of additional modes of oscillation of fluid is estimated on the effect of stabilizing. The results of analytical researches are confirmed numeral calculations for a cylindrical cavity.

Keywords: top of Lagrange, ideal fluid, stability, passive stabilization, cylindrical cavity.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кононов Ю. Н. О стабилизации неустойчивого вращения твердого тела с жидкостью вращающимся твердым телом / Ю. Н. Кононов, Т. В. Хомяк // Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки. – 2003. – Вип. 2. – С. 180-185.
2. Кононов Ю. Н. Об эффекте стабилизации неустойчивого вращения твердого тела с жидкостью вращающимся твердым телом / Ю. Н. Кононов, Т. В. Хомяк // Механика твердого тела. – 2004. – Вып. 34. – С. 161-169.
3. Kononov Y. N. On the rotation stabilization of the unstable gyroscope containing fluid by rotating the rigid body / Y. N. Kononov, T. V. Khomyak // Facta Universitatis, Series Mechanics, Automatic Control and Robotics. – 2005. – Vol. 4, No 17. – P. 195-201.
4. Докучаев Л. В. Об устойчивости стационарного вращения твердого тела с полостью, содержащей жидкость / Л. В. Докучаев, Р. В. Рвалов // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. – 1973. – № 2. – С. 6-14.
5. Рвалов Р. В. О вращательном движении тела с полостью, содержащей жидкость / Р. В. Рвалов, В. М. Роговой // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. – 1972. – № 3. – С. 15-20.
6. Кононов Ю. Н. Об устойчивости движения системы связанных твердых тел с полостями, содержащими жидкость / Ю. Н. Кононов // Механика твердого тела. – 2006. – Вып. 36. – С. 75-82.
7. Соболев С. Л. О движении симметричного волчка с полостью, наполненной жидкостью / С. Л. Соболев // Журн. прикл. механики и техн. физики. – 1960. – № 3. – С. 20-55.
8. Кононов Ю. Н. О движении системы двух твердых тел с полостями, содержащими жидкость / Ю. Н. Кононов // Механика твердого тела. – 1997. – Вып. 29. – С. 76-85.
9. Коваль В. И. О действительности всех корней характеристического многочлена уравнений первого приближения в динамике твердого тела / В. И. Коваль // Механика твердого тела – 1999. – Вып. 28. – С. 130-145.
10. Кононов Ю. Н. Стабилизация неустойчивого движения по инерции твердого тела с жидкостью вращающимися твердыми телами / Ю. Н. Кононов, Т. В. Хомяк // Механика–2007: III Беларусский Конгресс по теор. и прикл. механике (г. Минск, 16-18 окт. 2007 г.) – Минск, 2007. – С. 332-337.
11. Хомяк Т. В. Упрощение условий действительности всех корней многочлена 6-ой и 7-ой степени / Т. В. Хомяк // Вісник Донецького університету, Сер. А: Природничі науки. – 2008. – Вип. 1. – С. 12-13.

Поступила в редакцію 20.03.2011 г.

УДК 531.38

О ПРЕЦЕССИИ СФЕРИЧЕСКОГО ГИРОСТАТА С ПЕРЕМЕННЫМ ГИРОСТАТИЧЕСКИМ МОМЕНТОМ В ПОЛЕ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ

А. В. Мазнев

В работе рассмотрены условия существования прецессионных движений тяжелого сферического гиростата в случае, когда величина гиростатического момента зависит от времени. Получены новые решения уравнений движения твердого тела, описывающие полурегулярную прецессию первого типа и прецессию общего вида относительно вертикали

Ключевые слова: гиростат, гиростатический момент, полурегулярные прецессии, прецессии общего вида.

Введение. Важный для приложений класс прецессионных движений ранее был рассмотрен для уравнений движения твердого тела с постоянным гиростатическим моментом [1]. Ж. Лиувилль [2] предложил механическую модель, которую можно интерпретировать как задачу о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом. Н. Е. Жуковский [3] рассмотрел движение твердого тела, имеющего полости, заполненные однородной каплевой жидкостью в предположении, что вектор циркуляции отличен от нуля, и получил уравнения движения, аналогичные уравнениям Ж. Лиувилля. П.В. Харламов, изучая систему связанных твердых тел, предложил под гиростатом называть систему тел, в которой теленоситель имеет произвольную форму, а носимые тела вращаются вокруг неподвижных в этом теле осей, несущих их центры масс и являющихся осями динамической симметрии [4].

Не смотря на то, что в случае, когда гиростатический момент зависит от времени и система дифференциальных уравнений движения является не замкнутой, для прецессионных движений уравнения могут быть редуцированы к замкнутой системе трех дифференциальных уравнений второго порядка [5].

При рассмотрении частных случаев движения гиростата были изучены равномерные вращения уравновешенного гиростата [6], равномерные вращения тяжелого гиростата вокруг наклонной оси [7, 8], маятниковые движения [9].

Движения сферического гиростата были исследованы только в случае постоянного гиростатического момента [10, 11].

В данной статье рассмотрены прецессии сферического гиростата в предположении, что гиростатический момент зависит от времени. Получены новые решения уравнений движения гиростата с переменным гиростатическим моментом.

Постановка и решение задачи. Пусть гиростат движется в поле силы тяжести и его эллипсоид инерции в неподвижной точке O является сферой. То есть тензор инерции $A = \text{diag}(\mu, \mu, \mu)$. Уравнение движения гиростата запишем в виде

$$\dot{\omega} = \mu^{-1}(\lambda(t)\alpha \times \omega - \dot{\lambda}(t)\alpha + s \times \omega), \quad \dot{\nu} = \nu \times \omega, \quad (1)$$

где введены обозначения: где введены обозначения: $\omega = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ – вектор угловой скорости теленосителя; $\nu = (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ – единичный вектор, указывающий направление силы тяжести; $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ – единичный вектор гиростатического момента; $\lambda(t)$ – величина гиростатического момента; $s = (s_1, s_2, s_3)$ – вектор, сонаправленный с вектором OC ($\tilde{N}$ – центр масс) и $|s| = mg|OC|$, где m – масса гиростата, g – ускорение свободного падения; точка над переменными $\omega, \nu, \lambda(t)$ обозначает производную по времени.

Уравнения (1) имеют два первых интеграла

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

Движение гиростата называют прецессией относительно вертикали, если постоянен угол θ_0 между вектором α , имеющим начало в точке O и неизменно связанным с гиростатом и вектором ν . Это движение может быть охарактеризовано инвариантным соотношением [1]

$$\alpha \cdot \nu = a_0 \quad (a_0 = \cos \theta_0). \quad (3)$$

В силу второго уравнения из системы (1) вытекает векторное равенство

$$\omega = \dot{\varphi}\alpha + \dot{\psi}\nu. \quad (4)$$

Здесь $\varphi(t), \psi(t)$ – переменные, играющие роль углов Эйлера. Если связать третью ось подвижной системы координат с вектором α , то есть положить $\alpha = (0, 0, 1)$, то второму уравнению из системы (1), равенству (4) и первому равенству из системы (2) можно удовлетворить, положив [1]

$$v_1 = a'_0 \sin \varphi, \quad v_2 = a'_0 \cos \varphi, \quad v_3 = a_0 \quad (a'_0 = \sin \theta_0). \quad (5)$$

Следовательно, в силу (4) компоненты вектора угловой скорости таковы

$$\omega_1 = a'_1 \dot{\psi} \sin \varphi, \quad \omega_2 = a'_0 \dot{\psi} \cos \varphi, \quad \omega_3 = a_0 \dot{\psi} + \dot{\varphi}. \quad (6)$$

Внесем выражение (4) в первое уравнение из (1) и рассмотрим равенства, которые вытекают из полученного уравнения в результате скалярного умножения на независимые векторы $\vec{a}$, $\vec{v}$, $\vec{a} \times \vec{v}$

$$(\alpha \cdot \alpha) \dot{\lambda}(t) + \mu(\ddot{\varphi} + a_0 \ddot{\psi}) - \lambda(t) \dot{\psi} [\alpha \cdot (\alpha \times \mathbf{v})] - \alpha \cdot (\mathbf{s} \times \mathbf{v}) = 0, \quad (7)$$

$$(\alpha \cdot \mathbf{v}) \dot{\lambda}(t) + \mu(a_0 \ddot{\varphi} + \ddot{\psi}) + \lambda(t) \dot{\varphi} [\alpha \cdot (\alpha \times \mathbf{v})] = 0, \quad (8)$$

$$[\alpha \cdot (\alpha \times \mathbf{v})] \dot{\lambda}(t) + [a_0 (\alpha \cdot \alpha) - (\alpha \cdot \mathbf{v})] \lambda(t) \dot{\varphi} + [(\alpha \cdot \alpha) - a_0 (\alpha \cdot \mathbf{v})] \lambda(t) \dot{\psi} + \mu a_0^2 \dot{\varphi} \dot{\psi} + (\mathbf{a} \cdot \mathbf{s}) - a_0 (\mathbf{s} \cdot \mathbf{v}) = 0. \quad (9)$$

Интерес уравнений (7)-(9) состоит в том, что они записаны в инвариантной форме, то есть с учетом только инвариантного соотношения (3) и выражения (4).

Запишем интеграл моментов из системы (2) с учетом (3), (4)

$$\mu(a_0 \dot{\varphi} + \dot{\psi}) + \lambda(t)(\alpha \cdot \mathbf{v}) = k, \quad (10)$$

где k – произвольная постоянная.

Поворотом подвижной системы координат вокруг вектора $\mathbf{a}$ добьемся векторного равенства $\alpha = (\alpha_1, 0, \alpha_3)$. Тогда из (7)-(10) с учетом равенства (5) имеем

$$\alpha_3 \dot{\lambda}(t) + \mu(\ddot{\varphi} + a_0 \ddot{\psi}) - a'_0 \alpha_1 \dot{\psi} \lambda(t) \cos \varphi + a'_0 (s_2 \sin \varphi - s_1 \cos \varphi) = 0, \quad (11)$$

$$(a'_0 \alpha_1 \sin \varphi + a_0 \alpha_3) \dot{\lambda}(t) + \mu(a_0 \ddot{\varphi} + \ddot{\psi}) + a'_0 \alpha_1 \lambda(t) \dot{\varphi} \cos \varphi = 0, \quad (12)$$

$$\alpha_1 \dot{\lambda}(t) \cos \varphi + \lambda(t) [(a'_0 \alpha_3 - a_0 \alpha_1 \sin \varphi) \dot{\psi} - \alpha_1 \dot{\varphi} \sin \varphi] + a'_0 \mu \dot{\varphi} \dot{\psi} + (a'_0 s_3 - a_0 s_1 \sin \varphi - a_0 s_2 \cos \varphi) = 0, \quad (13)$$

$$\dot{\psi} = \mu^{-1} [k - a_0 \mu \dot{\varphi} - (a'_0 \alpha_1 \sin \varphi + a_0 \alpha_3) \lambda(t)]. \quad (14)$$

Условия существования решений системы уравнений (11)-(14) и служат условиями существования прецессионных движений сферического гиростата. Соотношение (14) является интегралом уравнения (12), поэтому система (11)-(14) зависима. Однако исследование уравнения (12) целесообразно, например, при изучении регулярных прецессий ($\dot{\varphi} = n$, $\dot{\psi} = m$; m и n – постоянные).

Подставим выражение $\dot{\psi}$ из формулы (14) в равенства (11), (13)

$$\mu(a'_0 \alpha_3 - a_0 \alpha_1 \sin \varphi) \dot{\lambda}(t) + \alpha_1 \cos \varphi (a'_0 \alpha_1 \sin \varphi + a_0 \alpha_3) \lambda^2(t) - \alpha_1 k \cos \varphi \lambda(t) + a'_0 \mu^2 \ddot{\varphi} + \mu(s_2 \sin \varphi - s_1 \cos \varphi) = 0, \quad (15)$$

$$\mu \alpha_1 \cos \varphi \dot{\lambda}(t) - (a'_0 \alpha_3 - a_0 \alpha_1 \sin \varphi) (a'_0 \alpha_1 \sin \varphi + a_0 \alpha_3) \lambda^2(t) + [k(a'_0 \alpha_3 - a_0 \alpha_1 \sin \varphi) - 2a'_0 \mu (a'_0 \alpha_1 \sin \varphi + a_0 \alpha_3) \dot{\varphi}] \lambda(t) + a'_0 \mu k \dot{\varphi} - a'_0 a_0 \mu^2 \dot{\varphi}^2 + a'_0 \mu s_3 - a_0 \mu (s_2 \cos \varphi + s_1 \sin \varphi) = 0. \quad (16)$$

Уравнения (15), (16) служат для определения функций $\varphi(t)$, $\lambda(t)$. Если эти функции будут найдены, то из формулы (14) можно найти $\dot{\psi}(t)$, и установить решение (5), (6).

Случай $\alpha_3 = 1$, $\alpha_1 = 0$, $a_0 = 0$. Из уравнения (16) определим $\lambda(t)$:

$$\lambda(t) = -\mu k^{-1} (s_3 + k \dot{\varphi}(t)). \quad (17)$$

Подставим выражение (17) в уравнение (15) и потребуем, чтобы полученное равенство было тождеством для любых значений φ . Тогда приходим к условиям $s_2 = s_1 = 0$, то есть вектор $\mathbf{s}$ коллинеарен вектору $\mathbf{a}$. При условиях $\alpha_3 = 1$, $\alpha_1 = 0$, $a_0 = 0$ из формулы (14) следует, что $\dot{\psi} = k / \mu = \text{const}$. Таким образом, в силу данного условия из формулы (4) следует, что прецессия сферического гиростата является полурегулярной прецессией первого типа [1]. При этом функция $\varphi(t)$ – произвольная дифференцируемая функция времени. Зависимость $\lambda(t)$ определена формулой (17). То есть она зависит от скорости собственно-го вращения гиростата.

Полученный класс движений представляет большой интерес для приложений в силу свойства, что гиростат вращается вокруг собственной, горизонтальной в неподвижном пространстве, оси с произвольной собственной скоростью вращения.

Случай $\alpha_3 = 1, \alpha_1 = 0, a_0 \neq 0$. Положим в уравнениях (15),(16) $\alpha_3 = 1, \alpha_1 = 0$. Тогда

$$a'_0 \dot{\lambda}(t) + a'_0 \mu \ddot{\varphi} + (s_2 \sin \varphi - s_1 \cos \varphi) = 0, \quad (18)$$

$$a'_0 a_0 \lambda^2(t) + a'_0 (2a_0 \mu \dot{\varphi} - k) \lambda(t) - a'_0 \mu k \dot{\varphi} + a'_0 a_0 \mu^2 \dot{\varphi}^2 - a'_0 \mu s_3 + a_0 \mu (s_2 \cos \varphi + s_1 \sin \varphi) = 0. \quad (19)$$

Продифференцируем левую часть уравнения (19) и подставим в полученное уравнение значение $\dot{\lambda}(t)$, найденное из (18)

$$(s_1 \cos \varphi - s_2 \sin \varphi)(2a_0 \lambda(t) + 3a_0 \mu \dot{\varphi} - k) = 0. \quad (20)$$

Если полагать $s_2 = s_1 = 0$, то из уравнения (18) вытекает

$$\lambda(t) = -\mu \dot{\varphi}(t) + \kappa_0, \quad (21)$$

где κ_0 – произвольная постоянная. В рассматриваемом случае уравнение (19) становится тождеством. Из (14) следует, что $\dot{\psi} = (k - a_0 \kappa_0) / \mu$. То есть имеем аналог случая $\alpha_1 = 0, a_0 = 0$. Но в отличие от него в данном варианте ось собственного вращения не ортогональна вектору вертикали. Хотя скорость собственного вращения гиростата может быть произвольной.

Положим, что $s_1^2 + s_2^2 \neq 0$. Тогда из уравнения (20) следует следующее значение $\lambda(t)$

$$\lambda(t) = 0,5 a_0^{-1} (k - 3a_0 \mu \dot{\varphi}(t)). \quad (22)$$

Подставив $\lambda(t)$ из (22) в уравнение (18), получим уравнение на функцию $\varphi(t)$. Общее решение его таково

$$\dot{\varphi}^2 = F(\varphi), \quad F(\varphi) = -4(a'_0 \mu)^{-1} (s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi) + c, \quad (23)$$

где c – произвольная постоянная. То есть из (23) следует, что функцию $\varphi(t)$ можно получить обращением интеграла

$$\int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{F(\varphi)}} = t - t_0. \quad (24)$$

В силу (23),(24) $\varphi(t)$ – эллиптическая функция времени.

Значение скорости прецессии найдем, подставив $\lambda(t)$ из (22) в правую часть формулы (14)

$$\dot{\psi}(t) = (2\mu)^{-1} (2k - a_0 \mu \dot{\varphi}(t)). \quad (25)$$

Отметим основные свойства полученного решения уравнений (18),(19). Если учесть предположение $a_0 \neq 0$, то первое свойство решения состоит в том, что ось собственного вращения гиростата не может занимать горизонтальное положение. Второе свойство вытекает из условия $s_1^2 + s_2^2 \neq 0$ и характеризует неколлинеарность векторов $\mathbf{a}$ и $\mathbf{s}$. Третье свойство относится к типу прецессии (4) – в силу формул (23),(25) гири стат совершает прецессию общего вида. При этом в силу (25) скорости прецессии и собственного вращения гиростата связаны линейной зависимостью.

Случай $\alpha_1 = 1, \alpha_3 = 0, a_0 = 0$. Уравнения (15),(16) при этих условиях принимают вид

$$\cos \varphi \sin \varphi \cdot \lambda^2(t) - k \cos \varphi \cdot \lambda(t) + \mu^2 \ddot{\varphi}(t) + \mu (s_2 \sin \varphi - s_1 \cos \varphi) = 0, \quad (26)$$

$$\cos \varphi \cdot \dot{\lambda}(t) - 2\dot{\varphi}(t) \sin \varphi \cdot \lambda(t) + k \dot{\varphi}(t) + s_3 = 0. \quad (27)$$

Структура уравнения (27) позволяет рассмотреть частный, но весьма интересный случай, который определяется условием $s_3 = 0$. Переходя в уравнении (27) к дифференцированию по φ , получим

$$\lambda'(\varphi) \cos \varphi - 2\lambda(\varphi) \sin \varphi + k = 0. \quad (28)$$

Общее решение уравнения (28) таково

$$\lambda(\varphi) = (c_0 - k \sin \varphi) / \cos^2 \varphi, \quad (29)$$

где c_0 – произвольная постоянная.

Выражение (29) позволяет интегрирование уравнения (26) свести к квадратурам, то есть к обращению интеграла

$$\int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{\cos \varphi \cdot d\varphi}{\sqrt{2\mu \cos^2 \varphi (c_0^{(0)} + s_1 \sin \varphi + s_2 \cos \varphi) - 2c_0 k \sin \varphi - (c_0^2 + k^2)}} = \frac{1}{\mu^2} (t - t_0), \quad (30)$$

где $c^{(0)}$ – произвольная постоянная. Из формулы (30) вытекает, что значения $\varphi = \pi / 2 + \pi n$ ($n \in N$) не входят в область изменения функции $\varphi(t)$. Поэтому значение $\lambda(\varphi)$ из (29) принимает конечные значения.

В частном случае ($s_2 = 0$) для исследования интеграла (30) можно ввести новую переменную $y = \sin \varphi$. Тогда из формулы (30) получим

$$\int_{y_0}^y \frac{dy}{\sqrt{g(y)}} = \frac{1}{\mu^2}(t - t_0), \quad (31)$$

где

$$g(y) = -2\mu s_1 y^3 - 2\mu c^{(0)} y^2 + 2(c_0 k + \mu s_1) y + 2\mu c^{(0)} - c_0^2 - k^2.$$

Действительности интеграла (31) можно добиться, например, потребовав выполнения неравенства

$$2\mu c^{(0)} - c_0^2 - k^2 > 0.$$

Скорость прецессии найдем, подставив выражение (29) в формулу (14)

$$\dot{\psi}(t) = (k - c_0 \sin \varphi(t)) / \cos^2 \varphi(t). \quad (32)$$

Отметим основные свойства полученного решения при $s_2 = 0$. Первое свойство заключается в том, что ось собственного вращения ортогональна вектору вертикали ($a_0 = 0$). Второе свойство дают условия ортогональности вектора гиросtatического момента и вектора $\bar{s}$ к оси собственного вращения ($\mathbf{a} \cdot \mathbf{a} = 0$, $\mathbf{s} \cdot \mathbf{a} = 0$). Третье свойство определяется видом соотношений $\dot{\varphi}(t), \dot{\psi}(t)$. При этом $\dot{\varphi}(t)$ можно найти из формулы (30), а $\dot{\psi}(t)$ выражается формулой (32). То есть третье свойство решения характеризуется прецессией (4) общего вида. В силу соотношений (30)–(32) решение (5), (6) уравнений (1) выражается эллиптическими функциями времени.

О редукции системы (15), (16). Если в системе (15), (16) задавать функцию $\varphi(t)$, то её исследование сводится к изучению решений двух уравнений класса Рикатти. Укажем другой способ рассмотрения решений уравнений (15), (16). Исключим из этих уравнений $\dot{\lambda}(t)$. Тогда получим уравнение

$$g_1(\varphi)g_2(\varphi)\lambda^2(t) + (2a'_0\mu g_1(\varphi)h_1(\varphi)\dot{\varphi} - kg_2(\varphi))\lambda(t) + a'_0a_0\mu^2 h_1(\varphi)\dot{\varphi}^2 - a'_0\mu kh_1(\varphi)\dot{\varphi} + a'_0\alpha_1\mu^2 \cos \varphi \cdot \ddot{\varphi} + h_2(\varphi) = 0, \quad (33)$$

где

$$g_1(\varphi) = a'_0\alpha_1 \sin \varphi + a_0\alpha_3, \quad g_2(\varphi) = \alpha_1^2 \cos^2 \varphi + (a'_0\alpha_3 - a_0\alpha_1 \sin \varphi)^2, \quad h_1(\varphi) = a'_0\alpha_3 - a_0\alpha_1 \sin \varphi, \\ h_2(\varphi) = \frac{1}{2}a_0'^2\alpha_1 s_2 \sin 2\varphi + a_0a'_0\alpha_3 s_2 \cos \varphi + a_0a'_0(s_1\alpha_3 + s_3\alpha_1)\sin \varphi - (s_1\alpha_1 + a'_0s_3\alpha_3).$$

Из уравнения (33) определим

$$\lambda(t) = \frac{1}{2g_1(\varphi)g_2(\varphi)} [kg_2(\varphi) - 2a'_0\mu g_1(\varphi)h_1(\varphi)\dot{\varphi} + \sqrt{\Delta(\varphi, \dot{\varphi}, \ddot{\varphi})}]. \quad (34)$$

Здесь

$$\Delta(\varphi, \dot{\varphi}, \ddot{\varphi}) = 4a_0'^2\mu^2\alpha_1 g_1(\varphi)h_1(\varphi)f_1(\varphi)\dot{\varphi}^2 - 4a_0'\mu^2\alpha_1 g_1(\varphi)g_2(\varphi)\ddot{\varphi} \cos \varphi + \\ + g_2(\varphi)(k^2 g_2(\varphi) - 4g_1(\varphi)h_2(\varphi)), \\ f_1(\varphi) = a'_0\alpha_3 \sin \varphi - a_0\alpha_1.$$

Подстановка выражения (34) в уравнение (15) приводит к одному уравнению третьего порядка иррациональной структуры на функцию $\varphi(t)$. В силу его сложности здесь выписывать его не целесообразно.

Уравнения на функции $\varphi(t), \psi(t)$. В статье [1] при изучении прецессий в случае постоянного гиросtatического момента показана эффективность использования уравнений на функции $\varphi(t), \psi(t)$. Это связано с тем, что их применение удобно в исследовании конкретных классов прецессий (например, прецессий классов Докшевича, Брессана-Гесса и прецессионно-изоколических движений [1]). Выпишем аналоги этих уравнений в случае переменного гиросtatического момента. Для этой цели из уравнения (14) определим

$$\lambda(t) = \frac{1}{a'_0\alpha_1 \sin \varphi + a_0\alpha_3} [k - \mu(a_0\dot{\varphi} + \dot{\psi})] \quad (35)$$

и подставим выражение (35) в уравнения (11),(13)

$$\begin{aligned} & \mu g_1(\varphi)(\alpha_1 \ddot{\varphi} \sin \varphi - h_1(\varphi) \ddot{\psi}) + \alpha_1 \mu [\alpha_3(1 + a_0^2) + \\ & + a_0' a_0 \alpha_1 \sin \varphi] \dot{\varphi} \dot{\psi} \cos \varphi + \alpha_1 \alpha_3 (\mu a_0 \dot{\varphi} - k) \dot{\varphi} \cos \varphi + \\ & + \alpha_1 g_1(\varphi)(\mu \dot{\psi} - k) \dot{\psi} \cos \varphi + g_2^2(\varphi)(s_2 \sin \varphi - s_1 \cos \varphi) = 0, \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} & \alpha_1 \mu g_1(\varphi)(\ddot{\psi} + a_0 \ddot{\varphi}) \cos \varphi - \alpha_1 \mu [a_0' \alpha_1(1 + \sin^2 \varphi) + \\ & + 2a_0 \alpha_3 \sin \varphi] \dot{\varphi} \dot{\psi} - \alpha_1 e_1(\varphi)(a_0 \mu \dot{\varphi} - k) \dot{\varphi} + g_1(\varphi) h_1(\varphi)(\mu \dot{\psi} - k) \dot{\psi} - \\ & - g_1^2(\varphi)(a_0' s_3 - a_0 s_1 \sin \varphi - a_0 s_2 \cos \varphi) = 0, \end{aligned} \quad (37)$$

где $e_1(\varphi) = a_0' \alpha_1 + a_0 \alpha_3 \sin \varphi$.

Уравнения (36),(37) целесообразно использовать при исследовании регулярных и полурегулярных прецессий. Например, можно показать, что сферический гиростат не может совершать регулярных прецессий.

Выводы. Таким образом, в статье изучены условия существования прецессий для тяжелого сферического гиростата в случае переменного гиростатического момента. В предположении, что $\lambda = \lambda(t)$ получены новые решения уравнений Эйлера-Пуассона, которые могут быть охарактеризованы полурегулярной прецессией первого типа и прецессией общего вида.

РЕЗЮМЕ

У роботі розглянуті умови існування прецесійних рухів важкого сферичного гіростата у випадку, коли величина гіростатичного моменту залежить від часу. Отримані нові розв'язки рівнянь рухів твердого тіла, що описують напіврегулярну прецесію першого типу та прецесію загального виду відносно вертикалі.

Ключові слова: гіростат, гіростатичний момент, напіврегулярні прецесії, прецесії загального виду.

SUMMARY

The existence terms of heavy spherical gyrostat precession motions in the case when gyrostatic moment size depends on time were considered. The new decisions of solid motions equalizations were discovered. They describe the first type semiregular precession and general view precession in relation to a vertical line.

Keywords: grostat, gyrostatic moment, semiregular precessions, precessions of general view.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горр Г. В. Прецессионные движения в динамике твердого тела и динамике систем связанных твердых тел / Г. В. Горр // Прикл. математика и механика. – 2003. – Т. 67. – Вып. 4. – С. 573-587.
2. Liouville J. Dèveloppements sur un chapitre de la Mécanique de Poisson / J. Liouville // J. math. pures et appl. – 1858. – Vol. 3. – P. 1-25.
3. Жуковский Н. Е. О движении твердого тела, имеющего полости, наполненные однородной капельной жидкостью/ Н.Е.Жуковский // Собр. соч. – М.-Л.: ОГИЗ, 1949. – Т. 2. – С. 152-309.
4. Харламов П. В. Об уравнениях движения системы твердых тел / П. В. Харламов // Механика твердого тела. – 1972. – Вып. 4. – С. 52-73.
5. Мазнев А. В. Прецессионные движения гиростата с переменным гиростатическим моментом под действием потенциальных и гироскопических сил / А. В. Мазнев // Механика твердого тела. – 2010. – Вып. 40. – С. 91-104.
6. Дружинин Э. И. О перманентных вращениях уравновешенного неавтономного гиростата / Э. И. Дружинин // Прикл. математика и механика. – 1999. – Т.63. – Вып. 5. – С. 825-826.
7. Волкова О. С. Равномерные вращения вокруг наклонной оси твердого тела, несущего маховик / О.С. Волкова // Механика твердого тела. – 2008. – Вып. 38. – С. 80-86.
8. Ковалева Л. М. Равномерные вращения вокруг наклонной оси твердого тела с одним маховиком / Л. М. Ковалева, Е. В. Позднякович // Механика твердого тела. – 2000. – Вып. 30. – С. 100-105.
9. Волкова О. С. Маятниковые вращения тяжелого гиростата с переменным гиростатическим моментом / О. С. Волкова, И. Н. Гашененко // Механика твердого тела. – 2009. – Вып. 39. – С. 42-49.
10. Горр Г. В. Новые решения обобщенной задачи динамики твердого тела с неподвижной точкой / Г. В. Горр, Е. В. Верховод, А. В. Мазнев // Докл. АН Украины. Сер. А. Физ.-мат. и техн. науки. – 1992. – № 5. – С. 50-54.
11. Мазнев А. В. О полурегулярной прецессии второго типа в обобщенной задаче динамики твердого тела / А. В. Мазнев // Механика твердого тела. – 1993. – Вып. 25. – С. 26-30.

Поступила в редакцию 31.01.2011 г.

УДК 539.3

УПРУГОЕ РАВНОВЕСИЕ ТРЕХСЛОЙНОЙ ПЛАСТИНЫ С ПОКРЫТЫМИ ДИАФРАГМОЙ ПЛОСКИМИ ГРАНЯМИ

Е. В. Алтухов, М. В. Фоменко

Рассмотрена трехмерная задача теории упругости о равновесии трехслойной изотропной пластины симметричного строения. Торцы пластины покрыты диафрагмой, а на границе раздела слоев выполняются условия идеального контакта. Получены однородные решения уравнений равновесия в перемещениях в виде суммы гармонического, вихревого и потенциального состояний. Выполнены аналитические и численные исследования трансцендентных уравнений для нахождения собственных значений.

Ключевые слова: упругое равновесие, трехслойная пластина, идеальный контакт, диафрагма, метод однородных решений, трансцендентные уравнения, собственные функции, собственные значения.

Введение. Анализ развития теорий поперечно-неоднородных упругих пластин, подходов и методов решения конкретных задач отражен в обзорных статьях [1 – 7]. В частности, отмечается актуальность развития известных и создание новых аналитических методов исследования напряженно-деформированного состояния слоистых конструкций на основе уравнений трехмерной теории упругости. Трехслойные пластины занимают особое место среди многослойных тел. Для рассматриваемого класса задач важную роль сыграли однородные решения [8 – 15], предложенные в работе [16]. Симметричная деформация в трехслойной пластине с полостью в случае свободных от усилий плоских граней и идеального контакта слоев исследовалась с использованием однородных решений в работах [12, 15], а кососимметричная – в работах [10 – 12]. В работе [9] построены однородные решения для трехслойной пластины с жестко защемленными плоскими гранями.

В данной работе получены однородные решения уравнений упругого равновесия трехслойной пластины (задачи растяжения-сжатия и изгиба), плоские грани которой покрыты диафрагмой.

Постановка задачи. Рассмотрим трехслойную пластину симметричного строения относительно ее срединной плоскости. Внешние одинаковые и внутренний слой пластины находятся в условиях идеального контакта и являются изотропными. Торцы пластины покрыты диафрагмой, а деформация вызвана внешними усилиями, приложенными к боковой поверхности.

Отнесем пластину к размерным прямоугольным координатам $\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3$, причем срединная плоскость пластины совпадает с координатной плоскостью $O\tilde{x}_1\tilde{x}_2$. Тогда $|\tilde{x}_3| \leq (h_1 + h_2)$, где h_1 – толщина внешних одинаковых слоев, $2h_2$ – толщина внутреннего слоя. Величины, относящиеся к внешним слоям, будем обозначать индексом (1), к внутреннему – индексом (2). Упругие характеристики материалов слоев обозначим через $\tilde{G}_m, \nu_m$ ($m=1, 2$), где $\tilde{G}_m$ – модуль сдвига, а ν_m – коэффициент Пуассона, m – номер слоя. Введем безразмерные величины

$$\begin{aligned} x_1 &= \tilde{x}_1/R, \quad x_2 = \tilde{x}_2/R, \quad x_3 = \tilde{x}_3/h = \tilde{x}_3/(\lambda R), \\ \lambda &= h/R, \quad h = h_1 + h_2, \quad \lambda_1 = h_1/h, \quad \lambda_2 = h_2/h, \\ u_{i(m)} &= \tilde{u}_{i(m)}/R, \quad \sigma_{ij(m)} = \tilde{\sigma}_{ij(m)}/(2\tilde{G}_2), \quad i, j = \overline{1, 3}, \quad m = 1, 2; \\ G_m &= \tilde{G}_m/\tilde{G}_2, \quad G_1 = G. \end{aligned}$$

Построение однородных решений задачи об упругом равновесии рассматриваемой трехслойной пластины сводится к интегрированию известных уравнений равновесия для каждого слоя

$$\begin{aligned} \lambda^{-2} \partial_3^2 u_{j(m)} + D^2 u_{j(m)} + \nu_{0(m)} \partial_j \theta_m &= 0 \quad (j=1, 2), \\ \lambda^{-2} \partial_3^2 u_{3(m)} + D^2 u_{3(m)} + \lambda^{-1} \nu_{0(m)} \partial_3 \theta_m &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

с учетом граничных условий

$$\begin{aligned} u_{j(1)}(x_1, x_2, 1) &= 0, \quad \sigma_{33(1)}(x_1, x_2, 1) = 0 \quad (j=1, 2), \\ u_{i(1)}(x_1, x_2, \lambda_2) &= u_{i(2)}(x_1, x_2, \lambda_2), \quad \sigma_{i3(1)}(x_1, x_2, \lambda_2) = \sigma_{i3(2)}(x_1, x_2, \lambda_2) \quad (i=\overline{1, 3}), \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\theta_m = \partial_1 u_{1(m)} + \partial_2 u_{2(m)} + \lambda^{-1} \partial_3 u_{3(m)}, \quad \partial_i = \partial / \partial x_i, \quad D^2 = \partial_1^2 + \partial_2^2, \quad \nu_{0(m)} = 1 / (1 - 2\nu_m).$$

Построение однородных решений задачи. Однородные решения задачи (1), (2) для симметричной «+» и кососимметричной «-» деформаций можно представить в виде суммы гармонического, вихревого и потенциального состояний

$$u_{i(m)}^{\pm}(x_1, x_2, x_3) = u_{i(m)\Gamma}^{\pm}(x_1, x_2, x_3) + u_{i(m)B}^{\pm}(x_1, x_2, x_3) + u_{i(m)\Pi}^{\pm}(x_1, x_2, x_3) \quad (i=\overline{1,3}; m=\overline{1,2}).$$

Гармоническое решение имеет вид

$$\begin{aligned} u_{i(m)\Gamma}^{\pm}(x_1, x_2, x_3) &\equiv 0; \\ u_{1(1)\Gamma}^{-}(x_1, x_2, x_3) &= \partial_1 (a_0 F + (a_1 + e_1) x_3 F), \quad u_{2(1)\Gamma}^{-}(x_1, x_2, x_3) = \partial_2 (a_0 F + (a_1 + e_1) x_3 F), \\ u_{3(1)\Gamma}^{-}(x_1, x_2, x_3) &= F, \\ u_{1(2)\Gamma}^{-}(x_1, x_2, x_3) &= \partial_1 (e_1 x_3 F), \quad u_{2(2)\Gamma}^{-}(x_1, x_2, x_3) = \partial_2 (e_1 x_3 F), \quad u_{3(2)\Gamma}^{-}(x_1, x_2, x_3) = F, \end{aligned}$$

где

$$a_0 = \frac{\lambda_2 \lambda (G-1)}{\lambda_1 + \lambda_2 G}, \quad a_1 = -\frac{\lambda (G-1)}{\lambda_1 + \lambda_2 G}, \quad e_1 = \frac{\lambda_1 \lambda (G-1)}{\lambda_1 + \lambda_2 G}.$$

При этом $F(x_1, x_2)$ – гармоническая функция

$$D^2 F(x_1, x_2) = 0.$$

Перемещения вихревого состояния имеют вид [11, 17]

$$\begin{aligned} u_{1(m)B}^{\pm}(x_1, x_2, x_3) &= \sum_{k=1}^{\infty} p_{(m)k}^{\pm}(x_3) \partial_2 B_k(x_1, x_2), \\ u_{2(m)B}^{\pm}(x_1, x_2, x_3) &= -\sum_{k=1}^{\infty} p_{(m)k}^{\pm}(x_3) \partial_1 B_k(x_1, x_2), \quad u_{3(m)B}^{\pm} = 0. \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned} p_{(1)k}^{+}(x_3) &= \cos \delta_k^{+} \lambda_2 \cos \delta_k^{+} (x_3 - \lambda_2) - \frac{1}{G} \sin \delta_k^{+} \lambda_2 \sin \delta_k^{+} (x_3 - \lambda_2), \quad p_{(2)k}^{+}(x_3) = \cos \delta_k^{+} x_3, \\ p_{(1)k}^{-}(x_3) &= \frac{1}{\delta_k^{-}} \left(\sin \delta_k^{-} \lambda_2 \cos \delta_k^{-} (x_3 - \lambda_2) + \frac{1}{G} \cos \delta_k^{-} \lambda_2 \sin \delta_k^{-} (x_3 - \lambda_2) \right), \quad p_{(2)k}^{-}(x_3) = \frac{1}{\delta_k^{-}} \sin \delta_k^{-} x_3; \\ D^2 B_k(x_1, x_2) - \left(\delta_k^{\pm} / \lambda \right)^2 B_k(x_1, x_2) &= 0, \end{aligned}$$

а счетные множества собственных значений δ_k^{+} , δ_k^{-} , соответственно для симметричной и антисимметричной задач, определяются из трансцендентных уравнений

$$\begin{aligned} G \cos \delta_k^{+} \lambda_1 \cos \delta_k^{+} \lambda_2 - \sin \delta_k^{+} \lambda_1 \sin \delta_k^{+} \lambda_2 &= 0; \\ G \cos \delta_k^{-} \lambda_1 \sin \delta_k^{-} \lambda_2 + \sin \delta_k^{-} \lambda_1 \cos \delta_k^{-} \lambda_2 &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнения (3) имеют только вещественные корни. Поэтому вихревое состояние представляет собой решение типа погранслоя, проникание которого внутрь области определяется первым положительным корнем $\delta_1^{\pm}$. Для однородной пластины ($G=1$) из уравнений (3) имеем

$$\cos \delta^{+} = 0, \quad \sin \delta^{-} = 0.$$

Для симметричной деформации при $G > 1$ ($\lambda_1 = \lambda_2 = 0,5$), то есть при более мягком среднем слое, величина $\delta_1^{+} > \pi/2$. Когда $G \rightarrow \infty$ величина δ_1^{+} стремится к π . В результате, в трехслойной

пластине с мягким средним слоем вихревое решение проникает внутрь области слабее, чем в однородной пластине, и характер проникания тем слабее, чем мягче внутренний слой. Если $G < 1$, то $\delta_1^+ < \pi/2$ и при $G \rightarrow 0$ величина δ_1^+ стремится к нулю. Таким образом, в случае жесткого заполнителя вихревое решение трехслойной пластины проникает внутрь области сильнее, чем в однородной, и характер проникания тем сильнее, чем жестче внутренний слой.

Для кососимметричной деформации уравнение (3) при $\lambda_1 = \lambda_2 = 0,5$ принимает вид

$$(G+1)\sin\delta^- = 0.$$

Корни данного уравнения не зависят от параметра G . Поэтому характер проникания погранслоя внутрь области в трехслойной пластине ($G \neq 1$) с одинаковыми относительными толщинами слоев такой же, как и в однородной ($G = 1$).

Потенциальное решение будем искать в следующей форме

$$\begin{aligned} u_{j(m)\Pi}(x_1, x_2, x_3) &= n_{(m)}(x_3) \partial_j C(x_1, x_2) \quad (j=1, 2), \\ u_{3(i)\Pi}(x_1, x_2, x_3) &= q_{(m)}(x_3) C(x_1, x_2). \end{aligned} \quad (4)$$

Из соотношений (1), (2), (4) следует, что функция $C(x_1, x_2)$ удовлетворяет метагармоническому уравнению

$$D^2 C(x_1, x_2) - (\gamma/\lambda)^2 C(x_1, x_2) = 0,$$

а для неизвестных функций $n_{(m)}(x_3)$, $q_{(m)}(x_3)$ получаем спектральную задачу на собственные значения

$$\begin{aligned} n_{(m)}'' + \gamma^2 (1 + \nu_{0(m)}) n_{(m)} + \lambda \nu_{0(m)} q_{(m)}' &= 0, \\ q_{(m)}'' + \frac{\gamma^2}{1 + \nu_{0(m)}} q_{(m)} + \frac{\gamma^2 \nu_{0(m)}}{\lambda (1 + \nu_{0(m)})} n_{(m)}' &= 0; \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} n_{(1)}(1) &= 0, \quad \lambda^{-1} \gamma^2 (\nu_{0(1)} - 1) n_{(1)}(1) + (\nu_{0(1)} + 1) q_{(1)}'(1) = 0, \quad n_{(1)}(\lambda_2) = n_{(2)}(\lambda_2), \\ q_{(1)}(\lambda_2) &= q_{(2)}(\lambda_2), \quad G [q_{(1)}(\lambda_2) + \lambda^{-1} n_{(1)}'(\lambda_2)] = q_{(2)}(\lambda_2) + \lambda^{-1} n_{(2)}'(\lambda_2), \\ G [\lambda^{-1} \gamma^2 (\nu_{0(1)} - 1) n_{(1)}(\lambda_2) + (\nu_{0(1)} + 1) q_{(1)}'(\lambda_2)] &= \\ &= \lambda^{-1} \gamma^2 (\nu_{0(2)} - 1) n_{(2)}(\lambda_2) + (\nu_{0(2)} + 1) q_{(2)}'(\lambda_2), \end{aligned} \quad (6)$$

где γ – параметр разделения переменных.

Общим решением системы (5) для задач растяжения-сжатия и изгиба являются функции

$$\begin{aligned} n_1^\pm(x_3) &= H_1^\pm \cos \gamma^\pm (x_3 - \lambda_2) + H_2^\pm \sin \gamma^\pm (x_3 - \lambda_2) + H_3^\pm (x_3 - \lambda_2) \cos \gamma^\pm (x_3 - \lambda_2) + \\ &+ H_4^\pm (x_3 - \lambda_2) \sin \gamma^\pm (x_3 - \lambda_2), \\ q_1^\pm(x_3) &= Q_1^\pm \sin \gamma^\pm (x_3 - \lambda_2) + Q_2^\pm \cos \gamma^\pm (x_3 - \lambda_2) + \\ &+ Q_3^\pm ((x_3 - \lambda_2) \sin \gamma^\pm (x_3 - \lambda_2) + k_{3(1)}^\pm \cos \gamma^\pm (x_3 - \lambda_2)) + \\ &+ Q_4^\pm ((x_3 - \lambda_2) \cos \gamma^\pm (x_3 - \lambda_2) - k_{3(1)}^\pm \sin \gamma^\pm (x_3 - \lambda_2)), \end{aligned} \quad (7)$$

$$n_2^+(x_3) = H_5^+ \cos \gamma^+ x_3 + H_6^+ x_3 \sin \gamma^+ x_3, \quad q_2^+(x_3) = Q_5^+ \sin \gamma^+ x_3 + Q_6^+ (x_3 \cos \gamma^+ x_3 - k_{3(2)}^+ \sin \gamma^+ x_3),$$

$$n_2^-(x_3) = H_5^- \sin \gamma^- x_3 + H_6^- x_3 \cos \gamma^- x_3, \quad q_2^-(x_3) = Q_5^- \cos \gamma^- x_3 + Q_6^- (x_3 \sin \gamma^- x_3 + k_{3(2)}^- \cos \gamma^- x_3).$$

Здесь

$$k_{3(m)}^{\pm} = (3 - 4\nu_m) / \gamma^{\pm};$$

$$Q_i^{\pm} = \lambda^{-1} a_i^{\pm} H_i^{\pm}, \quad a_i^{\pm} = (-1)^i \gamma^{\pm} \quad (i = \overline{1, 4}), \quad a_5^{\pm} = \mp \gamma^{\pm}, \quad a_6^{\pm} = \pm \gamma^{\pm}. \quad (8)$$

Постоянные $H_i^{\pm} \quad (i = \overline{1, 6})$ находятся из однородных систем линейных алгебраических уравнений, получаемых с использованием соотношений (6) – (8), для каждого из типов задач

$$\begin{aligned} H_1^{\pm} \cos \gamma^{\pm} \lambda_1 + H_2^{\pm} \sin \gamma^{\pm} \lambda_1 + H_3^{\pm} \lambda_1 \cos \gamma^{\pm} \lambda_1 + H_4^{\pm} \lambda_1 \sin \gamma^{\pm} \lambda_1 &= 0, \\ H_1^{\pm} \cos \gamma^{\pm} \lambda_1 + H_2^{\pm} \sin \gamma^{\pm} \lambda_1 + H_3^{\pm} (\lambda_1 \cos \gamma^{\pm} \lambda_1 - k_{2(1)}^{\pm} \sin \gamma^{\pm} \lambda_1) + \\ &+ H_4^{\pm} (\lambda_1 \sin \gamma^{\pm} \lambda_1 + k_{2(1)}^{\pm} \cos \gamma^{\pm} \lambda_1) = 0, \\ H_1^{\pm} - H_5^{\pm} \frac{\cos}{\sin} \gamma^{\pm} \lambda_2 - H_6^{\pm} \lambda_2 \frac{\sin}{\cos} \gamma^{\pm} \lambda_2 &= 0, \\ -H_2^{\pm} + H_3^{\pm} k_{3(1)}^{\pm} + H_5^{\pm} \frac{-\sin}{\cos} \gamma^{\pm} \lambda_2 \pm H_6^{\pm} \left(\lambda_2 \frac{\cos}{\sin} \gamma^{\pm} \lambda_2 \mp k_{3(2)}^{\pm} \frac{\sin}{\cos} \gamma^{\pm} \lambda_2 \right) &= 0, \\ -H_2^{\pm} G + H_3^{\pm} G k_{1(1)}^{\pm} \mp H_5^{\pm} \frac{\sin}{\cos} \gamma^{\pm} \lambda_2 \pm H_6^{\pm} \left(\lambda_2 \frac{\cos}{\sin} \gamma^{\pm} \lambda_2 \mp k_{1(2)}^{\pm} \frac{\sin}{\cos} \gamma^{\pm} \lambda_2 \right) &= 0, \\ H_1^{\pm} G + H_4^{\pm} G k_{2(1)}^{\pm} - H_5^{\pm} \frac{\cos}{\sin} \gamma^{\pm} \lambda_2 - H_6^{\pm} \left(\lambda_2 \frac{\sin}{\cos} \gamma^{\pm} \lambda_2 \pm k_{2(2)}^{\pm} \frac{\cos}{\sin} \gamma^{\pm} \lambda_2 \right) &= 0, \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$k_{1(m)}^{\pm} = (1 - 2\nu_m) / \gamma^{\pm}, \quad k_{2(m)}^{\pm} = 2(1 - \nu_m) / \gamma^{\pm}.$$

В результате значения коэффициентов $H_i^{\pm}$ получаются такими

$$\begin{aligned} H_1^{\pm} &= -2G \left[(1 - \nu_1) (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_1 - 1) ((1 - 2\nu_2) \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \mp 2\gamma^{\pm} \lambda_2) + \right. \\ &\quad \left. + (1 - \nu_2) ((1 - 2\nu_1) \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_1 + 2\gamma^{\pm} \lambda_1) (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \pm 1) \right], \\ H_2^{\pm} &= -G \left(2(1 - \nu_1) \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_1 - 2\gamma^{\pm} \lambda_1 \right) ((1 - 2\nu_2) \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \mp 2\gamma^{\pm} \lambda_2) + \\ &\quad + 2G(1 - 2\nu_1)(1 - \nu_2) (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_1 + 1) (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \pm 1) + 2\gamma^{\pm} \lambda_1 (\sin 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \pm 2\gamma^{\pm} \lambda_2), \\ H_3^{\pm} &= -\gamma^{\pm} \left[G \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_1 ((1 - 2\nu_2) \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \mp 2\gamma^{\pm} \lambda_2) + \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_1 (\sin 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \pm 2\gamma^{\pm} \lambda_2) - \right. \\ &\quad \left. - 2G(1 - \nu_2) (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_1 + 1) (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \pm 1) \right], \\ H_4^{\pm} &= \gamma^{\pm} \left[G (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_1 - 1) ((1 - 2\nu_2) \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \mp 2\gamma^{\pm} \lambda_2) + \right. \\ &\quad \left. + 2G(1 - \nu_2) \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_1 (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \pm 1) + (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_1 - 1) (\sin 2\gamma^{\pm} \lambda_2 \pm 2\gamma^{\pm} \lambda_2) \right], \\ H_5^{\pm} &= -2G^2 (\sin 2\gamma^{\pm} \lambda_1 - 2\gamma^{\pm} \lambda_1) \gamma^{\pm} \lambda_2 \frac{\sin}{\cos} \gamma^{\pm} \lambda_2 \pm \\ &\quad \pm 4G(1 - \nu_1) (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_1 - 1) \left(\gamma^{\pm} \lambda_2 \frac{\cos}{\sin} \gamma^{\pm} \lambda_2 \mp (1 - 2\nu_2) \frac{\sin}{\cos} \gamma^{\pm} \lambda_2 \right) - \\ &\quad - 2G ((1 - 2\nu_1) \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_1 + 2\gamma^{\pm} \lambda_1) \left(\gamma^{\pm} \lambda_2 \frac{\sin}{\cos} \gamma^{\pm} \lambda_2 \pm 2(1 - \nu_2) \frac{\cos}{\sin} \gamma^{\pm} \lambda_2 \right), \\ H_6^{\pm} &= 2\gamma^{\pm} \left[G^2 (\sin 2\gamma^{\pm} \lambda_1 - 2\gamma^{\pm} \lambda_1) \frac{\cos}{\sin} \gamma^{\pm} \lambda_2 \pm 2G(1 - \nu_1) (\cos 2\gamma^{\pm} \lambda_1 - 1) \frac{\sin}{\cos} \gamma^{\pm} \lambda_2 + \right. \\ &\quad \left. + G ((1 - 2\nu_1) \sin 2\gamma^{\pm} \lambda_1 + 2\gamma^{\pm} \lambda_1) \frac{\cos}{\sin} \gamma^{\pm} \lambda_2 \right]. \end{aligned}$$

Из условия равенства нулю определителей систем (9) находим трансцендентные уравнение для определения собственных значений $\gamma^\pm$

$$\begin{aligned} F^\pm(\gamma) \equiv & G^2 \left(\sin 2\gamma^\pm \lambda_1 - 2\gamma^\pm \lambda_1 \right) \left((3 - 4\nu_2) \sin 2\gamma^\pm \lambda_2 \mp 2\gamma^\pm \lambda_2 \right) + \\ & + 2G \left[\left((1 - 2\nu_1) \sin 2\gamma^\pm \lambda_1 + 2\gamma^\pm \lambda_1 \right) \left((1 - 2\nu_2) \sin 2\gamma^\pm \lambda_2 \mp 2\gamma^\pm \lambda_2 \right) - \right. \\ & \left. - 4(1 - \nu_1)(1 - \nu_2) \left(\cos 2\gamma^\pm \lambda_1 \cos 2\gamma^\pm \lambda_2 \pm 1 \right) \right] + \\ & + \left((3 - 4\nu_1) \sin 2\gamma^\pm \lambda_1 + 2\gamma^\pm \lambda_1 \right) \left(\sin 2\gamma^\pm \lambda_2 \pm 2\gamma^\pm \lambda_2 \right) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Уравнения (10), как в случае свободных [11, 15] и жестко защемленных плоских граней [9], не имеют чисто мнимых корней. Все корни данных уравнений являются действительными и комплексными, расположенными симметрично в четырех квадрантах плоскости.

Рассмотрим некоторые частные случаи трансцендентных уравнений (10). Если $G \rightarrow 0$ (внешний слой – мягкий), тогда корни уравнений (10) асимптотически приближаются к множеству корней уравнений

$$F^\pm(\gamma) \equiv \left((3 - 4\nu_1) \sin 2\gamma^\pm \lambda_1 + 2\gamma^\pm \lambda_1 \right) \left(\sin 2\gamma^\pm \lambda_2 \pm 2\gamma^\pm \lambda_2 \right) = 0.$$

В результате каждый спектр собственных значений состоит из двух множеств. Первое множество соответствует равновесию однослойной пластины, один торец которой жестко защемлен, а второй – покрыт диафрагмой. Второе множество описывает упругое равновесие пластины при отсутствии напряжений на плоских гранях [16].

Когда $G \rightarrow \infty$ (внутренний слой – мягкий) множество собственных значений $\gamma^\pm$ трансформируется к совокупности корней, определяемых соотношениями

$$F^\pm(\gamma) \equiv \left(\sin 2\gamma^\pm \lambda_1 - 2\gamma^\pm \lambda_1 \right) \left((3 - 4\nu_2) \sin 2\gamma^\pm \lambda_2 \mp 2\gamma^\pm \lambda_2 \right) = 0.$$

В случае выполнения одного из трех условий $\lambda_1 = 0$ ($\lambda_2 = 1$); $\lambda_2 = 0$ ($\lambda_1 = 1$) или $G = 1$, $\nu_1 = \nu_2$ получаем известные [8] трансцендентные уравнения для однослойной пластины.

$$F^+(\gamma) \equiv \cos^2 \gamma^+ = 0, \quad F^-(\gamma) \equiv \sin^2 \gamma^- = 0.$$

При $G = 1$ и для произвольных значений параметров ν_1 , ν_2 , λ_1 , λ_2 уравнения (10) упрощаются

$$F^+(\gamma) \equiv \cos^2 \gamma^+ = 0, \quad F^-(\gamma) \equiv \sin^2 \gamma^- = 0.$$

Если $\lambda_1 = \lambda_2 = 1/2$, тогда из уравнений (10) следует

$$\begin{aligned} F^+(\gamma) \equiv & \left[G^{-1} \left((3 - 4\nu_1) \sin \gamma + \gamma \right) + \sin \gamma - \gamma \right] \left[G \left((3 - 4\nu_2) \sin \gamma - \gamma \right) + \sin \gamma + \gamma \right] - \\ & - 16(\nu_1 - 1)(\nu_2 - 1) = 0. \\ F^-(\gamma) \equiv & \left[G^{-1} \left((3 - 4\nu_1) \sin \gamma + \gamma \right) + \sin \gamma - \gamma \right] \left[G \left((3 - 4\nu_2) \sin \gamma + \gamma \right) + \sin \gamma - \gamma \right] = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, для кососимметричной деформации пластины имеем две независимые серии собственных значений. При этом первая серия не зависит от коэффициента Пуассона ν_1 внешних слоев, а вторая – от ν_2 .

Численные исследования трансцендентных уравнений. Для численного нахождения комплексных корней характеристических уравнений (10) используются принцип аргумента, итерационный метод Ньютона и контурное численное интегрирование.

В табл. 1 и 2 при различных относительных жесткостях G и для $\nu_1 = \nu_2 = 0,3$; $\lambda_1 = 0,1$ приведены значения первых пятнадцати корней $\gamma_p^\pm$ уравнений (10), расположенных в первом квадранте комплексной плоскости. Табл. 1 соответствует симметричной деформации пластины, а табл. 2 – кососимметричной.

Таблиця 1

p	$G=1,2$		$G=1,4$		$G=2$		$G=10$	
	$\text{Re}\gamma_p^+$	$\text{Im}\gamma_p^+$	$\text{Re}\gamma_p^+$	$\text{Im}\gamma_p^+$	$\text{Re}\gamma_p^+$	$\text{Im}\gamma_p^+$	$\text{Re}\gamma_p^+$	$\text{Im}\gamma_p^+$
1	1,5532505	0,2388003	1,5416660	0,3115742	1,5226557	0,4106088	1,5018193	0,5573923
2	4,6766140	0,6532318	4,6619363	0,8443320	4,6520242	1,1080886	4,5579866	1,8543321
3	7,8078448	0,9092410	7,7798000	1,1628459	7,7067670	1,5186850	6,2509658	0
4	10,933913	0,9312729	10,869849	1,1472167	10,700587	1,2796098	7,4485014	1,1633993
5	14,110781	0,5047298	13,993229	0	12,655326	0	11,275440	1,5730496
6	16,215236	0	14,334098	0	14,935328	1,1373072	14,794410	1,7781938
7	18,564617	0,6187716	15,477444	0	18,394129	1,4851543	18,286002	1,9177958
8	21,877423	0,9743050	18,487270	1,0793678	21,813671	1,6426995	21,771654	2,022398
9	25,198154	1,0641879	21,848459	1,3097357	25,239237	1,7223403	25,256971	2,1037805
10	28,547969	0,9794346	25,218241	1,3913223	28,683263	1,7494054	28,744852	2,1691677
11	32,046021	0,2685183	28,614307	1,3700070	32,160206	1,7358709	32,237429	2,2238126
12	33,677689	0	32,075533	1,2070516	35,681846	1,7067478	35,735269	2,2734654
13	36,372362	1,3974612	35,600701	0	39,230259	1,7339547	39,235999	2,3231133
14	39,218601	1,8631303	36,194800	0	42,777973	1,8431588	42,735303	2,3740667
15	42,083250	1,3724747	37,454241	0	46,290156	1,9582367	46,230270	2,4239803

Таблиця 2

p	$G=1,2$		$G=1,4$		$G=2$		$G=10$	
	$\text{Re}\gamma_p^-$	$\text{Im}\gamma_p^-$	$\text{Re}\gamma_p^-$	$\text{Im}\gamma_p^-$	$\text{Re}\gamma_p^-$	$\text{Im}\gamma_p^-$	$\text{Re}\gamma_p^-$	$\text{Im}\gamma_p^-$
1	3,1119927	0,4610947	3,0963180	0,5991777	3,0778787	0,7878456	3,1342471	1,1367958
2	6,2432165	0,8053284	6,2264560	1,0358516	6,2055842	1,3617695	5,5287554	1,9105560
3	9,3699399	0,9556308	9,3224239	1,2081332	9,1747075	1,5129200	6,6662494	0
4	12,509060	0,8113145	12,452510	0,9331238	12,518409	0	9,4711807	1,4171326
5	15,106978	0	14,610729	0	12,841780	0,4567659	13,041527	1,6873357
6	16,481651	0	16,791228	0,8242872	16,677991	1,3529892	16,541575	1,8535825
7	17,281705	0	20,168432	1,2211039	20,104182	1,5767074	20,029103	1,9734432
8	20,222105	0,8513756	23,531116	1,3640216	23,524872	1,6900392	23,514150	2,0653862
9	23,535452	1,0403640	26,911672	1,3938368	26,958153	1,7416713	27,000439	2,1381539
10	26,867569	1,0473095	30,331625	1,3134282	30,416564	1,7468343	30,490461	2,1974849
11	30,251871	0,8216779	33,878329	0,9947111	33,915635	1,7201416	33,985764	2,2488982
12	32,750501	0	36,405259	0	37,454614	1,7076078	37,485534	2,2980968
13	34,745984	0,9333039	38,786991	3,2526968	41,006578	1,7834511	40,986080	2,3485216
14	37,867306	1,7231865	39,518251	0,5588717	44,539401	1,9030228	44,483390	2,3993552
15	40,570882	1,7258368	41,399721	0	48,032123	2,0068281	47,976043	2,4476044

На рис. 1 представлен в логарифмической шкале графики изменения модуля первого собственного значения γ_1^+ уравнений (10) в зависимости от относительной жесткости G при $\lambda_1 = 0,5$. Графики изменения модуля первого собственного значения в зависимости от относительной толщины внешних слоев λ_1 при $G=10$ изображены на рис. 2. Значения коэффициентов Пуассона ν_1, ν_2 в каждом из

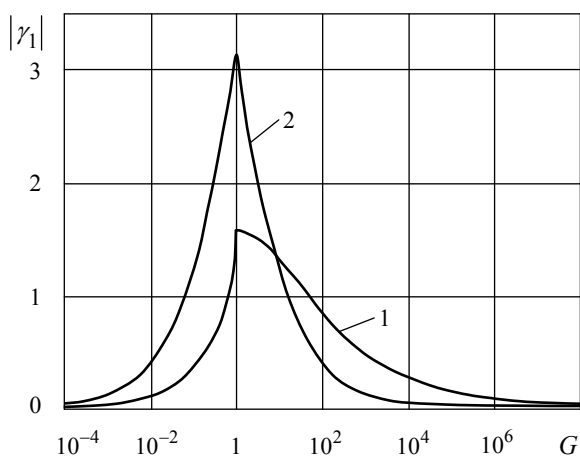


Рис. 1

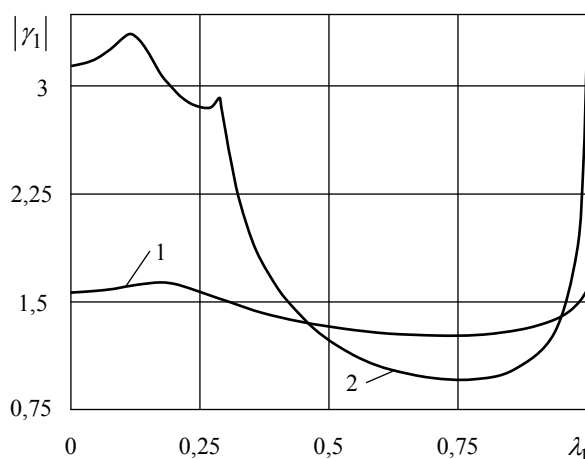


Рис. 2

случаев принимались равными 0,3. Кривые 1 соответствуют симметричной задаче, а кривые 2 – кососимметричной.

Из приведенных таблиц и рисунков следует, что вид граничных условий [9, 15], физико-механические свойства материалов и толщины слоев пластины оказывают существенное влияние на изменение собственных значений. Например, в однослойной пластине с покрытыми диафрагмой торцами все собственные значения являются действительными, двукратными и не зависят от физико-механических свойств материала. В трехслойной пластине наряду с действительными имеется счетное множество комплексных собственных значений, зависящих от относительных толщин слоев и их упругих свойств.

Потенциальное состояние также представляет собой решение типа погранслоя, и характер проникновения его внутрь области определяется первым положительным корнем $\gamma_1^\pm$. В случае различных жесткостей слоев $\gamma_1^+ < \pi/2$, $\gamma_1^- < \pi$ и при $|\lg G| \rightarrow \infty$ величины $\gamma_1^\pm$ стремятся к нулю. Следовательно, в трехслойной пластине со слоями различной жесткости при $\lambda_1 = \lambda_2 = 0,5$ потенциальное решение проникает внутрь области сильнее, чем в однородной пластине. Чем значительнее отличаются между собой модули сдвига слоев пластины, тем сильнее проявляется краевой эффект.

Изменение $|\gamma_1^\pm|$ в зависимости от λ_1 носит более сложный характер (рис. 2). Значения $\lambda_1 = 0$, $\lambda_1 = 1$ соответствуют однородной пластине. В случае кососимметричной деформации (рис. 2, кривая 2) отрезок $[0; 1]$ изменения параметра λ_1 условно разбивается на пять интервалов $(0; 0,12)$, $(0,12; 0,26)$, $(0,26; 0,29)$, $(0,29; 0,75)$, $(0,75; 1)$ в зависимости от характера поведения модуля первого собственного значения. В окрестности точки $\lambda_1 \approx 0,12$ величина $|\gamma_1^+|$ достигает наибольшего значения, и, следовательно, в трехслойной пластине с внешними жесткими слоями потенциальное решение проникает внутрь области слабее, чем в однородной пластине. Минимального значения $|\gamma_1^+|$ достигает в окрестности точки $\lambda_1 \approx 0,75$, и краевой эффект проникает внутрь области сильнее. В случае симметричной деформации (кривая 1) изменение модуля первого собственного значения незначительно отличается от $\pi/2$ для однородной пластины.

Выводы. Получены однородные решения системы уравнений равновесия в перемещениях для трехслойной пластины с покрытыми диафрагмой плоскими гранями и идеальным контактом слоев. Установлено, что однородные решения состоят из гармонического, вихревого и потенциального состояний.

Собственные функции вихревого и потенциального решений найдены в явном виде. Для определения собственных значений получены трансцендентные уравнения в форме, приспособленной для численных исследований.

Указаны способы перехода от трехслойной пластины к однослойной и на их основе получены известные результаты для однородной пластины.

На основании численных исследований изучено поведение собственных значений от изменения относительных толщин и жесткостей материалов слоев пластины. Рассмотрено поведение первого корня трансцендентных уравнений вихревого и потенциального состояний и исследовано проникание погранслоя внутрь области.

РЕЗЮМЕ

Розглянута тривимірна задача теорії пружності про рівновагу тришарової ізотропної пластини симетричної будови. Торці пластини покриті діафрагмою, а на границі поділу шарів виконуються умови ідеального контакту. Отримано однорідні розв'язки рівнянь рівноваги в переміщеннях у вигляді суми гармонічного, вихревого й потенційного станів. Виконано аналітичні та чисельні дослідження трансцендентних рівнянь для знаходження власних значень.

Ключові слова: пружна рівновага, тришарова пластина, ідеальний контакт, діафрагма, метод однорідних розв'язків, трансцендентні рівняння, власні функції, власні значення.

SUMMARY

The three-dimensional problem of the elasticity theory about the equilibrium of a three-layered isotropic plate of a symmetric structure is considered. The faces of a plate are covered by a diaphragm, and conditions of ideal contact are satisfied on the interface of layers. Homogeneous solutions of equilibrium equations in displacements are got in the form of the sum of harmonic, rotational and potential states. Analytical and numerical researches of transcendental equations for the eigenvalues determination are carried out.

Keywords: elastic equilibrium, three-layered plate, ideal contact, diaphragm, homogeneous solutions method, transcendental equations, eigenfunctions, eigenvalues.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пискунов В. Г. Итерационная аналитическая теория в механике слоистых композитных систем / В. Г. Пискунов // Механика композитных материалов. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 3-24.
2. Пискунов В. Г. Развитие теории слоистых пластин и оболочек / В. Г. Пискунов, А. О. Рассказов // Прикладная механика. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 22-56.
3. Altenbach H. Theories for laminated and sandwich plates. A review / H. Altenbach // Mechanics of composite materials. – 1998. – Vol. 34, No 3. – P. 243-252.
4. Birman V., Byrd L. W. Modeling and Analysis of Functionally Graded Materials and Structures // Applied mechanics reviews. – 2007. – Vol. 60, No 5. – P. 195-216.
5. Carrera E. Historical review of Zig-Zag theories for multilayered plates and shells / E. Carrera // Applied mechanics reviews. – 2003. – Vol. 56, No 3. – P. 287-308.
6. Carrera E. A survey with numerical assessment of classical and refined theories for the analysis of sandwich plates / E. Carrera, S. Brischetto // Applied mechanics reviews. – 2009. – Vol. 62, No 1. – P. 1-17.
7. Reddy J. N. Theories and computational models for composite laminates / J. N. Reddy, D. H. Jr. Robbins // Applied mechanics reviews. – 1994. – Vol. 47, No 6, pt. 1. – P. 147-169.
8. Алтухов Е. В. Упругое равновесие слоя с полостью для граничных условий смешанного типа на торцах / Е. В. Алтухов // Теоретическая и прикладная механика. – 1993. – Вып. 24. – С. 3-7.
9. Алтухов Е. В. Равновесие трехслойной пластины с жесткими торцами / Е. В. Алтухов, И. Е. Кулиш // Вісник Донецького ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2001. – № 1. – С. 314-321.
10. Ворович И. И. К теории неоднородных по толщине плит / И. И. Ворович, И. Г. Кадомцев, Ю. А. Устинов // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. – 1975. – Вып. 3. – С. 119-130.
11. Ворович И. И. Качественное исследование напряженно-деформированного состояния трехслойной плиты / И. И. Ворович, И. Г. Кадомцев // Прикладная математика и механика. – 1970. – Т. 34, вып. 5. – С. 870-876.
12. Космодамианский А. С. Толстые многосвязные пластины / А. С. Космодамианский, В. А. Шалдырван. – К.: Наук. думка, 1978. – 240 с.
13. Устинов Ю. А. Математическая теория поперечно-неоднородных плит / Ю. А. Устинов. – Ростов н/Д.: ООО ЦВВР, 2006. – 257 с.
14. Устинов Ю. А. Некоторые свойства однородных решений неоднородных плит / Ю. А. Устинов // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 216, № 4. – С. 755-758.
15. Шалдырван В. А. К определению концентрации напряжений в трехслойной пластине с полостью / В. А. Шалдырван // Теоретическая и прикладная механика. – 1980. – Вып. 11. – С. 3-7.
16. Лурье А. И. К теории толстых плит / А. И. Лурье // Прикладная математика и механика. – 1942. – Т. 6, вып. 2-3. – С. 151-168.
17. Ворович И. И. Напряженное состояние толстой плиты / И. И. Ворович, О. С. Малкина // Прикладная математика и механика. – 1967. – Т. 31, № 2. – С. 230-241.

Поступила в редакцию 24.02.2011 г.

УДК 539.3

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МНОГОСЛОЙНОГО ОСНОВАНИЯ
С УПРУГИМИ СВЯЗЯМИ МЕЖДУ СЛОЯМИ

Н. Н. Антоненко, И. Г. Величко

Запорожский национальный университет, г. Запорожье

Метод функций податливости, который ранее использовался для определения напряженно-деформированного состояния многослойных оснований с полным и гладким контактом между слоями, распространен на многослойные основания с упругими связями между слоями. Получены аналитические формулы для расчета функций податливости. Проанализировано влияние упругих связей на распределение напряжений в слоях двухслойного основания.

Ключевые слова: многослойное основание, упругая связь, функции податливости, напряженно-деформированное состояние.

Введение. В механике многослойных сред разработаны эффективные методы определения напряженно-деформированного состояния упругих многослойных оснований, слои которых сцеплены или проскальзывают относительно друг друга без трения. Указанные типы взаимодействия слоев можно рассматривать как частные случаи упругого контакта. Между двумя соседними слоями имеет место упругий контакт, если разности перемещений точек общих границ соседних слоев пропорциональны соответствующим напряжениям. С физической точки зрения упругие связи можно представить в виде пружинок, передающих нормальные и касательные напряжения между слоями. С помощью упругого контакта можно моделировать клеевой слой малой толщины. Существуют работы, в которых клеевое соединение моделируется с помощью промежуточного слоя малой толщины, который сцеплен с соседними слоями [1].

В работах [2, 3] рассматривались динамические задачи посвященные определению напряженного состояния тел слоистой структуры с упругими связями между слоями. Предложенные в этих статьях методы решения задач применимы лишь для тел с небольшим количеством слоев. В работах [4 – 6] предложен способ определения напряженно-деформированного состояния многослойных оснований с упругими связями слоев. В статье [7] метод функций податливости использован для решения динамической задачи об установившемся движении нагрузки по поверхности многослойного основания с произвольным чередованием однородных и неоднородных по глубине слоев с упругими связями между ними. Задача плоской деформации многослойного основания с учетом упругих связей между слоями решена в работе [8].

В данной работе метод функций податливости распространен на случай пространственной деформации многослойного основания с касательными и нормальными упругими связями между слоями.

Постановка задачи. Рассмотрим пакет из n слоев, которые лежат на упругом или абсолютно жестком полупространстве. Все слои считаем однородными невесомыми и изотропными. Каждый слой характеризуется толщиной h , модулем сдвига μ , коэффициентом Пуассона ν . Контакт между слоями предполагается упругий. Необходимо определить напряжения и перемещения в слоях многослойного основания, если на поверхности основания известны напряжения.

Нумерацию слоев будем проводить сверху вниз. Полупространству присвоим номер $n + 1$. Все величины, которые относятся к k -му слою, будем обозначать нижним индексом k . Если индекс отсутствует, то это будет означать, что величина относится к k -му слою. В каждом слое введем локальную систему координат $O_k x_k y_k z_k$ с началом на верхней границе слоя, оси z_k всех введенных систем координат лежат на одной прямой и направлены вглубь соответствующего слоя, оси $x_k (y_k)$ параллельны.

Задача сводится к решению уравнений Ламе для каждого из слоев

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x^2} + (1 - \omega_k) \frac{\partial^2 u_k}{\partial y^2} + (1 - \omega_k) \frac{\partial^2 u_k}{\partial z^2} + \omega_k \frac{\partial^2 v_k}{\partial x \partial y} + \omega_k \frac{\partial^2 w_k}{\partial x \partial z} &= 0, \\ \omega_k \frac{\partial^2 u_k}{\partial x \partial y} + (1 - \omega_k) \frac{\partial^2 v_k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_k}{\partial y^2} + (1 - \omega_k) \frac{\partial^2 v_k}{\partial z^2} + \omega_k \frac{\partial^2 w_k}{\partial y \partial z} &= 0, \\ \omega_k \frac{\partial^2 u_k}{\partial x \partial z} + \omega_k \frac{\partial^2 v_k}{\partial y \partial z} + (1 - \omega_k) \frac{\partial^2 w_k}{\partial x^2} + (1 - \omega_k) \frac{\partial^2 w_k}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_k}{\partial z^2} &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

с учетом условий сопряжения слоев

$$\begin{aligned} w_{k+1}(x, y, 0) - w_k(x, y, h_k) &= \begin{cases} r_k \sigma_{zk}(x, y, h_k), & \text{если } \sigma_{zk}(x, y, h_k) \geq 0, \\ 0, & \text{если } \sigma_{zk}(x, y, h_k) < 0, \end{cases} \\ u_{k+1}(x, y, 0) - u_k(x, y, h_k) &= m_k \tau_{xzk}(x, y, h_k), \\ v_{k+1}(x, y, 0) - v_k(x, y, h_k) &= m_k \tau_{yzk}(x, y, h_k) \\ \sigma_{zk+1}(x, y, 0) &= \sigma_{zk}(x, y, h_k), \\ \tau_{xzk+1}(x, y, 0) &= \tau_{xzk}(x, y, h_k), \\ \tau_{yzk+1}(x, y, 0) &= \tau_{yzk}(x, y, h_k) \end{aligned} \quad (2)$$

и граничных условий

$$\sigma_{z1}(x, y, 0) = h(x, y), \quad \tau_{xz1}(x, y, 0) = l(x, y), \quad \tau_{yz1}(x, y, 0) = g(x, y). \quad (3)$$

Здесь

$$\mu_k = \frac{E_k}{2(1 + \nu_k)}, \quad \lambda_k = \frac{E_k \nu_k}{(1 + \nu_k)(1 - 2\nu_k)}, \quad \omega_k = \frac{\lambda_k + \mu_k}{\lambda_k + 2\mu_k},$$

$r_k \geq 0, m_k \geq 0$ – постоянные, которые будем называть нормальными и упругими коэффициентами упругих связей соответственно (они измеряются в м/Па). Заметим, что при $r_k = m_k = 0$ получим условия сопряжения слоев для случая полного контакта между слоями основания, а при $r_k = 0, m_k \rightarrow \infty$ – для гладкого контакта. Предполагается, что нормальные напряжения σ_z на общих границах соседних слоев являются растягивающими, а функции $h(x, y), l(x, y), g(x, y)$ – известными.

Пусть напряжения и перемещения точек слоев удовлетворяют условиям существования двойного преобразования Фурье по переменным x и y :

$$\bar{f}(\xi, \zeta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) e^{i(\xi x + \zeta y)} dx dy, \quad (4)$$

$$f(x, y) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{f}(\xi, \zeta) e^{-i(\xi x + \zeta y)} d\xi d\zeta. \quad (5)$$

Метод решения задачи. Применим к соотношениям (1) прямое преобразование Фурье (4). Решив полученную систему дифференциальных уравнений, получим выражения для трансформант напряжений и перемещений точек слоя. Для каждого слоя вводим вспомогательные функции, которые связаны с трансформантами напряжений и перемещений точек верхней границы k -го слоя соотношениями

$$\begin{aligned} \alpha_k &= \bar{\sigma}_{zk}(\xi, \zeta, 0), \quad \beta_k = \mu_k W_k(\xi, \zeta, 0), \quad \gamma_k = \mu_k S_k(\xi, \zeta, 0), \quad \tilde{\gamma}_k = \mu_k T_k(\xi, \zeta, 0), \\ \delta_k &= -\frac{1}{p} [i\xi \bar{\tau}_{xzk}(\xi, \zeta, 0) + i\zeta \bar{\tau}_{yzk}(\xi, \zeta, 0)], \quad \tilde{\delta}_k = -\frac{1}{p} [i\zeta \bar{\tau}_{xzk}(\xi, \zeta, 0) - i\xi \bar{\tau}_{yzk}(\xi, \zeta, 0)], \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$W_k(\xi, \zeta, z) = p \bar{w}_k, \quad S_k(\xi, \zeta, z) = -i\xi \bar{u}_k - i\zeta \bar{v}_k, \quad T_k(\xi, \zeta, z) = -i\zeta \bar{u}_k + i\xi \bar{v}_k, \quad p^2 = \xi^2 + \zeta^2.$$

Используя соотношения (6), представляем трансформанты напряжений и перемещений точек слоя в виде линейной комбинации вспомогательных функций

$$\begin{aligned} 2\mu_k W_k(\xi, \zeta, z) &= ((2 - \omega_k) \text{sh } pz - \omega_k pz \text{ ch } pz) \alpha_k + 2(-\omega_k pz \text{ sh } pz + \text{ch } pz) \beta_k + \\ &+ 2((1 - \omega_k) \text{sh } pz - \omega_k pz \text{ ch } pz) \gamma_k - \omega_k pz \text{ sh } pz \delta_k, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} 2\mu_k S_k(\xi, \zeta, z) &= \omega_k pz \text{ sh } pz \alpha_k + 2((1 - \omega_k) \text{sh } pz + \omega_k pz \text{ ch } pz) \beta_k + 2(\omega_k pz \text{ sh } pz + \\ &+ \text{ch } pz) \gamma_k + ((2 - \omega_k) \text{sh } pz + \omega_k pz \text{ ch } pz) \delta_k, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\mu_k T_k(\xi, \zeta, z) = \text{ch } pz \tilde{\gamma}_k + \text{sh } pz \tilde{\delta}_k, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_k(\xi, \zeta, z) &= (\text{ch } pz - \omega_k pz \text{ sh } pz) \alpha_k + 2\omega_k (\text{sh } pz - pz \text{ ch } pz) \beta_k - 2\omega_k pz \text{ sh } pz \gamma_k - \\ &- ((1 - \omega_k) \text{sh } pz + \omega_k pz \text{ ch } pz) \delta_k, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \tau_k(\xi, \zeta, z) &= (-(1 - \omega_k) \text{sh } pz + \omega_k pz \text{ ch } pz) \alpha_k + 2\omega_k pz \text{ sh } pz \beta_k + 2\omega_k (\text{sh } pz + \\ &+ pz \text{ ch } pz) \gamma_k + (\text{ch } pz + \omega_k pz \text{ sh } pz) \delta_k, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\tilde{\tau}_k(\xi, \zeta, z) = \operatorname{sh} pz \tilde{\gamma}_k + \operatorname{ch} pz \tilde{\delta}_k, \quad (12)$$

$$\tau_k(\xi, \zeta, z) = -\frac{i\xi}{p} \bar{\tau}_{xz k} + \frac{i\zeta}{p} \bar{\tau}_{yz k}, \quad \tilde{\tau}_k(\xi, \zeta, z) = -\frac{i\xi}{p} \bar{\tau}_{xz k} + \frac{i\zeta}{p} \bar{\tau}_{yz k}, \quad p^2 = \xi^2 + \zeta^2. \quad (13)$$

Таким образом, напряженно-деформированное состояние слоя однозначно определяется шестью вспомогательными функциями.

Построим рекуррентные соотношения, которые связывают вспомогательные функции соседних слоев. Применим прямое преобразование Фурье (4) к условиям сопряжения слоев (2). Учитывая соотношения (6) и (7) – (12), приведем полученные соотношения к виду

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{zk+1}(\xi, \zeta, 0) &= \bar{\sigma}_{zk}(\xi, \zeta, h_k), \\ \mu_{k+1} W_{k+1}(\xi, \zeta, 0) &= \mu_{k+1} W_k(\xi, \zeta, h_k) + r_k p \mu_{k+1} \bar{\sigma}_{zk}(\xi, \zeta, h_k), \\ \mu_{k+1} S_{k+1}(\xi, \zeta, 0) &= \mu_{k+1} S_k(\xi, \zeta, h_k) + m_k p \mu_{k+1} \tau_k(\xi, \zeta, h_k), \\ \mu_{k+1} B_{k+1}(\xi, \zeta, 0) &= \mu_{k+1} B_k(\xi, \zeta, h_k) + m_k p \mu_{k+1} \tilde{\tau}_k(\xi, \zeta, h_k), \\ \tau_{k+1}(\xi, \zeta, 0) &= \tau_k(\xi, \zeta, h_k), \\ \tilde{\tau}_{k+1}(\xi, \zeta, 0) &= \tilde{\tau}_k(\xi, \zeta, h_k). \end{aligned}$$

Применяя к последним соотношениям формулы (6) – (13), получаем рекуррентные соотношения для вспомогательных функций соседних слоев

$$\bar{\alpha}_{k+1} = M_{11k} \bar{\alpha}_k + M_{12k} \bar{\beta}_k, \quad (14)$$

$$\bar{\beta}_{k+1} = (M_{21k} + NM_{11k}) \bar{\alpha}_k + (M_{22k} + NM_{12k}) \bar{\beta}_k, \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned} N &= \begin{pmatrix} r_k p \mu_{k+1} & 0 & 0 \\ 0 & m_k p \mu_{k+1} & 0 \\ 0 & 0 & m_k p \mu_{k+1} \end{pmatrix}, \\ M_{11k} &= \begin{pmatrix} \operatorname{ch} ph_k - \omega_k ph_k \operatorname{sh} ph_k & -(1 - \omega_k) \operatorname{sh} ph_k - \omega_k ph_k \operatorname{ch} ph_k & 0 \\ -(1 - \omega_k) \operatorname{sh} ph_k + \omega_k ph_k \operatorname{ch} ph_k & \operatorname{ch} ph_k + \omega_k ph_k \operatorname{sh} ph_k & 0 \\ 0 & 0 & \operatorname{ch} ph_k \end{pmatrix}, \\ M_{12k} &= \begin{pmatrix} 2\omega_k (\operatorname{sh} ph_k - ph_k \operatorname{ch} ph_k) & -2\omega_k ph_k \operatorname{sh} ph_k & 0 \\ 2\omega_k ph_k \operatorname{sh} ph_k & 2\omega_k (\operatorname{sh} ph_k + ph_k \operatorname{ch} ph_k) & 0 \\ 0 & 0 & \operatorname{sh} ph_k \end{pmatrix}, \\ M_{21k} &= \frac{1}{2\Delta_k} \begin{pmatrix} (2 - \omega_k) \operatorname{sh} ph_k - \omega_k ph_k \operatorname{ch} ph_k & -\omega_k ph_k \operatorname{sh} ph_k & 0 \\ \omega_k ph_k \operatorname{sh} ph_k & (2 - \omega_k) \operatorname{sh} ph_k + \omega_k ph_k \operatorname{ch} ph_k & 0 \\ 0 & 0 & 2 \operatorname{sh} ph_k \end{pmatrix}, \\ M_{22k} &= \frac{1}{\Delta_k} \begin{pmatrix} -\omega_k ph_k \operatorname{sh} ph_k + \operatorname{ch} ph_k & (1 - \omega_k) \operatorname{sh} ph_k - \omega_k ph_k \operatorname{ch} ph_k & 0 \\ (1 - \omega_k) \operatorname{sh} ph_k + ph_k \omega_k \operatorname{ch} ph_k & \omega_k ph_k \operatorname{sh} ph_k + \operatorname{ch} ph_k & 0 \\ 0 & 0 & \operatorname{ch} ph_k \end{pmatrix}, \\ \Delta_k &= \mu_k / \mu_{k+1}, \quad \bar{\alpha}_k = (\alpha_k, \delta_k, \tilde{\delta}_k)^t, \quad \bar{\beta}_k = (\beta_k, \gamma_k, \tilde{\gamma}_k)^t. \end{aligned} \quad (16)$$

Между вспомогательными функциями соседних слоев многослойного основания при наличии полного либо гладкого контактов между слоями имеет место зависимость [9, 10]

$$\bar{\beta}_k = A_k \bar{\alpha}_k, \quad (17)$$

которая сохраняется для упругого контакта слоев. Элементы матрицы податливости A_k зависят от геометрических, упругих характеристик слоев и коэффициентов упругих связей.

Построим рекуррентные соотношения между функциями податливости соседних слоев. Для этого вычислим $\bar{\beta}_{k+1}$ двумя способами:

$$\bar{\beta}_{k+1} = A_{k+1} \bar{\alpha}_{k+1}. \quad (18)$$

$$\bar{\beta}_{k+1} = (M_{21k} + NM_{11k} + (M_{22k} + NM_{12k}) A_k) (T_{11k} + T_{12k} A_k)^{-1} \bar{\alpha}_{k+1}. \quad (19)$$

Из соотношений (18) и (19) следует

$$A_{k+1} = (M_{21k} + NM_{11k} + (M_{22k} + NM_{12k})A_k)(T_{11k} + T_{12k}A_k)^{-1}.$$

Выражаем из последнего соотношения A_k

$$A_k = (A_{k+1}M_{12k} - M_{22k} - NM_{12k})^{-1}(M_{21k} + NM_{11k} - A_{k+1}M_{11k}) \quad (20)$$

Матрицы податливости абсолютно жесткого и упругого полупространств соответственно равны

$$A_{n+1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad A_{n+1} = \frac{1}{2\omega_{n+1}} \begin{pmatrix} -1 & 1 - \omega_{n+1} & 0 \\ 1 - \omega_{n+1} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -2\omega_{n+1} \end{pmatrix}.$$

Численные результаты. Рассмотрим двухслойное основание, которое лежит на абсолютно жестком полупространстве. Соответствующие упругие характеристики слоев и их толщины одинаковы. К поверхности основания приложена нормальная сосредоточенная растягивающая нагрузка Q , а касательные усилия отсутствуют

$$\sigma_{z1}(x, y, 0) = Q\delta(x, y), \quad \tau_{xz1}(x, y, 0) = 0, \quad \tau_{yz1}(x, y, 0) = 0.$$

Для расчетов введем безразмерные величины $\tilde{r}_k = r_k \mu / R$, $\tilde{m}_k = m_k \mu / R$, $\tilde{z} = z / R$, $\tilde{\mu}_k = \mu_k / \mu$, $\tilde{Q} = Q / (\mu R^2)$, $\tilde{h}_k = h_k / R$, $k = 1, 2$, где μ ($[\mu] = \text{Па}$), R ($[R] = \text{м}$) – характерные величины. Расчеты проводились при $\tilde{Q} = 1$, $\tilde{h}_k = 1$, $\tilde{\mu}_k = 1$, $\nu_1 = \nu_2 = 0,3$. На приведенных ниже графиках по оси абсцисс будем откладывать величину $\tilde{\rho} = \rho / R = R^{-1} \sqrt{y^2 + x^2}$.

На рис. 1 и 2 изображены распределения нормальных напряжений $\tilde{\sigma}_{zk}(\tilde{\rho}, \tilde{z}) = \sigma_{zk}(\rho, z) / \mu$ в точках нижних границ первого и второго слоев соответственно. Кривые 1-4 соответствуют значениям коэффициентов упругих связей: 1 – $\tilde{m}_1 = \tilde{r}_1 = \tilde{m}_2 = \tilde{r}_2 = 0$; 2 – $\tilde{m}_1 = \tilde{r}_1 = \tilde{m}_2 = \tilde{r}_2 = 1$; 3 – $\tilde{m}_1 = \tilde{m}_2 = 1$, $\tilde{r}_1 = \tilde{r}_2 = 0$; 4 – $\tilde{m}_1 = \tilde{m}_2 = 0$, $\tilde{r}_1 = \tilde{r}_2 = 1$.

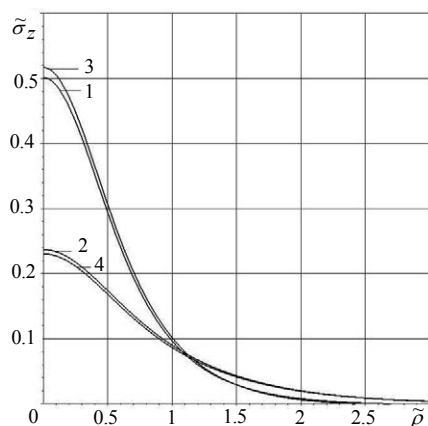


Рис. 1

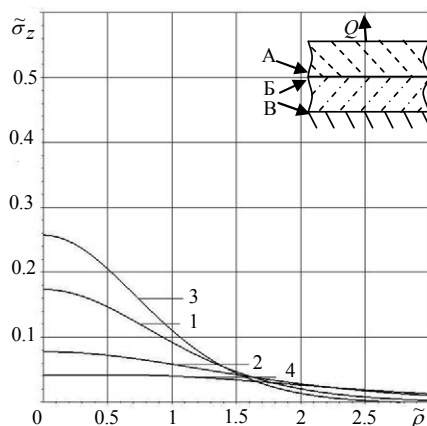


Рис. 2

На рис. 3 и 4 приведены графики изменения величины $\tilde{w}(\tilde{\rho})$, равной

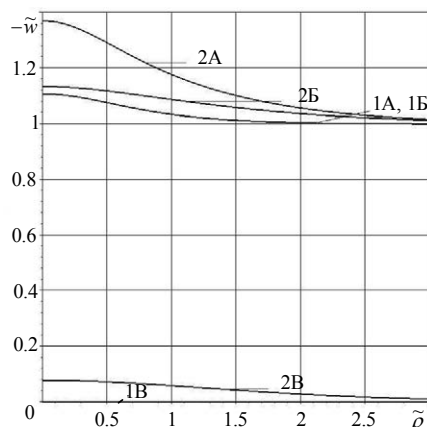


Рис. 3

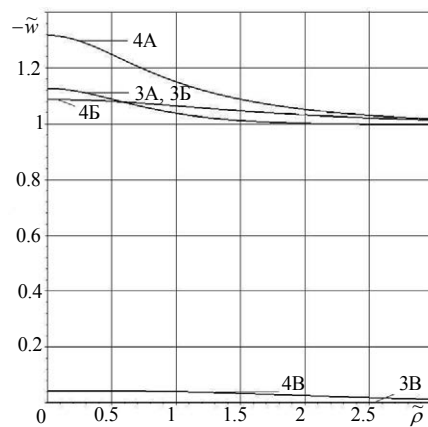


Рис. 4

$$\tilde{w}(\tilde{\rho}) = \frac{w_k(\rho, z)}{R} - \begin{cases} \tilde{h}_2, k=1, \\ 0, k=2 \end{cases}$$

после деформации. Цифры на графиках соответствуют значениям коэффициентов упругих связей, указанным выше, а буквы возле них определяют границу: А – нижняя граница первого слоя ($k=1$, $z=h_1$), В – верхняя граница второго слоя $k=2$, $z=0$, В – нижняя граница второго слоя $k=2$, $z=h_2$.

Анализ графиков показывает, что при действии на основание нормальной нагрузки величины коэффициентов касательных упругих связей мало влияют на распределения напряжений на границе первого и второго слоев. На нижней границе второго слоя изменение нормальных и касательных коэффициентов упругих связей приводит к существенному перераспределению нормальных напряжений.

Выводы. В работе метод функций податливости распространен на многослойные основания с упругими связями между слоями. Решение задачи получено в предположении, что нормальные напряжения σ_z на общей границе каждой пары соседних слоев являются растягивающими. Численный эксперимент для нормально нагруженного упругого двухслойного основания показал, что на распределение нормальных напряжений на границе первого и второго слоев существенно зависит только от нормальных коэффициентов упругих связей. На нижней границе второго слоя для получения реальной физической картины необходимо учитывать также и касательные коэффициенты упругих связей.

РЕЗЮМЕ

Метод функцій податливості, який раніше застосовувався для визначення напружено-деформованого стану багатослойових основ з повним та гладким контактом між шарами, поширено на багатослойові основи з пружними зв'язками між шарами. Використання теорії матриць дало змогу аналітично записати функції податливості, що значно зменшує обсяг необхідних обчислень. Проаналізовано вплив пружних зв'язків на розподіл напружень у шарах двошарової основи.

Ключові слова: багатослойова основа, пружний зв'язок, функції податливості, напружено-деформований стан.

SUMMARY

The method of compliance function, which was previously used for determination of the stress-strain state of the multilayer foundations with full and smooth contact between the layers has been extended to the foundations with elastic contact between the layers. The analytic formulas of the calculating of the compliance function have been built. The influence of elastic ties on the distribution of stresses and displacements in the layers of the double-layer foundation have been analyzed.

Key words: multi-layer foundation, the elastic connection, the compliance function, the stress-strain state.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шутенко Л. Н. Теоретические исследования напряженно-деформированного состояния клеевого соединения сталь-бетон / Л. Н. Шустенко, М. С. Золотов, В. Ю. Щербов // Ресурсоекономні матеріали, їх властивості та технології виготовлення. – 2008. – Вип. 17. – С. 315-320.
2. Пожуев В. И. Распространение свободных волн в составной пластине с упругими связями между берегами / В. И. Пожуев, Е. Н. Михалуца // Прикладная механика. – 1995. – Т. 31. – № 2. – С. 48-55.
3. Kumar R. Response of imperfections at the boundary Surface / R. Kumar, N. Sharma // International e-Journal of Engineering Mathematics: Theory and Application. – 2008. – Vol. 3 (1). – P. 90-109.
4. Годес Ю. Я. Функции податливости многослойного основания с упругими связями между слоями / Ю. Я. Годес // Нелинейные задачи гидроаэромеханики и теории упругости. – Днепропетровск, 1987. – С. 92-97.
5. Кочеткова И. Б. О напряженно-деформированном состоянии многослойного кольца с упругими связями между слоями / И. Б. Кочеткова // Вопросы механики деформирования и разрушения твердых тел. – Днепропетровск, 1995. – С. 135-140.
6. Годес Ю. Я. О напряженно-деформированном состоянии осесимметрично нагруженного многослойного полого шара с упругими связями между слоями / Ю. Я. Годес, И. Б. Кочеткова // Вопросы прочности и пластичности. – Днепропетровськ: ДДУ, 1996 – С. 37-45.
7. Вильданова С. И. Задача об установившемся движении нагрузки по неоднородному упругому основанию / С. И. Вильданова, Ю. Я. Годес // Вісник Дніпропетровського національного університету. Сер. Механіка. – 2007. – № 2/2. – С. 43-49.
8. Антоненко Н. Н. Плоская деформация многослойного основания при наличии касательных и нормальных упругих связей между слоями / Н. Н. Антоненко, И. Г. Величко // Вісник Запорізького національного університету: Математичне моделювання і прикладна механіка. Фізико-математичні науки. – 2009. – № 1. – С. 9-14.
9. Приварников А. К. Пространственная деформация многослойного основания / А. К. Приварников // Устойчивость и прочность элементов конструкций. – Днепропетровск, 1973. – С. 27-45.
10. Приварников А. К. О решении первой граничной задачи для упругого многослойного основания / А. К. Приварников, Ю. Я. Годес // Устойчивость и прочность элементов конструкций. – Днепропетровск, 1986. – С. 6-28.

Поступила в редакцию 16.12.2010 г.

ТЕМПЕРАТУРНІ НАПРУЖЕННЯ У НЕСКІНЧЕННО ДОВГОМУ ЦИЛІНДРІ ПРИ ГАРМОНІЧНИХ ЗБУРЕННЯХ ЙОГО БІЧНОЇ ПОВЕРХНІ

Л. А. Фильштинський, Т. А. Кірічок, Л. І. Брацихіна
Сумський державний університет, м. Суми

У роботі досліджуються гармонічні термопружні коливання довгого циліндра за умов конвективного теплообміну на його бічній поверхні. Для розв'язання задачі застосовується метод інтегральних рівнянь. Особливу увагу приділено обчисленню кільцевих напружень на поверхні циліндра у певному діапазоні частот коливань, а також впливу ступеня зв'язності полів на значення та розподіл напружень.

Ключові слова: гармонічні коливання, зв'язана задача термопружності, інтегральні рівняння, конвективний теплообмін.

Вступ. Система зв'язаних рівнянь динамічної термопружності враховує вплив градієнту температури на деформацію середовища та механічних навантажень на розподіл температури. Для більшості матеріалів при звичайних умовах експлуатації коефіцієнт зв'язності є дуже малою величиною, і тому задачі термопружності найчастіше розглядаються у незв'язаній постановці [1, 2, 3]. При деяких специфічних умовах (тіла мікронних масштабів, високочастотні навантаження і т. ін.) доцільно використовувати систему зв'язаної термопружності [4, 5]. У роботі [6] побудовано ряд модельних крайових задач для обмежених тіл та визначені характерні розміри тіла і термомеханічні модулі матеріалу, для яких потрібно враховувати зв'язаність температурного поля та поля переміщень. Урахування параметру зв'язності суттєво ускладнює методи розв'язання граничних динамічних задач, особливо для кусково-неоднорідних та тривимірних тіл. У статті [7] знайдено однорідні розв'язки задачі про гармонічні термопружні коливання тривимірних пластин.

Важливе прикладне значення мають динамічні задачі зв'язаної термопружності для циліндричних тіл, завантажених на їх бічних поверхнях. У роботі [8] проведено дослідження нестационарного просторового розповсюдження пружних хвиль від циліндричної порожнини при дії температурних навантажень на її поверхні. Задачі зв'язаної термопружності для довгого кругового та еліптичного циліндрів розглядались відповідно у статтях [9, 10].

У даній роботі розглядається зв'язана задача термопружності для ізотропного циліндра у двовимірній постановці. Для розв'язання крайової задачі застосовується метод сингулярних інтегральних рівнянь. Досліджуються критерії застосування зв'язаної моделі термопружності при теплових навантаженнях.

Постановка задачі. У декартовій прямокутній системі координат $Ox_1x_2x_3$ розглянемо тіло, що обмежено циліндричною поверхнею з твірною, паралельною вісі Ox_3 . Площина x_1x_2 , відповідно, збігається з площиною поперечного перетину поверхні (рис. 1). Припустимо, що зусилля, зосереджені на бокових поверхнях, а також об'ємні сили, діють у площинах, перпендикулярних до твірної, та не змінюються за довжиною. При таких умовах компоненти тензора напружень, вектора переміщень є функціями двох змінних і розглядаються в умовах плоскої деформації.

Припустимо, що на циліндричній поверхні задано умови теплообміну за законом Ньютона, об'ємні сили та теплові джерела відсутні.

Система рівнянь динамічної термопружності для двовимірного ізотропного середовища має вигляд [1]

$$\begin{aligned} \nabla^2 u_1 + \sigma \partial_1 e - \frac{\beta}{\mu} \partial_1 \theta - \frac{\rho}{\mu} \partial_t^2 u_1 &= 0, \\ \nabla^2 u_2 + \sigma \partial_2 e - \frac{\beta}{\mu} \partial_2 \theta - \frac{\rho}{\mu} \partial_t^2 u_2 &= 0, \\ \nabla^2 \theta - \frac{1}{a^2} \partial_t \theta - \eta \partial_t e &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

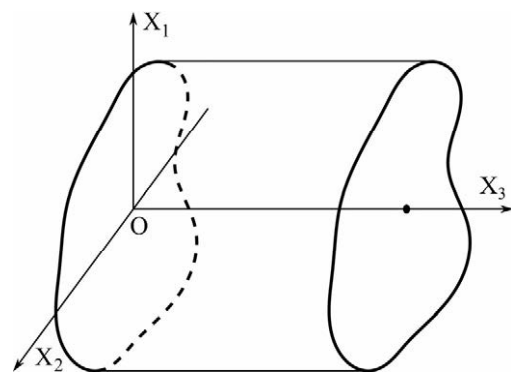


Рис. 1

де

$$e = \operatorname{div} \vec{u}, \quad \eta = \beta T_0 / \lambda_t, \quad \beta = \alpha_t (3\lambda + 2\mu), \quad \sigma = (\lambda + \mu) / \mu, \quad a^2 = \lambda_t / c\rho, \\ \partial_j = \partial / \partial x_j, \quad \partial_t = \partial / \partial t, \quad x = (x_1, x_2), \quad \nabla^2 = \partial_1^2 + \partial_2^2.$$

Співвідношення Дюгамеля-Неймана мають вигляд

$$\sigma_{ij} = \mu (\partial_j u_i + \partial_i u_j) + [\lambda e - \beta \theta] \delta_{ij} \quad (2)$$

Граничні умови на контурі поперечного перетину циліндричної поверхні такі

$$\sigma_{ij} n_j \Big|_{\gamma} = 0, \quad t > 0 \\ \left[\lambda_t \frac{\partial \theta}{\partial n} + \alpha_{\gamma} (\theta - \theta_{\gamma}) \right]_{\gamma} = 0, \quad (3)$$

де u_1, u_2 – компоненти вектора переміщень, λ, μ – сталі Ламе, θ – температура, λ_t – коефіцієнт теплопровідності, α_t – коефіцієнт лінійного розширення, α_{γ} – коефіцієнт тепловіддачі з поверхні тіла, T_0 – температура початкового стану, θ_{γ} – температура зовнішнього середовища, c – питома теплоємність, ρ – густина середовища, n_1, n_2 – компоненти одиничного вектора зовнішньої нормалі $\vec{n}$ до контура γ .

Припустимо, що переміщення та температура змінюються у часі за гармонічним законом. Тоді розв'язок системи рівнянь термодинаміки будемо шукати у вигляді

$$u_j = \operatorname{Re} [u_j^*(x, \omega) \exp(-i\omega t)], \quad \theta = \operatorname{Re} [u_3^*(x, \omega) \exp(-i\omega t)] \quad (j=1,2). \quad (4)$$

Підставляючи (4) у (1), одержимо систему диференціальних рівнянь для амплітуд переміщень і температури

$$\nabla^2 u_1^* + \sigma \partial_1 e^* - \frac{\beta}{\mu} \partial_1 u_3^* + \gamma_2^2 u_1^* = 0, \\ \nabla^2 u_2^* + \sigma \partial_2 e^* - \frac{\beta}{\mu} \partial_2 u_3^* + \gamma_2^2 u_2^* = 0, \\ \nabla^2 u_3^* + \gamma_3^2 u_3^* + \eta i \omega e^* = 0, \quad (5)$$

де $\gamma_2^2 = \omega^2 \rho / \mu$, $\gamma_3^2 = i\omega / a^2$, $e^* = \partial_1 u_1^* + \partial_2 u_2^*$.

Співвідношення (2) та граничні умови (3) матимуть вигляд

$$\sigma_{ij}^* n_j \Big|_{\gamma} = 0, \quad \sigma_{ij}^* = \mu (\partial_j u_i^* + \partial_i u_j^*) + [\lambda e^* - \beta u_3^*] \delta_{ij}, \\ \left[\lambda_t \frac{\partial u_3^*}{\partial n} + \alpha_{\gamma} (u_3^* - \theta_{\gamma}^*) \right]_{\gamma} = 0, \quad (6)$$

де

$$\{\sigma_{ij}, \theta_{\gamma}\} = \operatorname{Re} \left[\{\sigma_{ij}^*(x, \omega), \theta_{\gamma}^*\} \exp(-i\omega t) \right] \quad (i, j=1,2).$$

Введемо до розгляду безрозмірні параметри за формулами:

$$U_j = u_j^* \frac{c_1}{a^2} \frac{\lambda + 2\mu}{\beta T_0}, \quad X_j = x_j \frac{c_1}{a^2}, \quad \Omega = \omega \frac{a^2}{c_1^2}, \quad U_3 = \frac{u_3^*}{T_0}, \quad F_j = f_j^* \frac{a^2}{T_0 \beta c_1}, \quad W = w^* \frac{a^4}{c_1^2 \lambda_t T_0}, \\ T_{\Gamma} = \frac{\theta_{\gamma}^*}{T_0}, \quad \Sigma_{ij} = \sigma_{ij}^* \frac{1}{\beta T_0}, \quad N_j = n_j \frac{c_1}{a^2} \frac{\lambda + 2\mu}{\beta T_0} \quad (i, j=1,2), \quad (7)$$

де $c_1 = \sqrt{(\lambda + 2\mu) / \rho}$.

Тепер система (5) та граничні умови (6) запишуться так:

$$(D_1^2 + \chi D_2^2) U_1 + \chi \sigma D_1 D_2 U_2 + \Omega^2 U_1 - D_1 U_3 = 0, \\ \chi \sigma D_1 D_2 U_1 + (\chi D_1^2 + D_2^2) U_2 + \Omega^2 U_2 - D_2 U_3 = 0,$$

$$(D_1^2 + D_2^2 - M)U_3 - \delta M \vartheta = 0; \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_{ij} N_j|_{\Gamma} &= 0, \quad \Sigma_{ij} = \chi(D_j U_i + D_i U_j) + [k\vartheta - U_3] \delta_{ij}, \\ [(D_1 N_1 + D_2 N_2 + \alpha_{\Gamma}) U_3]_{\Gamma} &= \alpha_{\Gamma} T_{\Gamma}, \end{aligned} \quad (9)$$

де

$$\chi = 1/(1 + \sigma), \quad k = (\sigma - 1)/(\sigma + 1), \quad M = -i\Omega, \quad \delta = \frac{\beta^2 T_0}{(\lambda + 2\mu) c \rho},$$

$$\alpha_{\Gamma} = \alpha_{\gamma} / \lambda_t, \quad D_j = \partial / \partial X_j, \quad \vartheta = D_1 U_1 + D_2 U_2,$$

Γ – контур поперечного перетину граничної поверхні у новій системі координат.

Безрозмірний параметр δ називається коефіцієнтом термопружної зв'язаності і характеризує ступінь впливу деформації тіла на зміну температури.

Інтегральні рівняння крайової задачі. Фундаментальні розв'язки системи (8) мають вигляд [11]

$$\begin{aligned} G_k^{(p)} &= a_1 H_0^{(1)}(\gamma r) \delta_{kp} + a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j d_j C_j D_k D_p H_0^{(1)}(\mu_j r), \\ G_3^{(k)} &= \delta M a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j D_k H_0^{(1)}(\mu_j r), \quad G_k^{(3)} = a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j D_k H_0^{(1)}(\mu_j r), \\ G_3^{(3)} &= -a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j (\mu_j^2 - \Omega^2) H_0^{(1)}(\mu_j r), \end{aligned} \quad (10)$$

де

$$d_0 = 1, \quad \mu_0 = \gamma, \quad C_1 = 1/(\gamma^2 - \mu_1^2), \quad C_2 = 1/(\gamma^2 - \mu_2^2),$$

$$a_1 = (\sigma + 1)/4i, \quad C_0 = \sum_{j=1}^2 (-1)^{j-1} \frac{d_j}{\gamma^2 - \mu_j^2},$$

$$\gamma^2 = \Omega^2 (\sigma + 1), \quad a_0 = 1/4i (\mu_1^2 - \mu_2^2),$$

$$d_j = \delta M (\sigma + 1) + \sigma \mu_j^2 + \sigma M,$$

$H_{\nu}^{(1)}(z)$ – функція Ханкеля [12].

Величина $G_i^{(j)}$ позначає амплітуду переміщення U_i ($j=1, 2$) (або температури, якщо $i=3$) за умов дії зосередженої в точці $X=0$ сили у напрямку вісі OX_j (або за умови дії зосередженого в точці $X=0$ джерела тепла, якщо $j=3$).

Для зведення граничної задачі до системи інтегральних рівнянь введемо інтегральні представлення у вигляді згорток

$$U_j(X, \Omega) = \int_{\Gamma} p_k(\zeta) G_j^{(k)}(r, \Omega) dg, \quad (j, k=1, 2, 3) \quad (11)$$

де $G_j^{(k)}(r, \Omega)$ – фундаментальні розв'язки (10), dg – елемент дуги контура Γ , $\zeta \in \Gamma$, $r = |\zeta - X|$.

Представлення (11) коректні, тому що задовольняють рівняння (8) незалежно від вибору функцій p_k , які потрібно визначити з граничних умов (9).

Граничні умови (9) перепишемо у вигляді

$$\begin{aligned} [(D_1 N_1 + \chi D_2 N_2) U_1 + (\chi D_1 N_2 + k D_2 N_1) U_2 - N_1 U_3]_{\Gamma} &= 0, \\ [(k D_1 N_2 + \chi D_2 N_1) U_1 + (\chi D_1 N_1 + D_2 N_2) U_2 - N_2 U_3]_{\Gamma} &= 0, \\ [D_1 N_1 + D_2 N_2 + \alpha_{\Gamma}] U_3]_{\Gamma} &= \alpha_{\Gamma} T_{\Gamma}. \end{aligned} \quad (12)$$

При переміщенні точки X на контур отвору похідні $D_k U_j$ міститимуть сингулярні доданки типу $1/r$, тому при їх підстановці у граничні умови (12) доцільно скористатися формулами Сохоцького-Племеля [12]

$$\left(\int_{\Gamma} \frac{p(\zeta)}{\zeta - X} ds \right)_{X \rightarrow \zeta_0}^{\mp} = \mp \pi p(\zeta_0) e^{-i\psi_0} + \int_{\Gamma} \frac{p(\zeta)}{\zeta - \zeta_0} ds,$$

$$\left(\int_{\Gamma} \frac{p(\zeta)}{\bar{\zeta} - \bar{X}} ds \right)_{X \rightarrow \zeta_0}^{\mp} = \mp \pi p(\zeta_0) e^{i\psi_0} + \int_{\Gamma} \frac{p(\zeta)}{\bar{\zeta} - \bar{\zeta}_0} ds, \quad \zeta, \zeta_0 \in \Gamma, \quad X \notin \Gamma. \quad (13)$$

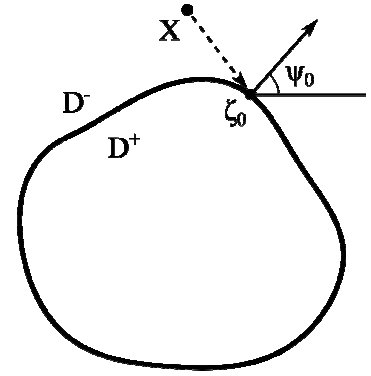


Рис. 2

Верхній індекс « $\mp$ » позначає область, з якої точка X прямує до границі Γ (рис. 2).

Підстановка виразів (11) у граничні умови (12) з урахуванням формул (13) дозволяє одержати систему інтегральних рівнянь II роду

$$-\frac{1}{2} p_j(\zeta_0) + \int_{\Gamma} p_m(\zeta) K_{jm}(\zeta, \zeta_0) dg = W_j(\zeta_0), \quad (j, m = 1, 2, 3) \quad (14)$$

де

$$K_{11} = \frac{a_0 \chi}{2} (N_1 \cos 3\alpha + N_2 \sin 3\alpha) \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 H_3^{(1)}(\mu_j r) -$$

$$-\frac{a_0 \chi}{2} (N_1 \cos \alpha (2\sigma + 1) + N_2 \sin \alpha) \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 H_1^{(1)}(\mu_j r) +$$

$$+ \delta M a_0 \cos \alpha N_1 \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r) + a_1 \mu_0 (N_1 \cos \alpha + \chi N_2 \sin \alpha) H_1^{(1)}(\mu_0 r),$$

$$K_{12} = -\frac{a_0 \chi}{2} \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 \left\{ (N_2 \cos 3\alpha - N_1 \sin 3\alpha) H_3^{(1)}(\mu_j r) + \right.$$

$$\left. + (N_2 \cos \alpha + (2\sigma - 1) N_1 \sin \alpha) H_1^{(1)}(\mu_j r) \right\} + a_0 \delta M \sin \alpha \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r) +$$

$$+ a_1 \mu_0 \chi (N_2 \cos \alpha + (\sigma - 1) N_1 \sin \alpha) H_1^{(1)}(\mu_0 r),$$

$$K_{13} = -a_0 \chi \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j^2 \left\{ (N_1 \cos 2\alpha + N_2 \sin 2\alpha) H_2^{(1)}(\mu_j r) - N_1 \sigma H_0^{(1)}(\mu_j r) \right\} +$$

$$+ a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j (\mu_j^2 + s^2) N_1 H_0^{(1)}(\mu_j r),$$

$$K_{31} = \delta M a_0 (1 - i\Omega q^2) \alpha_{\Gamma} \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r) \cos \alpha -$$

$$-\frac{\delta M a_0}{2} \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j^2 \left\{ (N_1 \cos 2\alpha + N_2 \sin 2\alpha) H_2^{(1)}(\mu_j r) - N_1 H_0^{(1)}(\mu_j r) \right\},$$

$$K_{32} = \delta M a_0 (1 - i\Omega q^2) \alpha_{\Gamma} \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r) \sin \alpha -$$

$$-\frac{\delta M a_0}{2} \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j^2 \left\{ (N_1 \sin 2\alpha - N_2 \cos 2\alpha) H_2^{(1)}(\mu_j r) - N_2 H_0^{(1)}(\mu_j r) \right\},$$

$$\begin{aligned}
 K_{33} = & -a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j (\mu_j^2 - \Omega^2) (N_1 \cos \alpha + N_2 \sin \alpha) H_1^{(1)}(\mu_j r) + \\
 & + (1 - i\Omega q^2) \alpha_\Gamma a_0 \sum_{j=0}^2 (-1)^j (\mu_j^2 - \Omega^2) H_0^{(1)}(\mu_j r), \\
 K_{21} = & \frac{a_0 \chi}{2} (N_1 \sin 3\alpha - N_2 \cos 3\alpha) \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 H_3^{(1)}(\mu_j r) - \\
 & - \frac{a_0 \chi}{2} (N_1 \sin \alpha + (2\sigma - 1) N_2 \cos \alpha) H_1^{(1)}(\mu_j r) + \delta M a_0 \cos \alpha N_2 \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r) + \\
 & + a_1 \mu_0 \chi ((\sigma - 1) N_2 \cos \alpha + N_1 \sin \alpha) H_1^{(1)}(\mu_0 r), \\
 K_{22} = & -\frac{a_0 \chi}{2} \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 \left\{ H_3^{(1)}(\mu_j r) (N_1 \cos 3\alpha + N_2 \sin 3\alpha) + \right. \\
 & + H_1^{(1)}(\mu_j r) (N_1 \cos \alpha + (2\sigma + 1) N_2 \sin \alpha) \left. \right\} + a_1 \mu_0 H_1^{(1)}(\mu_0 r) (\chi N_1 \cos \alpha + N_2 \sin \alpha) + \\
 & + a_0 \delta M \sin \alpha N_2 \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r), \\
 K_{23} = & -a_0 \chi \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j^2 \left\{ H_2^{(1)}(\mu_j r) (N_1 \sin 2\alpha - N_2 \cos 2\alpha) - H_0^{(1)}(\mu_j r) N_2 \sigma \right\} + \\
 & + a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j (\mu_j^2 - \Omega^2) N_2 H_0^{(1)}(\mu_j r),
 \end{aligned}$$

$p_j(\zeta)$ ($j=1,2,3$) – невідомі густини, $W_m = 0$ ($m=1,2$), $W_3 = \alpha_\Gamma T_\Gamma$, $\zeta, \zeta_0 \in \Gamma$,

Варто відмітити, що інтеграли, які входять до складу отриманих рівнянь – сингулярні, їх треба розглядати у сенсі головного значення. Незважаючи на те, що одержані інтегральні рівняння – сингулярні, вони задовольняють умови теореми Фредгольма (індекс даної системи дорівнює нулю), і тому система (14) однозначно розв'язується. Для числового розв'язку системи (14) використовувався метод механічних квадратур [13]. Рівняння криволінійного контура було записано в параметричному вигляді. Похибка апроксимації інтегралів їх дискретними значеннями контролювалась за допомогою перевірки граничних умов на контурі отвору.

Далі, визначивши невідомі функції $p_j(\zeta)$, знаходимо амплітудні значення переміщень і температури за допомогою представлень (11). Для того, щоб обчислити амплітудні значення компонент тензора напружень на контурі, необхідно знову скористатися формулами Сохоцького-Племеля (13), оскільки інтеграли, що входять до складу напружень, сингулярні. Після деяких алгебраїчних перетворень було отримано такі формули

$$\Sigma_{ij}(\zeta_0) = -p_k(\zeta_0) E_{ijk}(\zeta_0) + \int_{\Gamma} p_k(\zeta) T_{ijk}(\zeta, \zeta_0) d\zeta, \quad \zeta, \zeta_0 \in \Gamma, \quad (15)$$

де

$$\begin{aligned}
 T_{111} = & \frac{a_0 \chi}{2} \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 \left\{ H_3^{(1)}(\mu_j r_0) \cos 3\alpha - (2\sigma + 1) H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \cos \alpha \right\} + \\
 & + a_1 \mu_0 H_1^{(1)}(\mu_0 r_0) \cos \alpha + \delta M a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \cos \alpha, \\
 E_{111} = & \frac{1}{4} \left\{ \sigma \chi (\cos 3\psi_0 + (2\sigma + 1) \cos \psi_0) - 2(\sigma + 1) \cos \psi_0 \right\},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_{112} &= \frac{a_0 \chi}{2} \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 \left\{ H_3^{(1)}(\mu_j r_0) \sin 3\alpha - (2\sigma - 1) H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \sin \alpha \right\} + \\
 &\quad + a_1 (\sigma - 1) \chi \mu_0 H_1^{(1)}(\mu_0 r_0) \sin \alpha + \delta M a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \sin \alpha, \\
 E_{112} &= \frac{1}{4} \left\{ \sigma \chi (\sin 3\psi_0 + (2\sigma - 1) \sin \psi_0) - 2(\sigma - 1) \sin \psi_0 \right\}, \\
 T_{113} &= -a_0 \chi \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j^2 \left\{ H_2^{(1)}(\mu_j r_0) \cos 2\alpha - \sigma H_0^{(1)}(\mu_j r_0) \right\} + a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j (\mu_j^2 - \Omega^2) H_0^{(1)}(\mu_j r_0), \\
 T_{121} &= \frac{a_0 \chi}{2} \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 \left\{ H_3^{(1)}(\mu_j r_0) \sin 3\alpha - H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \sin \alpha \right\} + \\
 &\quad + \chi \mu_0 a_1 H_1^{(1)}(\mu_0 r_0) \sin \alpha + \delta M a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \cos \alpha, \\
 E_{121} &= \frac{1}{4} \left\{ \sigma \chi (\sin 3\psi_0 + \sin \psi_0) - 2 \sin \psi_0 \right\}, \quad E_{122} = \frac{1}{4} \left\{ \sigma \chi (\cos 3\psi_0 + \cos \psi_0) - 2 \cos \psi_0 \right\}, \\
 T_{122} &= -\frac{a_0 \chi}{2} \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 \left\{ H_3^{(1)}(\mu_j r_0) \cos 3\alpha + H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \cos \alpha \right\} + \\
 &\quad + \chi a_1 \mu_0 H_1^{(1)}(\mu_0 r_0) \cos \alpha + \delta M a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \sin \alpha, \\
 T_{123} &= -a_0 \chi \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j^2 H_2^{(1)}(\mu_j r_0) \sin 2\alpha + a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j (\mu_j^2 - \Omega^2) H_0^{(1)}(\mu_j r_0), \\
 T_{223} &= a_0 \chi \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j^2 \left\{ H_2^{(1)}(\mu_j r_0) \cos 2\alpha + \sigma H_0^{(1)}(\mu_j r_0) \right\} + \\
 &\quad + a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j (\mu_j^2 - \Omega^2) H_0^{(1)}(\mu_j r_0) \\
 T_{221} &= -\frac{a_0 \chi}{2} \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 \left\{ H_3^{(1)}(\mu_j r_0) \cos 3\alpha + (2\sigma - 1) H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \cos \alpha \right\} + \\
 &\quad + a_1 \mu_0 \chi (\sigma - 1) \cos \alpha H_1^{(1)}(\mu_0 r_0) + \delta M a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \cos \alpha, \\
 E_{221} &= \frac{1}{4} \left\{ \sigma \chi (\cos 3\psi_0 + (2\sigma - 1) \cos \psi_0) - 2(\sigma - 1) \cos \psi_0 \right\}, \quad E_{113} = E_{123} = E_{223} = 0, \\
 T_{222} &= -\frac{a_0 \chi}{2} \sum_{j=0}^2 (-1)^j d_j C_j \mu_j^3 \left\{ H_3^{(1)}(\mu_j r_0) \sin 3\alpha + (2\sigma + 1) H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \sin \alpha \right\} + \\
 &\quad + a_1 \mu_0 \sin \alpha H_1^{(1)}(\mu_0 r_0) + \delta M a_0 \sum_{j=1}^2 (-1)^j \mu_j H_1^{(1)}(\mu_j r_0) \sin \alpha, \\
 E_{222} &= \frac{1}{4} \left\{ \sigma \chi (\sin 3\psi_0 + (2\sigma + 1) \sin \psi_0) - 2(\sigma + 1) \sin \psi_0 \right\},
 \end{aligned}$$

$r_0 = |\zeta - \zeta_0|$, ψ_0 – кут між нормаллю у точці ζ_0 та віссю Ox_3 (рис. 2).

Якщо потрібно розрахувати напруження у точці, яка не належить контуру отвору, можна скористатися формулами (15), не враховуючи в них позаінтегральні доданки, тобто, прийняти $E_{ijk} = 0$.

Результати розрахунків. Розглянемо довгий циліндр з круговим та еліптичним поперечним перерізом, через бічну поверхню якого відбувається теплообмін за законом Ньютона. На рис. 3 і 4 наведені розрахунки амплітуди безрозмірного напруження Σ_θ залежно від безрозмірної частоти коливань Ω для задачі термопружності у зв'язаній та незв'язаній постановці (циліндр зі штучного алмазу з круговим та еліптичним отвором відповідно). При цьому $a/b = 1,5$ – відношення півосей еліпса, $\alpha_\gamma = 10 \text{ Вт/(м}^2\text{К)}$, $\theta_\gamma^* = 1,5 \times T_0$. Усі розрахунки було проведено для точки граничного контуру, що знаходиться на додатній півосі OX_1 . Розв'язок незв'язаної задачі будемо мати, якщо у всіх вищенаведених викладках прийняти $\delta \rightarrow 0$.

Нижче (табл. 1) наведені термомеханічні характеристики матеріалів [6].

Таблиця 1

Фізичні сталі матеріалів

	$\lambda, 10^{10} \text{ Па}$	$\mu, 10^{10} \text{ Па}$	$\alpha_t, 10^{-5} \text{ 1/К}$	$\rho, \text{ кг/м}^3$	$c, \text{ Дж/кгК}$	$\lambda_t, \text{ Вт/мК}$	δ
алюміній	8,135	2,61	2,31	2707	896	237	0,042
штучний алмаз	27,78	41,67	0,118	3500	0,47	2000	0,634

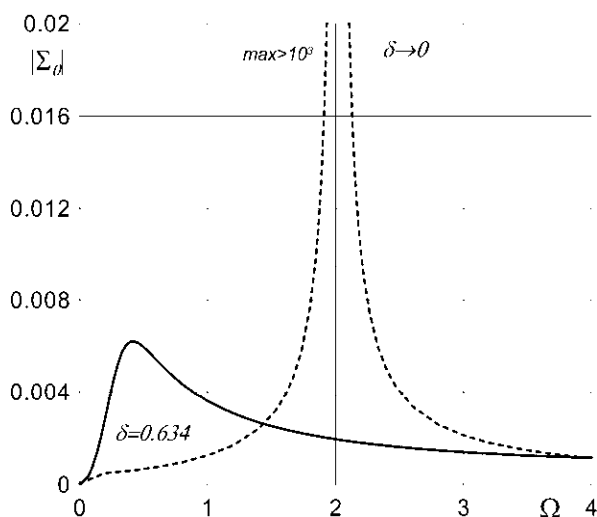


Рис. 3. Розподіл амплітуди кільцевих напружень за частотою при гармонічних коливаннях довгого циліндру з круговим отвором (штучний алмаз).

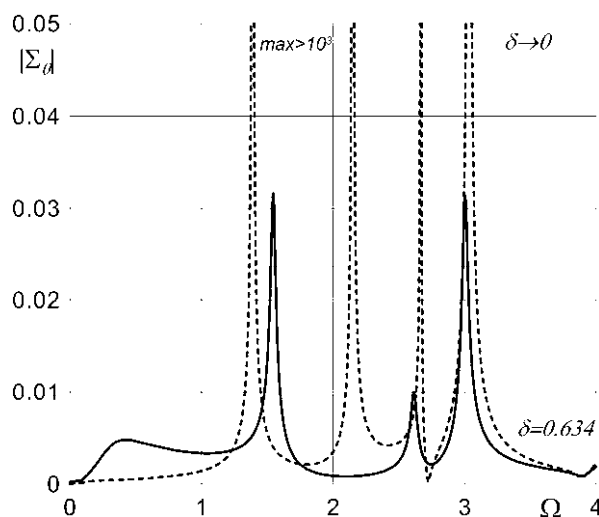


Рис. 4. Розподіл амплітуди кільцевих напружень за частотою при гармонічних коливаннях довгого циліндру з еліптичним отвором (штучний алмаз);

З наведених графіків видно, що у круговому циліндрі виникає резонанс температурних напружень у випадку незв'язаної моделі термопружності, який повністю зникає, якщо враховувати ефект зв'язаності. Для еліптичного циліндру спектр резонансних частот більш складний, але закономірності «згладжування» резонансів зберігаються.

Ступінь зв'язаності полів у штучних алмазах дуже високий (табл. 1). Для еліптичного циліндру з алюмінію значення напружень при резонансних частотах стають скінченними за урахування зв'язаності, але достатньо високими (табл. 2).

Таблиця 2

Характер «згладжування» резонансів у зв'язаній моделі термопружності

	Резонансні частоти	1,0346	1,9434	2,2431	2,4656	2,9195
Значення амплітуди Σ_θ	незв'язана задача	$\sim 10^6$	$\sim 10^5$	$\sim 10^5$	$\sim 10^5$	$\sim 10^2$
	зв'язана	12,268	1,5373	5,5647	3,214	0,09

Висновки. У роботі досліджено гармонічні коливання довгих циліндрів при термічному навантаженні їх бічних поверхонь. У результаті числових експериментів було виявлено, що у зв'язаній задачі термопружності резонанси не виникають, причому ступінь зв'язаності матеріалу суттєво впливає на максимальні значення напружень на поверхні циліндра.

РЕЗЮМЕ

В работе исследованы гармонические термоупругие колебания длинного цилиндра при условиях конвективного теплообмена на его боковой поверхности. Для решения задачи применяется метод интегральных уравнений. Особое внимание уделяется вычислению нормального окружного напряжения на поверхности цилиндра в некотором диапазоне частот колебаний, а также влиянию степени связанности полей на значения и распределения напряжений.

Ключевые слова: гармонические колебания, связанная задача термоупругости, интегральные уравнения, конвективный теплообмен.

SUMMARY

In paper the time-harmonic thermoelastic oscillations of the infinitely long cylinder under the thermal convection on its boundaries are investigated. For the solving of the problem the integral equations method is applied. Much attention is given to stress evaluation for some frequency range and influence of the coupling degree to the stress distribution.

Keywords: harmonic oscillations, coupled thermoelastic problem, integral equations, convective heat transfer.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Новацкий В. Динамические задачи термоупругости / В. Новацкий. – М.: Мир, 1970. – 255 с.
2. Подстригач Я. С. Обобщенная термомеханика / Я. С. Подстригач, Ю. М. Коляно. – К.: Наук. думка, 1976. – 311 с.
3. Карнаухов В. Г. Об исследованиях А. Д. Коваленко по термомеханике связанных полей в материалах и элементах конструкций и их дальнейшем развитии / В. Г. Карнаухов // Прикладная механика. – 2005. – Т. 41, № 9. – С. 16-25 с.
4. Ковалев В. А. Связанные динамические задачи гиперболической термоупругости / В. А. Ковалев, Ю. Н. Радаев, Д. А. Семенов // Изв. Саратов. ун-та Нов. сер. Сер. Математика. Механика. Информатика. – 2009. – Т. 9, вып. 4(2). – С. 94-127.
5. Пырьев Ю. А. Распространение волн в упругих средах с учетом связанности физико-механических полей / Ю. А. Пырьев. – М.: СИП РИА, 1999. – 206 с.
6. Лычев С. А. Замкнутые решения краевых задач связанной термоупругости / С. А. Лычев, А. В. Манжиров, С. В. Юбер // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. – 2010. – № 4. – С. 138-154.
7. Алтухов Е. В. Однородные решения трехмерных задач о распространении гармонических волн в трансформированных термоупругих пластинах / Е. В. Алтухов, В. П. Шевченко // Доповіді Національної академії наук. – 2007. – № 4. – С. 49-53.
8. Рубцов Ю. К. Исследование нестационарного пространственного распространения упругих волн от полостей при действии силовых и температурных напряжений / Ю. К. Рубцов, Е. Н. Борисов // Прикладная механика. – 2006. – Т. 42, № 8. – С. 79-88.
9. Sherief H. H. A problem in generalized thermoelasticity for an infinitely long annular cylinder / H. H. Sherief, M. N. Anwar // International Journal of Engineering Science. – 1988. – Vol. 26, No 3. – P. 301-306.
10. Стасюк Г. Б. Система рівнянь динамічної задачі термопружності в напруженнях для еліптичного циліндра / Г. Б. Стасюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 57-62.
11. Kobzar' V. N. The plane dynamic problem of coupled thermoelasticity / V. N. Kobzar', L. A. Fil'shtinskii // Journal of Applied Mathematics and Mechanics. – 2008. – Vol. 72. – P. 611-618.
12. Владимиров В. С. Уравнения математической физики / В. С. Владимиров. – М.: Наука, 1971. – 512 с.
13. Белоцерковский С. М. Численные методы в сингулярных интегральных уравнениях / С. М. Белоцерковский, И. К. Лифанов. – М.: Наука, 1985. – 253 с.

Надійшла до редакції 28.12.2010 р.

УДК 669.295.781:539.216.2

УТВОРЕННЯ ТА ЗРОСТАННЯ СТОВПЧАСТОЇ СТРУКТУРИ НАНОПОКРИТТІВ HfB_2 , ЩО БУЛИ ОСАДЖЕНІ ПРИ МАГНЕТРОННОМУ РОЗПИЛЮВАННІ*А. І. Бажин, О. А. Гончаров*, В. А. Коновалов*, Г. В. Корніч**, В. І. Кіпріч**, В. А. Ступак, А. Є. Покинтелиця***Донбаська державна машинобудівна академія, м. Краматорськ****Запорізький національний технічний університет, м. Запоріжжя*

Плівки диборидів перехідних металів широко застосовуються в якості захисних, зносостійких покриттів на інструментах для металообробки. Запропоновано дифузійно-подібну модель формування стовпчастої структури в покриттях на основі дибориду гафнію. Проведено розрахунки впливу зовнішніх параметрів на зростання текстурованої плівки. Отримані дані узгоджуються з експериментальними.

Ключові слова: плівки, структура, фізичні процеси напилювання, властивості плівок, моделювання динаміки зростання.

Вступ. Плівкові покриття боридів перехідних металів, особливо у наноструктурному стані, викликають сьогодні підвищений інтерес дослідників завдяки високим фізико-механічним характеристикам. Безумовними лідерами за кількістю публікацій є борид титану [1] і сполуки на основі бориду титану [2]. Менш досліджені бориди хрому [3], цирконію [4], ванадію [5] та гафнію [6]. На наш погляд, покриття, які отримані у системі Hf-B , повинні бути дуже перспективними для використання в якості захисних твердих шарів. За фізико-механічними характеристиками бориди гафнію не поступаються дослідженим боридам перехідних металів (TiB_2 , ZnB_2 , CrB_2), а за стійкістю проти окислення у атмосфері за високих ($\sim 1000^\circ\text{C}$) температур перевершують всі перераховані вище бориди. Цей матеріал поєднує в собі велику твердість і при цьому має високу стійкість до пружної і пластичної деформації.

Синтез та дослідження плівок в нанокристалічному стані особливо актуальні, оскільки відомо, що перехід у цей стан супроводжується зростанням твердості у 1,5 рази і зниженням модулю пружності на 20-40%. Вказана особливість реалізується за рахунок формування стовпчастої структури, яку спостерігали автори [6-7] у випадку покриттів TaB_2 і HfB_2 .

У даній роботі була запропонована дифузійно-подібна модель формування стовпчастої структури диборидів гафнію і проведені розрахунки впливу зовнішніх параметрів на зростання текстурованої плівки.

Обґрунтування моделі формування стовпчастої структури. Під час конденсації з високоенергетичних потоків відбувається надшвидка термалізація енергії атомів, з яких складається плівка. Це призводить до утворення низькорозмірних структур плівкових матеріалів. Даний факт знайшов своє підтвердження при формуванні плівок диборидів перехідних металів [8,9]. При цьому, процес структурного упорядкування залежить від енергетичних умов, в яких відбувається формування плівкових конденсатів.

Дамо якісний опис фізичного процесу, що відбувається на поверхні підкладки і призводить до утворення критичного зародку з упорядкованою кристалічною структурою.

Як було показано авторами для диборидів титану [10], диборидів танталу [11], а також при формуванні конденсатів квазібінарної боридної системи W-Ti-B [12], яка кристалізується подібно до вищевказаних диборидів у кристалічну ґратку структурного типу AlB_2 , в початковий момент часу на підкладці утворюється конденсат у хаотичному, неупорядкованому стані. І як показують дослідження багатьох авторів [13, 14], при певних умовах, тобто при низьких енергіях магнетронного розпилення і при низьких температурах підкладки (близьких до 100°C), в процесі кристалізації плівки дальнього упорядкування не відбувається. Таким чином, плівки формуються або в аморфному (кластерному), або в наноструктурному стані і не мають чітко вираженої текстури. Початок процесу кристалізації можливий при локалізації енергії, яка виділяється в сформованому шарі, шляхом збільшування енергії в певній області. Дослідження багатьох авторів демонструють [1, 15], що температура підкладки також істотно впливає на ступінь упорядкованості плівок, а саме, на довершеність текстури (00.1), що врешті визначає їх твердість і модуль пружності.

Таким чином, процес формування залежить від енергії частинок, що падають, і температури підкладки, тобто визначається терморадіаційним ефектом. При цьому, як показують дослідження [16], за ефективністю впливу на структуру плівок, що формуються, радіаційний фактор у багато разів перевищує термічний фактор класичної теорії зародження. Головною рушійною силою фазового перетворення є різниця вільних енергій системи в її початковому і кінцевому станах. При цьому, центрами утворення

зародків виступають дефекти кристалічної ґратки матеріалу підкладки. Розглянемо більш детально фізичний процес створення дефектів на підкладці часточками, що падають.

Як відомо, якщо на поверхні мішені знаходяться атоми кількох сортів (Me і B), ефективність їх розпилення різниться через відмінності у масах і енергіях зв'язку. Внаслідок цього, відбувається переважне розпилення атомів одного сорту, що було помічено раніше багатьма авторами [17]. Цей процес, в залежності від швидкості розпилення, може тривати протягом декількох хвилин. У подальшому розпилення атомів різних сортів стає рівномірним, відбувається стехіометричне вирівнювання.

На рис. 1 схематично зображені процеси, які відбуваються на поверхні підкладки. Цифрами позначено: 1-підкладка, 2-хаотичний шар, 3-скупчення дефектів (кластер), 4-іони, що падають $\text{Me}^{\pm}$ і $\text{B}^{\pm}$ $3\div 7\%$ ($E\sim 20\div 50$ eV), 5-нейтральні атоми Me і B ($E\sim 2\div 5$ eV), 6-іони $\text{Ar}^{\pm}$ ($E\sim 200\div 400$ eV), 7-мішень, яку розпилюють іони $\text{Ar}^{\pm}$, 8-область підвищеної густини виділення енергії. При ВЧ-магнетронному розпиленні мішень розпилюється у вигляді іонів та нейтральних атомів. При цьому, частка іонів може знаходитись в межах від 3 до 7%, а їх енергії можуть сягати ~ 60 eV [18]. Крім того, існують нейтральні часточки з підвищеною енергією, які також можуть створювати дефекти на підкладці. Точкові дефекти можуть бути центрами утворення зародків. Розподіл цих дефектів і подальший їх відпал безпосередньо впливають на характеристики плівки, що осаджується.

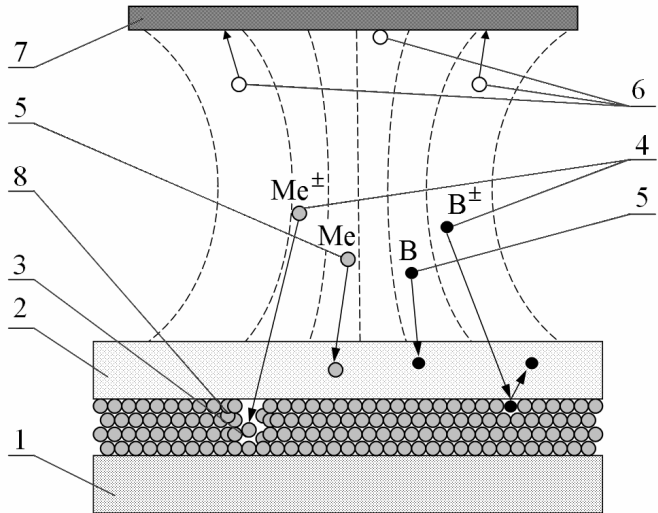


Рис. 1

Під час бомбардування підкладки часточками різних енергій утворюються області з підвищеною густиною енергії, яку можна порівняти з енергією активації кінетичних процесів. Якщо певний об'єм неупорядкованої фази має надлишок енергії – це може призводити до перебудови ґратки.

Опис моделі. Дослідження, які були проведені при нанесенні плівкових покриттів: TaB_2 та HfB_2 при ВЧ-магнетронному розпиленні, продемонстрували, що за наявності на підкладці позитивного потенціалу зсуву, формується характерна стовпчаста структура у напрямку нормалі к поверхні (00.1) [19 – 23].

На довільну підкладку (скло, сталь), вплив якої не враховується, осаджуються з низькоенергетичного пучка частинки двох компонентів – гафнію й бору (або танталу і бору) (рис. 2). При цьому на поверхні утворюється аморфний шар з бориду гафнію («каша»). Частинки, що падають на поверхню, можуть розпилювати атомні частинки з аморфного шару. Крім того, відбувається інтенсивна дифузія частинок по його поверхні. Зародки стовпів, що представляють собою кристаліти HfB_2 , які утворюються в «каші» завдяки радіаційним дефектам і температурним флуктуаціям, є точками стоку атомів для поверхневої дифузії. У підсумку, на відкритій грані кристалу HfB_2 розпочинається зростання стовпа, за рахунок частинок гафнію й бору, що падають на поверхню з пучка та рухаються по підкладці внаслідок поверхневої дифузії. Частинки, що дифундують по поверхні, переходять на бічну грань стовпа й продовжують рух вздовж градієнтів концентрації компонентів, спрямованих від торця до основи стовпа, тому що торець є концентраційним стоком. На торці стовпа атоми обох компонентів утворюють кристалічну структуру, що призводить до зростання нанокристалу. Крім того, відповідно прийнятим модельним уявленням, на зростаючому торці стовпа відбуваються процеси напилювання й розпилювання.

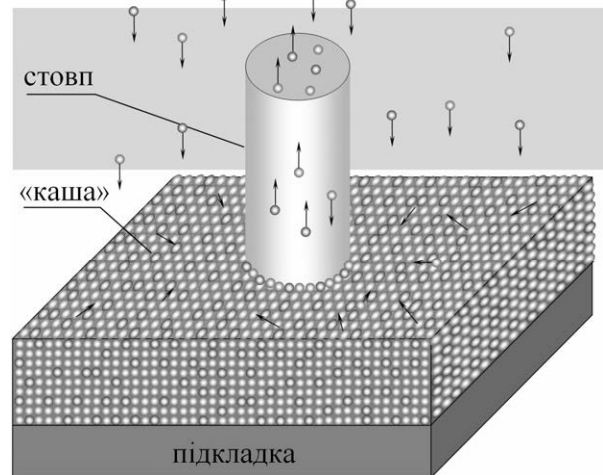


Рис. 2. Процеси, що відбуваються при зростанні стовпа

Система рівнянь. Однією з розповсюджених і зручних методик моделювання процесів приповерхневого масопереносу є дифузійне наближення [24]. Для опису динаміки зростання наностовпа була запропонована система наступних дифузійно-подібних рівнянь:

$$\frac{\partial C_{Hf}^{sf}}{\partial t} = \frac{I_{Hf}}{n} \left[\alpha_{11}^{sf} C_{Hf}^{sf} + \alpha_{12}^{sf} C_B^{sf} - Y_{11}^{sf} C_{Hf}^{sf} \right] - \frac{I_B Y_{12}^{sf}}{n} \cdot C_{Hf}^{sf} + D_{Hf}^{sf} \frac{\partial^2 C_{Hf}^{sf}}{\partial x^2} + D_{Hf}^{sf} \frac{\partial^2 C_{Hf}^{sf}}{\partial y^2},$$

$$\frac{\partial C_B^{sf}}{\partial t} = \frac{I_B}{n} \left[\alpha_{21}^{sf} C_{Hf}^{sf} + \alpha_{22}^{sf} C_B^{sf} - Y_{22}^{sf} C_B^{sf} \right] - \frac{I_{Hf} Y_{21}^{sf}}{n} \cdot C_B^{sf} + D_B^{sf} \frac{\partial^2 C_B^{sf}}{\partial x^2} + D_B^{sf} \frac{\partial^2 C_B^{sf}}{\partial y^2},$$

$$\frac{\partial C_{Hf}^{vs}}{\partial t} = D_{Hf}^{vs} \frac{\partial^2 C_{Hf}^{vs}}{\partial z^2},$$

$$\frac{\partial C_B^{vs}}{\partial t} = D_B^{vs} \frac{\partial^2 C_B^{vs}}{\partial z^2},$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{Hf}^{butt}}{\partial t} = & \frac{I_{Hf}}{N} \left[\alpha_{11}^{butt} (C_{Hf+B}^{butt}) \cdot C_{Hf}^{butt} + \alpha_{12}^{butt} (C_{Hf+B}^{butt}) \cdot C_B^{butt} - Y_{11}^{butt} (C_{Hf+B}^{butt}) \cdot C_{Hf}^{butt} \right] - \\ & - \frac{I_B Y_{12}^{butt} (C_{Hf+B}^{butt})}{N} \cdot C_{Hf}^{butt} + D_{Hf}^{s/b} \frac{\partial^2 C_{Hf}^{butt}}{\partial z^2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_B^{butt}}{\partial t} = & \frac{I_B}{N} \left[\alpha_{21}^{butt} (C_{Hf+B}^{butt}) \cdot C_{Hf}^{butt} + \alpha_{22}^{butt} (C_{Hf+B}^{butt}) \cdot C_B^{butt} - Y_{22}^{butt} (C_{Hf+B}^{butt}) \cdot C_B^{butt} \right] - \\ & - \frac{I_{Hf} Y_{21}^{butt} (C_{Hf+B}^{butt})}{N} \cdot C_B^{butt} + D_B^{s/b} \frac{\partial^2 C_B^{butt}}{\partial z^2}, \end{aligned}$$

де

x, y – координати на підкладці;

z – координата уздовж бічної поверхні стовпа (висота над підкладкою);

t – час;

C_{Hf}^{sf}, C_B^{sf} – поверхневі концентрації гафнію й бору на підкладці;

C_{Hf}^{vs}, C_B^{vs} – поверхневі концентрації гафнію й бору на бічній грані стовпа;

$C_{Hf}^{butt}, C_B^{butt}$ – поверхневі концентрації гафнію й бору на торці стовпа;

α_{ij} – коефіцієнти прилипання частинки i до частинки j , ($i, j = 1, 2$);

$\alpha_{ij}^{butt} (C_{Hf+B}^{butt})$ – коефіцієнти прилипання залежно від сумарної концентрації на торці стовпа;

Y_{ij} – коефіцієнти розпилення частинки i частинкою j , ($i, j = 1, 2$);

$Y_{ij}^{butt} (C_{Hf+B}^{butt})$ – коефіцієнти розпилення залежно від сумарної концентрації на торці стовпа;

n – поверхнева концентрація цілком заповненого ростового шару атомів на підкладці;

N – поверхнева концентрація цілком заповненого ростового шару атомів на торці стовпа;

I_{Hf} і I_B – густина потоку частинок, гафнію й бору, які бомбардують підкладку;

D_{Hf}^{sf}, D_B^{sf} – коефіцієнти поверхневої дифузії відповідного компонента на підкладці;

D_{Hf}^{vs}, D_B^{vs} – коефіцієнти поверхневої дифузії відповідного компонента на бічній грані стовпа;

$D_{Hf}^{s/b}, D_B^{s/b}$ – коефіцієнти дифузійного перескоку відповідного компонента з бічної грані на то-

рець стовпа.

Граничні умови. У початковий момент часу підкладка передбачається чистою.

Зовнішні межі розрахункової області підкладки підкоряються умові «плаваючих меж», запропонованої авторами моделі:

$$C(L, K, t) = C(x_L, y_K, t - \Delta t),$$

де

Δt – розрахунковий крок чисельної схеми;

$C(L, K, t)$ – концентрація, що обчислюється, на межі в точці L, K ;

$C(x_L, y_K, t - \Delta t)$ – концентрація в прилеглий до межі точці в попередній момент часу.

У даній моделі має місце постійний потік речовини на поверхню. Таким чином, константні граничні умови або додаткові потокові рівняння можуть створити неправомірний стік або джерело речовини. У випадку «плаваючих меж» межа завжди приймає значення сусідньої області, що розраховується, у попередній момент часу. У випадку малих значень часового кроку Δt , звичайного для подібних завдань, викривлення результатів не відбувається.

Крайові точки. У розглянутій моделі зростання стовпа на поверхні необхідно врахувати дві крайові точки (рис. 3):

- перехід частинок між підкладкою та бічною гранню стовпа,
- перехід частинок між бічною гранню і торцем стовпа.

Використовуючи кінцево-різницеву схему можна описати точки переходу в такий спосіб:

$$\frac{C_{cr}^t - C_{cr}^{t-\Delta t}}{\Delta t} = D \frac{C_{sf}^{t-\Delta t} - 2C_{cr}^{t-\Delta t} + C_{vs}^{t-\Delta t}}{h^2},$$

де

h – крок різницевої схеми;

$C_{cr}^t, C_{cr}^{t-\Delta t}$ – точка переходу в поточний і попередній момент часу;

$C_{sf}^{t-\Delta t}, C_{vs}^{t-\Delta t}$ – сусідні розрахункові точки, що відстоять від крайової на h , з боку підкладки та стовпа, відповідно;

D – коефіцієнт переходу з підкладки на стовп. Приблизно, D можна прийняти рівним коефіцієнту дифузії по підкладці.

Точку переходу зі стовпа на торець можна описати в такий спосіб. У моделі прийнято, що атоми накопичуються (або вилітають) на торці. Зворотний перехід частинок з торця на бічну поверхню вважається малоімовірним, тому перескок атомів на торець обмежений тільки коефіцієнтами $D_{Hf}^{s/b}$ і $D_B^{s/b}$.

Тому в модель було введено поняття, визначене як концентрація перескоку C^{tr} :

$$C_t^{tr} = \frac{D^{s/b} \cdot \Delta t}{h^2} C_t^{vs},$$

$$C_t^{vs} = C_t^{vs} - C_t^{tr}. \quad (1)$$

Рівняння (1) вносить поправки до рівнянь, що описують дифузію частинок по стовпу, тому що на цьому ж часовому кроці з поточного розрахункового шару частина частинок піде на торець.

Дифузійно-подібні рівняння, що описують модель зростання стовпа на поверхні вирішуються за допомогою кінцево-різницевої схеми. Звичайно, розрахункова область зображується у вигляді сітки. У цьому випадку, елементи (комірці) сітки будуть відрізнятися один від іншого за фізичними властивостями, а отже й за рівняннями. Тому був розроблений «сітковий алгоритм» розв'язки, який до запуску розрахунків підготовляє сітку, визначаючи властивості різних комірок. Цей же алгоритм «виписує» на сітці стовп, перетворюючи окружність основи стовпа в багатокутник, придатний для кінцево-різницевого розрахунку.

Для тестових розрахунків були отримані наступні значення коефіцієнтів прилипання та розпилювання (табл. 1). Частина коефіцієнтів моделі була розрахована за допомогою відомих програм TRIM і SUSPRE. Оцінка коефіцієнтів прилипання проводилася за формулою:

$$\alpha = 1 - \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x_0}{\sqrt{2} \cdot \sigma} \right)$$

де x_0 і σ – максимальне значення профілю концентрації, і його стандартне відхилення, отримані за допомогою програми SUSPRE.

Для чисельних експериментів значення коефіцієнтів дифузії були $\sim 10^{-16} - 10^{-17} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

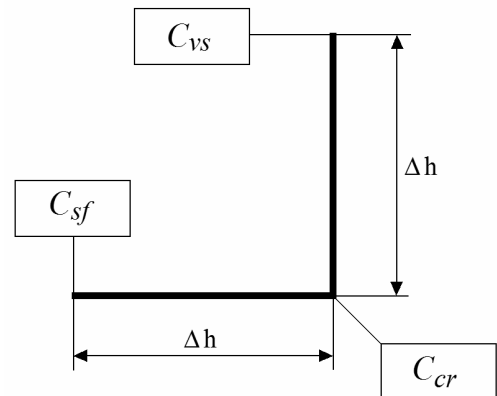


Рис. 3. Точка переходу між підкладкою та стовпом

Таблиця 1

Коефіцієнти напильовання й розпилювання

E, eV		100	200	400
Hf-Hf	α_{11}	0,918	0,909	0,904
	Y_{11}	0,15	0,32	0,74
Hf-B	α_{12}	1	1	1
	Y_{12}	0,06	0,14	0,27
B-Hf	α_{21}	0,666	0,669	0,675
	Y_{21}	0,03	0,08	0,14
B-B	α_{22}	0,952	0,958	0,966
	Y_{22}	0,07	0,15	0,23

Результати чисельних експериментів. Використовуючи розроблену модель, був проведений ряд чисельних експериментів з різними вхідними параметрами. Розглянута підкладка мала розміри $50 \times 50 \text{ \AA}$. Використовувалися енергії частинок, що бомбардують, 100, 200, 400 еВ, густини потоку від 10^{15} до $10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

На рис. 4 подані графіки для різної енергії частинок, які бомбардують поверхню.

Глибина аморфного шару «каші» зменшується зі збільшенням енергії бомбардування. Динаміка зростання стовпа в діапазоні 100–400 еВ при густині потоку $I = 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ змінюється дуже мало. На рисунку графіки практично ідентичні. Це пов'язане з тим, що більш інтенсивне розпилювання з підвищеною енергією не стосується частинок, що вступили в кристалічний зв'язок. Один з компонентів, концентрація якого вище за величину, що відповідає стехіометричній рівновазі, буде розпилюватися інтенсивніше. Однак, зростання стовпа буде відбуватися при достатньому накопиченні іншого компонента, який менш піддатливий до розпилювання.

Значний вплив на процес зростання стовпа виявляє значення густини потоку частинок, що бомбардують поверхню.

Як видно з рис. 5, при збільшенні густини потоку частинок, що бомбардують, на порядок, довжина стовпа значно зросла. Це пов'язане з більшим припливом речовини на торець стовпа, у порівнянні з першим випадком. Аморфний шар на підкладці теж збільшився, але помітно менше, тому що при зростанні потоку збільшилося й розпилення речовини.

Так само були розглянуті випадки невеликого збільшення густини потоку. На рис. 6 представлені випадки, коли густина потоку різних компонентів збільшувалася в 2 рази, у порівнянні з початковою. Видно, що для подвоєного потоку гафнію збільшення швидкості зростання стовпа досить незначне. Якщо збільшити густину потоку для бору, можна побачити значне збільшення динаміки зростання стовпа. Це пов'язано з тим, що при побудові кристалічної ґратки на один атом гафнію припадає два атоми бору. У такий спосіб витрати бору при зростанні стовпа у два рази більше, що гальмує кристалізацію на торці при рівних потоках речовини.

Дифузія (температура) також вносить помітний вклад у динаміку зростання стовпа.

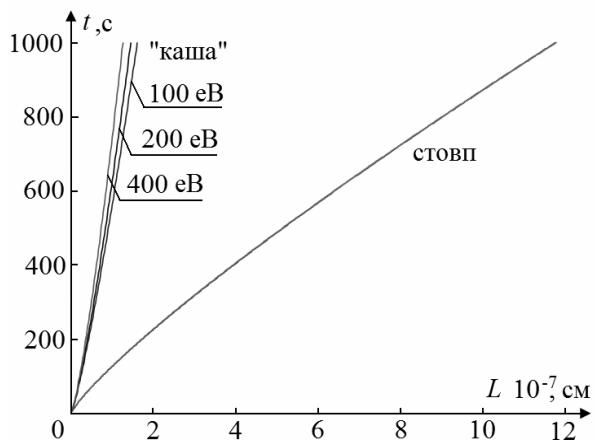


Рис. 4. Динаміка зростання стовпа та аморфного шару для різних енергій частинок, що бомбардують.
 $I = 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

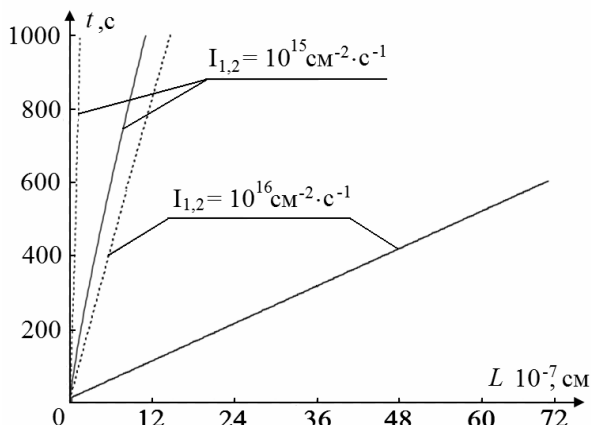


Рис. 5. Динаміка зростання стовпа (суцільна лінія) та аморфного шару (пунктирна лінія) для різної густини потоку частинок, що бомбардують. $E = 100 \text{ еВ}$

Як видно з рис. 7 збільшення коефіцієнта поверхневої дифузії викликає збільшення швидкості зростання стовпа, і одночасно зменшує ріст аморфного шару. Цей ефект пов'язаний зі збільшенням потоку речовини з підкладки, по бічній грані стовпа на його торець.

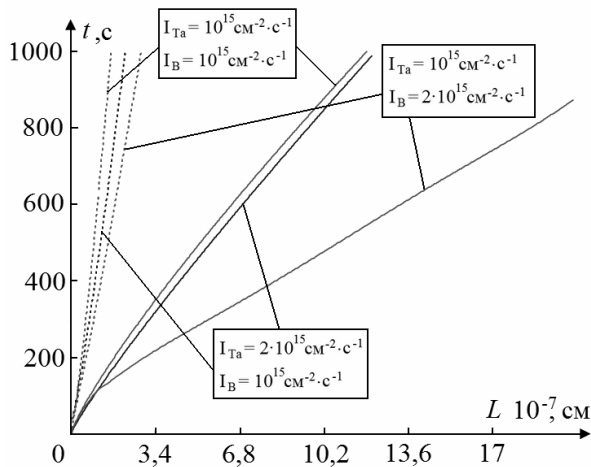


Рис. 6. Динаміка зростання стовпа (суцільна лінія) та аморфного шару (пунктирна лінія) для різної густини потоку частинок, що бомбардують.
 $E = 100$ eV

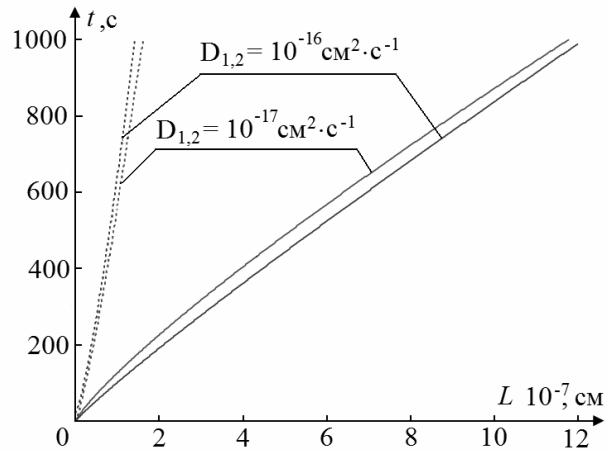


Рис. 7. Динаміка зростання стовпа (суцільна лінія) та аморфного шару (пунктирна лінія) для різних коефіцієнтів поверхневої дифузії. $E = 100$ eV, $I = 10^{15}$ $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

Зародки стовпів можуть мати різні розміри, і відповідно мати різну динаміку зростання. На рис. 8 розглянуті стовпи радіусом 6 і 20 Å. З цього рисунку видно, що при меншому радіусі стовпа, за інших рівних умов він зростає швидше. Це пов'язано з тим, що для зростання йому необхідно менша кількість речовини. Видно так само, що аморфний шар на підкладці теж зростає повільніше, тому що менше атомів ідуть із підкладки на торець стовпа. Розрахунки, які були проведені в цій роботі, підтверджуються результатами експериментальних досліджень [19-23].

Висновки. Розроблена математична модель зростання об'ємного стовпа на підкладці. Модель дозволяє досліджувати динаміку зростання нанокристалів на поверхні в залежності від зовнішніх параметрів системи, таких як енергія бомбардування, густина потоку частинок, що бомбардують, геометрія кристалів та ін.

Проведені чисельні експерименти, які демонструють особливості зростання наностовпів на поверхні підкладки. Отримані дані динаміки зростання стовпів і аморфного шару в залежності від енергії, потоку іонного пучка, що бомбардує поверхню, температури і радіусу стовпа.

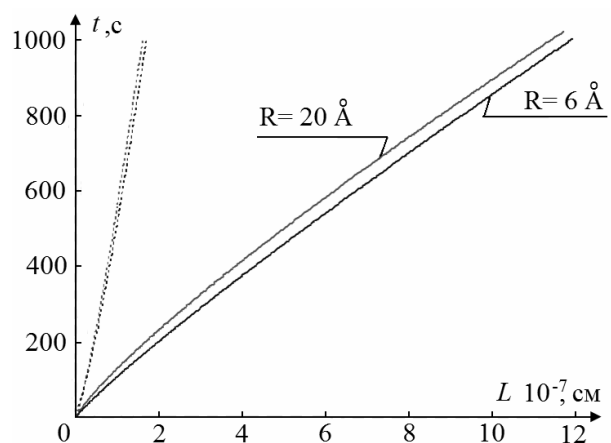


Рис. 8. Динаміка зростання стовпа (суцільна лінія) та аморфного шару (пунктирна лінія) для різних радіусів стовпів. $E = 100$ eV, $I = 10^{15}$ $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

РЕЗЮМЕ

Пленки диборидов переходных металлов широко применяются в качестве защитных, износостойких покрытий на инструментах для металлообработки. Предложена диффузионно-подобная модель формирования столбчатой структуры в покрытиях на основе диборида гафния. Выполнены расчеты влияния внешних параметров на рост текстурированной пленки. Полученные данные согласуются с экспериментальными.

Ключевые слова: пленки, структура, физические процессы напыления, свойства пленок, моделирование динамики роста.

SUMMARY

The films of diborides transition metals are widely used as protective, wear-resistant coatings on tools for metal working. The diffusion-like model of the columnar structure formation in the coatings based on hafnium diboride is proposed. The calculation of the impact of external parameters on the growth of texture film was made. Obtained data and experimental ones are concordant.

Keywords: films, structure, physical process of the deposition, film properties, modeling of growth dynamic.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Losbichler P. Non-reactively sputtered TiN and TiB₂ films: influence of activation energy on film growth / P. Losbichler, C. Mitterer // Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol. 97. – P. 567-573.
2. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings / C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, M. Beschliesser, et al. // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 405-411.
3. Наноструктурные и нанокомпозитные сверхтвёрдые покрытия / А. Д. Коротаев, В. Ю. Мошков, С. В. Овчинников и др. // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, № 5. – С. 103-116.
4. Mitterer C. Sputter deposition of wear-resistant coatings within the system Zr-B-N / C. Mitterer, A. Übleis, R. Ebner // Materials Science and Engineering. – 1991. – Vol. 140. – P. 670-675.
5. Структура и свойства твёрдых и сверхтвёрдых нанокомпозитных покрытий / А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков, В. М. Береснев // Успехи физических наук. – 2009. – №179. – С. 35-64.
6. Влияние потенциала смещения на структуру и состав тонких пленок диборидов тантала и гафния, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления / А. И. Бажин, А. А. Гончаров, В. А. Коновалов, В. А. Ступак // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 7. – С. 79-82.
7. Влияние потенциала смещения ВЧ МРС на формирование структуры и состава пленок боридов переходных металлов / А. И. Бажин, А. А. Гончаров, В. А. Коновалов, В. А. Ступак // Взаимодействие ионов с поверхностью: труды XVIII Междунар. конф.: (Звенигород, 24–28 августа 2007 г.) – Москва, 2007. – С. 184-187.
8. Коновалов В. А. Кинетика нарастания и свойства наноструктурных пленок диборида гафния / В. А. Коновалов, Д. Н. Терпий // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79, № 7. – С. 96-100.
9. Фазоутворення і структура плівок боридів перехідних металів / О. А. Гончаров, П. І. Ігнатенко, В. В. Петухов та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 1. – С. 72-75.
10. Tribological study of nano-multilayered ultra-hard coatings based on TiB₂ / N. Panich, P. Wangyao, S. Hannongbua et al. // Reviews on Advanced Materials Science. – 2006. – Vol. 13.–P. 117-124.
11. Фазообразование, структура и напряженное состояние наноструктурных пленок боридов тантала / А. А. Гончаров, П. И. Игнатенко, В. А. Коновалов и др. // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 103, № 1. – С. 80-85.
12. Соболев О. В. Концентрационно-структурное упорядочение в конденсатах W-Ti-B и W-Ti-C систем / О. В. Соболев // Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи : (Харьков, 23–27 апреля 2007 г.) – Харьков, 2007. – С. 56-64.
13. Андриевский Р. А. Высокорастворяющая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия наноструктурных боронитридных пленок / Р. А. Андриевский, Г. В. Калинин, Д. В. Штанский // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – Вып. 4. – С. 741-746.
14. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д. В. Штанский, С. А. Кулинич, Е. А. Левашов и др. // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – Вып. 6. – С. 1122-1129.
15. Chen J. Growth, structure and stress of sputtered TiB₂ thin films / J. Chen and J. A. Barnard // Materials Science and Engineering A. – 1995. – Vol. 191. – P. 233-238.
16. Соболев О. В. Особенности формирования структуры ионно-плазменных конденсатов в кластерном и нанокристаллическом состояниях / О. В. Соболев // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф.: (Харьков, 24–28 апреля 2006 г.) – Харьков, 2006. – С. 72-80.
17. Зигмунд П. Распыление ионной бомбардировкой, общие теоретические представления / П. Зигмунд, под ред. Р. Бериша // Физическое распыление одноэлементных твердых тел : сб. статей. – М.: Мир, 1984. – Вып. 1 – 231 с.
18. Lin Sh.-T. Growth of tantalum boride films by rf magnetron sputtering / Sh.-T. Lin, Ch. Lee // Journal of The Electrochemical Society. – 2003. – Vol. 150, No 10. – P. G607-G611.
19. Magnetron sputtering of a vanadium diboride target in Ar + N₂ gaseous mixtures / A. I. Bazhin, A. A. Goncharov, V. V. Petukhov et al. // Vacuum. – 2006. – Vol. 80, No 8. – P. 918-922.
20. Состав, структура и свойства наноструктурных пленок боридов тантала / А. А. Гончаров, П. И. Игнатенко, В. В. Петухов и др. // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76. – С. 87-90.
21. Фазообразование, структура и напряженное состояние наноструктурных пленок боридов тантала / А. А. Гончаров, П. И. Игнатенко, В. А. Коновалов и др. // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 103. – С. 80-85.
22. Влияние подложки на ориентацию и структуру тонких пленок, полученных высокочастотным магнетронным распылением мишени диборида тантала / А. А. Гончаров, Г. К. Волкова, В. А. Коновалов, В. В. Петухов // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – Т. 28. – С. 1621-1628.
23. Гончаров А. А. Физические процессы формирования структуры и свойств пленок диборидов переходных металлов / А. А. Гончаров // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111, №3. – С. 1-12.
24. Моделирование роста одномерных поверхностных нанокристаллов в диффузионном приближении / В. И. Киприч, Г. В. Корнич, А. И. Бажин, И. П. Сошников // Взаимодействие ионов с поверхностью: труды XIX Междунар. конф.: (г. Звенигород, 21–25 авг. 2009 г.) – Москва, 2009. – Т. 2. – С. 230-232.

Поступила в редакцию 06.03.2011 г.

УДК 539.22

ВИДЫ ДОМЕННЫХ СТРУКТУР В ПЛЕНКАХ ФЕРРИТОВ-ГРАНАТОВ

Т. Ю. Борисенко

Исследованы доменные структуры (ДС) магнитной пленки $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ и их изменение под влиянием температуры и магнитного поля смещения. Анализируются результаты экспериментов, при которых наблюдаются три вида ДС. Приводятся фотографии различных ДС.

Ключевые слова: доменные структуры, пленка феррит-граната, температура, поле смещения, фазовый переход (ФП).

Введение. Доменные структуры (ДС) магнетиков являются объектом экспериментальных и теоретических исследований как фундаментальной, так и прикладной физики. Пленки ферритов-гранатов привлекают внимание исследователей из-за оптической прозрачности, дающей возможность применять эффект Фарадея для визуального изучения процессов, происходящих в ДС. Эпитаксиальные пленки ферритов-гранатов, выращенные на монокристаллических подложках, наряду с кристаллографической, кубической анизотропией обладают индуцируемой в процессе роста одноосной анизотропией. Это приводит к появлению новых видов ДС [1]. В данной работе поставлена задача изучить поведение различных видов ДС в широком интервале температур и магнитных полей. Исследована пленка состава $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$, имеющая температуру магнитной компенсации (T_K) 120 К, $4\pi M_S = 160 \text{ Гс}$. Использован способ формирования неустойчивых к изменениям внешних параметров ДС путем воздействия импульсным магнитным полем перпендикулярным плоскости пленки, описанным в [2]. Методика исследования ДС описана в [3].

Основные результаты. Получены следующие виды ДС.

1. Гексагональная решетка ЦМД (РЦД) (рис. 1) при температуре формирования (T_f) является

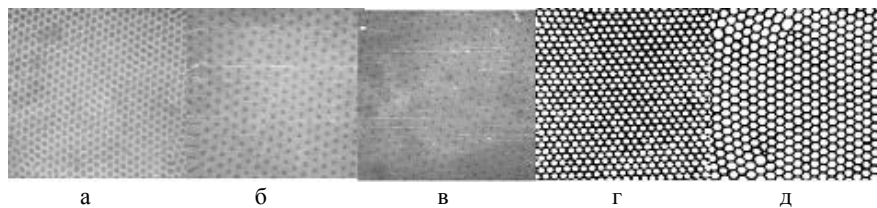


Рис. 1 Влияние H_{cm} на решетку ЦМД пленки $(\text{BiTm})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ $T = \text{const}$

а) 0 Э, б) 60 Э, в) H_K , г) 0 Э, д) -30 Э

равновесной с плотностью упаковки

$$y = d / a = 0,74,$$

где d – диаметр ЦМД, a – период решетки (рис. 1, а). Под действием поля смещения ($H_{cm} > 0$) d уменьшается, a остается постоянным (рис. 1, б). При $H_{cm} = H_K$ (поле коллапса ЦМД) центральный домен гексагональной упаковки исчезает (рис. 1, в). Дальнейший рост поля ведет к коллапсу РЦД. Под действием $H_{cm} < 0$ d увеличивается, a сохраняется, и при $H_{cm} \approx -300 \text{ Э}$. ЦМД превращается в шестиугольник, решетка приобретает вид сотовой структуры (рис. 1, г). При дальнейшем увеличении $H_{cm} < 0$ происходит взрыв сотовой структуры (рис. 1, д).

Если же сформировав РЦД, изменять температуру пленки, то РЦД сохраняется в температурном интервале ΔT , на обоих концах которого в РЦД происходит фазовый переход (ФП): на одном конце, при приближении к температуре компенсации T_K (рис. 2, 3), ФП к равновесной РЦД с большими параметрами, сопровождающийся коллапсом части доменов, на другом, при удалении от T_K , ФП от РЦД к двухфазной структуре, состоящей из блоков новой РЦД и страйпов с сохранением общего числа доменов (рис. 4).

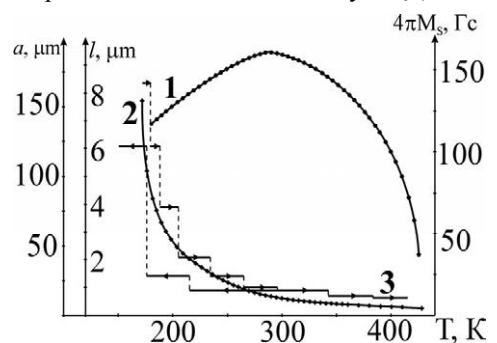


Рис.2 Температурные зависимости

1 – намагниченности насыщения $4\pi M_S$

2 – характеристической длины l

3 – параметра решетки ЦМД

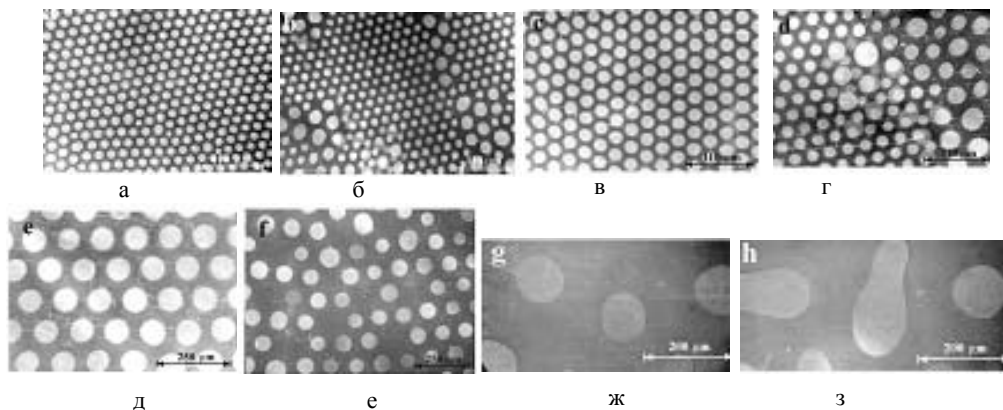


Рис. 3 Доменная структура пленки при охлаждении и различных температурах
а – РЦД при 300К, б – ФП в РЦД при 215К, в – РЦД при 215К, г – фазовый переход в РЦД при 175К,
д – РЦД при 175К, е – низкотемпературный коллапс РЦД при 170К,
ж – изолированные домены при 160К, з – неустойчивые домены при 158К.

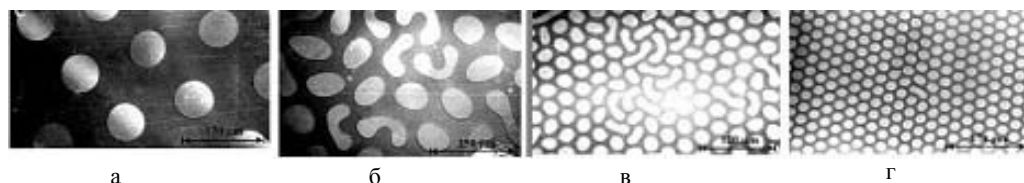


Рис. 4 Доменная структура пленки при нагревании и различных температурах:
а) РЦД при 170 К, б) ФП в РЦД при 180 К, в) ФП в РЦД при 232 К, г) РЦД при 232 К

2. Полосовая ДС (ПДС) может быть сформирована при T_ϕ – температуре формирования (рис. 5, 6).

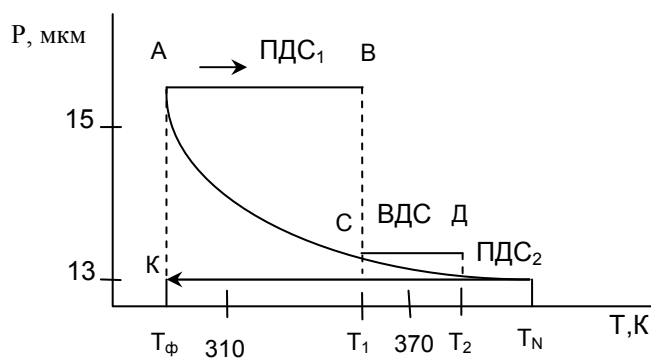


Рис. 5 Влияние температуры на полосовую структуру при нагревании

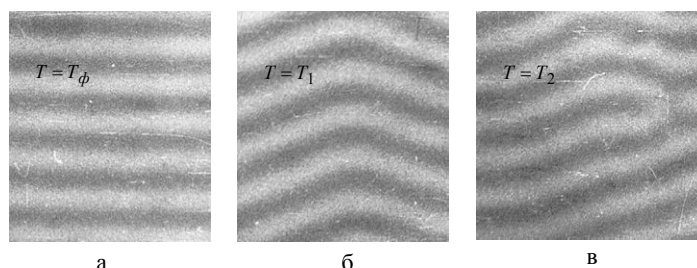


Рис. 6 Виды полосовой структуры в пленке при различных температурах

При нагреве пленки до температуры T_1 ПДС переходит в волновую ДС (ВДС) (рис. 6, б), а затем при T_2 ВДС переходит в ПДС₂ (в) с новым меньшим периодом p [5]. Все эти процессы являются необратимыми.

3. Следующий вид ДС – спиральный домен (СПД), окруженный РЦД. СПД сохраняется при отсутствии магнитных полей. Он состоит из двух полосовых доменов, с антипараллельной намагниченностью, свернутых в спираль Архимеда, имеющую до 50 витков. Размер спирали в 10^2 раз больше диаметра ЦМД. СПД является равновесной ДС, его стабилизирует окружающая РЦД (рис. 7, 8).

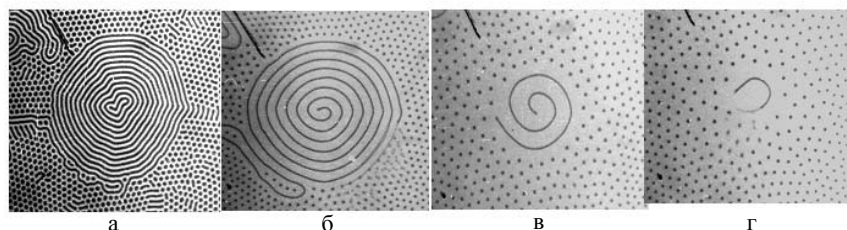


Рис. 7 Влияние $H_{cm} > 0$ на СпД с незакрепленным внешним концом:
а – 0 Э, б – 105 Э, в – 115 Э, г – 117 Э

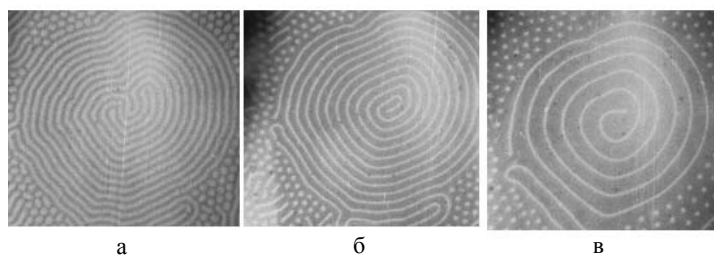


Рис. 8 Влияние $H_{cm} > 0$ на СпД с закрепленным внешним концом
а – 0 Э, б – 55 Э, в – 100 Э

Если на ДС действовать $H_{cm} > 0$, то изменяется длина спирали, число витков, внешний и внутренний диаметр, период полосовой структуры, образующей СпД [6, 7]. При $H < H_k$ РЦД спираль исчезает. На ее месте остается гантелевидный домен (рис. 7, е), состоящий из двух ЦМД, соединенных маленьким страйпом. Это и есть зародыш СпД.

При изменении температуры СпД сохраняется в интервале ΔT , на обоих концах которого его разрушение связано с ФП в РЦД. При удалении от T_k как было описано выше, РЦД распадается на разделенные страйпами блоки новой РЦД, что инициирует переход полосовой структуры спирали в волнообразную. На месте СпД наблюдается ДС вида «цветок». На другом конце ΔT при приближении к T_k в РЦД происходит ФП с уменьшением числа доменов, что вызывает быстрый развал СпД на разрозненные блоки страйпов, это также необратимые процессы (рис. 9).

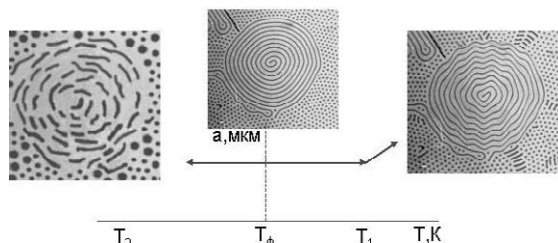


Рис. 9 Спиральная ДС при нагревании и охлаждении

Выводы. В магнитной пленке феррита-гранате можно визуально наблюдать различные типы ДС и изменения в них, индуцированные полем или температурой. Исследования ДС используются как в фундаментальной науке (физике магнитных явлений, физике твердого тела), так и благодаря визуализации ДС и ФП в них, в качестве иллюстративного материала при подготовке научных кадров: в лабораторных работах, в лекциях курсов «Современные проблемы физики», «Электричество и магнетизм».

РЕЗЮМЕ

Досліджували доменні структури (ДС) магнітної плівки $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ і їх зміну під впливом температури і магнітного поля зсуву. Аналізуються результати експериментів, при яких спостерігаються три види ДС. Приводяться фотографії різних ДС.

Ключові слова: доменні структури, плівка ферит-гранату, температура, поле зсуву, фазовий перехід (ФП).

SUMMARY

The domain structures (DS) of $(\text{TmBi})_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ magnetic film and their evolution under the influence of the temperature and magnetic bias field have been investigated. The experimental results are analyzed where three types of DS are observed. The photos of different DS are presented.

Keywords: domain structures, ferrite-garnet film, temperature, bias field, phase transition (PT).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Балбашов А. М. Магнитные материалы для микроэлектроники / Балбашов А. М., Червоненкис А. Я. // – М.: Энергия, 1979. – 216 с.
2. А.с. 14612559 СССР. Способ формирования равновесной решетки цилиндрических магнитных доменов / В. А. Заблоцкий, Ю. А. Мамалуй, Ю. А. Сирюк, Г. С. Ярош / №4240061, заявление 09.03.87.
3. Мамалуй Ю. А. / Термодинамический подход при изучении фазовых переходов в решетках цилиндрических магнитных доменов / Ю. А. Мамалуй, Ю. А. Сирюк, Э. А. Завадский // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Т. 69, № 7. – С. 1023-1026.
4. Сирюк Ю. А. /Решетки цилиндрических магнитных доменов вблизи точки компенсации / Ю. А. Сирюк, Ю. А. Мамалуй, А. В. Безус // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 7. – С. 1645-1652.
5. Термодинамический анализ фазовых переходов в решетке // В. Г. Барьяхтар, Э. А. Завадский, Ю. А. Мамалуй, Ю. А. Сирюк // Физика твердого тела. – 1984. – Т. 26, № 8. – С. . 2381-2386.
6. Мамалуй Ю. А. / Влияние магнитостатического давления на стабильность двухфазной доменной структуры в тонких феррит-гранатовых пленках / Ю. А. Мамалуй, Ю. А. Сирюк // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, № 8. – С. 1458-1461.
7. Спонтанные фазовые переходы в существующих доменных структурах феррит-гранатовых пленок / В. А. Заблоцкий, К. В. Ламонова, Ю. А. Мамалуй, Ю. А. Сирюк // Физика и техника высоких давлений. – 1996. – Т. 6, № 2. – С. 34-40.

Поступила в редакцию 28.02.2011 г.

ПРОГРАММНО-ИМИТАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ГАММА-СКАНЕРА КРУГОВОГО ОБЗОРА С КОДИРУЮЩЕЙ МАСКОЙ

П. Ю. Войлов, А. К. Шевченко, Е. Г. Ярощук
НИПКИ «Искра», г. Луганск

В статье обосновывается целесообразность имитационного моделирования при разработке систем гамма-визуализации, и, в частности, систем с кодированной апертурой. Перечислены требования к программно-имитационной модели, показано её место в комплексном программном обеспечении. Сформирован пример структуры программно-имитационной модели и указаны некоторые особенности её реализации, приведены результаты моделирования и намечено направление дальнейшего совершенствования модели.

Ключевые слова: гамма-визуализация, имитационное моделирование, кодированная апертура.

Введение. В настоящее время актуальной стала проблема локализации источников ионизирующих излучений таких, как нейтронное, рентгеновское и гамма-излучение. Эта проблема возникла в связи с широким использованием ядерно-технических установок (ядерные реакторы, ускорители частиц), широким использованием в технических и диагностических целях радионуклидных источников излучений. Подавляющее большинство ядерных реакций сопровождаются излучением рентгеновских и гамма-квантов. Поэтому распределение источников ионизирующих излучений целесообразно изучать, получая изображения в гамма-лучах. Системы визуализации источников гамма-излучения с пространственной модуляцией первоначально были разработаны для астрономических приложений. Они предназначались для получения изображений источников на больших расстояниях (практически на бесконечности). Однако к настоящему времени уже создан ряд приборов, предназначенных для работы в ближнем поле, одним из которых является гамма-сканер кругового обзора, разработанный в НИПКИ «Искра» [1].

Существенные материальные и трудовые затраты, связанные с созданием подобных приборов, требуют разработки таких моделей, которые позволили бы провести сравнительный анализ различных конструктивных решений и алгоритмов обработки накопленных данных.

Постановка задачи. Система визуализации с пространственной модуляцией основана на пространственном кодировании положения источника излучения с помощью кодирующей маски, состоящей из массива элементов, прозрачных для гамма-излучения и поглощающих его. Маска устанавливается между областью источников и позиционно-чувствительной детектирующей плоскостью так, что любой источник излучения в поле зрения, проектирует тень маски на детектирующую плоскость. Таким образом, кодирующая маска расположена в апертуре системы визуализации.

Пространственное распределение плотности потока в гамма-сканере осуществляется с помощью кодирующей маски, свойства которой такие же, как и свойства масок, применяемых в методе пространственного кодирования. Сканирование пространства осуществляется путем вращения кодирующей маски. Общая схема гамма-сканера кругового обзора показана на рис. 1. В своем составе сканер содержит цилиндрический детектор гамма-излучения 1, вращающуюся цилиндрическую кодирующую маску 2, привод вращения маски 3, датчик углового положения кодирующей маски 4, средства стабилизации спектрометрического тракта 5 и процессор обработки данных 6.

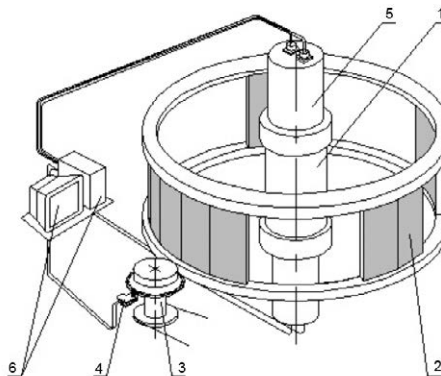


Рис. 1. Схема гамма-сканера кругового обзора

В таком виде гамма-сканер соединяется с персональным компьютером (ПК) через интерфейс передачи данных. К разрабатываемому универсальному программному обеспечению гамма-сканера, работающему на стороне ПК, и обеспечивающему накопление и обработку данных, выдвигаются следующие требования:

- возможность, помимо накопления и обработки данных с реального прибора, обеспечивать также имитацию процесса измерений и запись данных, получаемых в результате симитированной работы гамма-сканера в полях ионизирующего излучения источников произвольного изотопного состава и положения;
- формат записи данных, накопленных в ходе имитационных экспериментов, а также сопутствующей информации, должен был быть идентичен формату данных, накопленных на реальном приборе в ходе лабораторных или полевых экспериментов, что позволит унифицировать методику обработки, восстановления спектров, построения оценок полей излучения по этим двум классам экспериментов;
- реализация ИАПК в его имитационной части должна быть выполнена с поддержкой параллельного программирования, т.е. необходимо предусмотреть возможность параллельного выполнения задачи на нескольких платформах, объединенных локальной сетью, что позволит существенно сократить время моделирования (при этом некоторый интерфейс должен обеспечивать межпроцессное взаимодействие и управление загрузкой машин).

При разработке ИАПК следует также учитывать то обстоятельство, что, по количеству проводимых измерений и по объему накопленных данных, имитационный эксперимент преобладает над реальным экспериментом, по крайней мере, на начальных этапах работы (а, например, при работе с движущимися или объемными источниками – и на всех этапах работы).

Структура имитационной модели. Для реализации комплексного информационно-аналитического обеспечения работы с гамма-сканером был разработан имитационно-аналитический программный комплекс (ИАПК) *GRIDS*, в состав которого входил модуль имитационного моделирования *GSMS*. Структурная схема ИАПК представлена ниже на рис. 2.

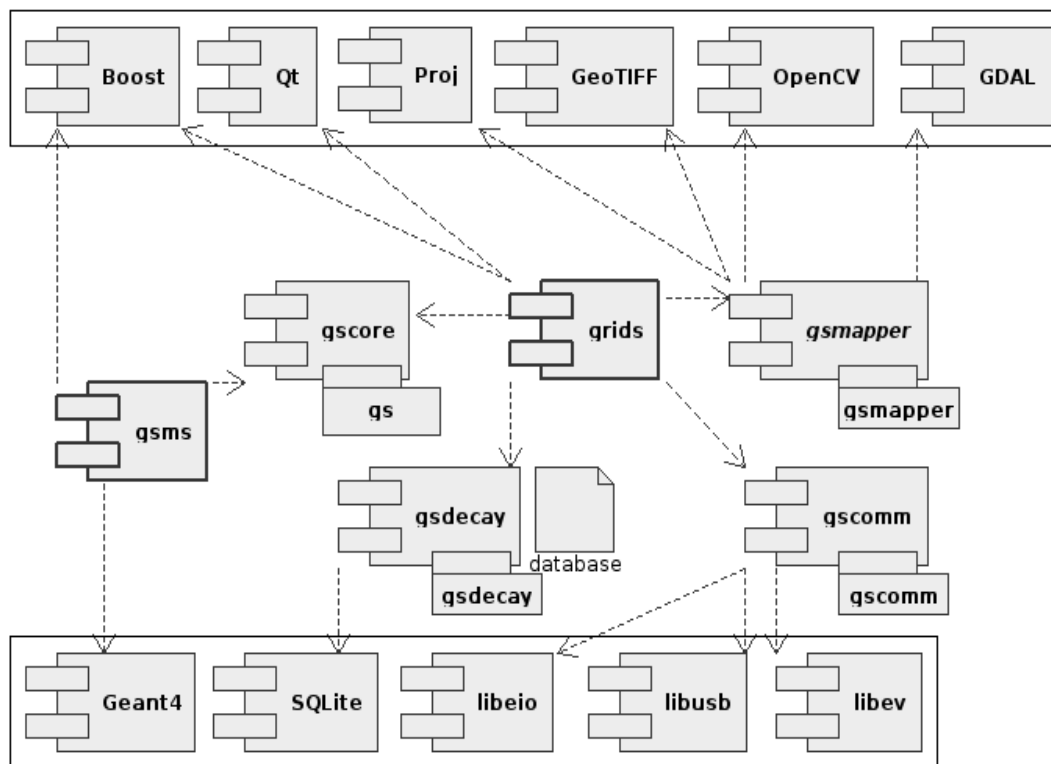


Рис. 2. Структурная схема ИАПК

Как видно из схемы, ИАПК представлен двумя исполняемыми файлами и четырьмя динамически подключаемыми библиотеками. Исполняемый файл *GSMS* предназначен для выполнения имитационного моделирования, исполняемый файл *GRIDS* — для получения и обработки экспериментальных данных и построения карт полей радиоактивности. Библиотека *GSCore* предоставляет все основные классы и типы

данных, основные функции (восстановление спектров, изображений, активностей и дозных полей источников), а также выполняет сериализацию данных. Библиотека *GSDecay* обеспечивает подключение к базе данных изотопов, построение цепочек распада, вычисление активностей и т.п. Библиотека *GSComm* обеспечивает прием и передачу данных от внешних устройств (гамма-сканеры, приемники GPS и пр.). Библиотека *GSMapper* обеспечивает пространственную привязку измерений к географическим данным, восстановление полей ионизирующего излучения по экспериментальным данным, растеризацию и отображение этих полей. На схеме также показаны внешние библиотеки сторонних разработчиков, используемые в проекте.

В части имитационной модели *GSMS* используются библиотеки *Boost* [2], утилитарная библиотека для обеспечения ряда служебных функций и промежуточных типов данных, и библиотека *Geant4* [3], разработанная Европейским Институтом ядерных исследований CERN (Женева, Швейцария), и используемая для моделирования методами Монте-Карло переноса излучения и его взаимодействия с веществом. Программная реализация модели выполнена на языке C++, компилятор GCC 4.4.2, компиляция и выполнение экспериментов производились в ОС Gentoo Linux (2.6.32), общая длительность имитационных экспериментов составила свыше 200 часов.

На рис. 3 представлены основные элементы гамма-сканера, описанные в имитационной модели (легкий корпус, несущие элементы, непрозрачные элементы маски, блок детектирования с защитой) и их

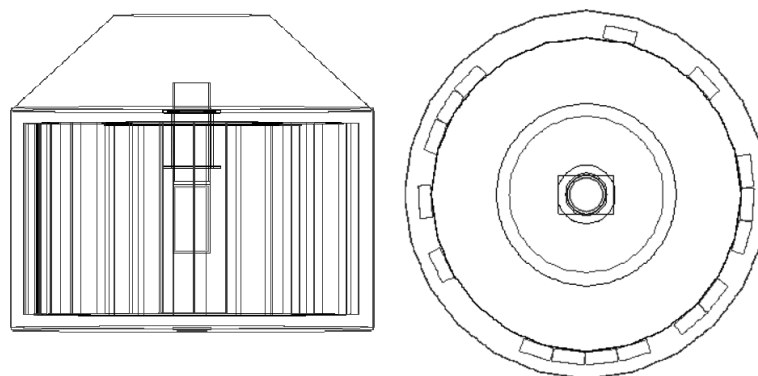


Рис. 3. Представление конструкции гамма-сканера в имитационной модели

взаимное расположение. Структура самой имитационной модели соответствует основным принципам, изложенным в [4]. Она обеспечивает:

- изменение формы и геометрических размеров объектов и материалов, описывающих радиоактивные объекты, препятствия, поверхность земли и среду распространения ионизирующего излучения;
- изменение элементного состава и физико-химических характеристик материалов, описывающих элементы модели;
- изменение формы и химического состава конструкции гамма-сканера (элементов маски, блока детектирования, включая сцинтилляционный кристалл, и элементов корпуса);
- возможность задания энергетического спектра источника излучения в виде изотопного состава источника (изотопы и их начальные активности), с изменением активности во времени и с возможностью моделирования лишь гамма-компоненты для экономии времени расчетов;
- изменение типа источника излучения (точечный источник, параллельный пучок, линейно-протяженный или объемный источник), его положения и ориентации;
- моделирование переноса ионизирующего излучения от источников, взаимодействие с препятствиями и элементами конструкции гамма-сканера, и регистрацию его сцинтиллом;
- изменение эксплуатационных характеристик блока обработки спектрометрической информации (количество энергетических каналов, энергетическое разрешение детектора, дискриминатор нижнего уровня) и помех (наличие фона, шумов, дрейф нуля);
- в специальных случаях – моделирование вращения маски (в экспериментах с движущимися источниками или движущимся гамма-сканером).

На выходе модель обеспечивает получение спектров в формате данных, описанном в модуле *GSCore* и их сериализацию в файл данных. Состав и плотность материалов, использованных при построении конструктивных элементов, приведены в табл. 1.

Физические процессы взаимодействия излучения с веществом, имитируемые в модели, представлены в табл. 2.

Таблица 1

Состав и плотность моделируемых материалов

Материал	Элементный состав	Плотность, г/см ³	Применение
Воздух	N – 0,8, O – 0,2	1,29·10 ⁻³	Окружающая среда
Вода	H – 2, O – 1	1,00	Окружающая среда
Почва	O – 0,46, Si – 0,27, Al – 0,08, Fe – 0,05, Ca – 0,02, Mg – 0,02, K – 0,02, Na – 0,02, P – 0,02, S – 0,02, N – 0,02	1,60	Окружающая среда
Оксид магния	Mg – 1, O – 1	2,51	Отражающая засыпка
Свинец	Pb	11,34	Элементы маски
Вольфрам	W	19,35	Элементы маски
Йодид цезия	Cs – 1, I – 1	4,51	Сцинтилляционный кристалл
Йодид натрия	Na – 1, I – 1	3,67	Сцинтилляционный кристалл
Ортогерманат висмута	B – 4, Ge – 3, O – 12	7,13	Сцинтилляционный кристалл
Алюминий	Al	2,80	Конструкционный материал
Пластик	H – 2, C – 15, O – 8	1,19	Конструкционный материал
Лавсан	H – 8, C – 10, O – 4	1,38	Конструкционный материал
Стекло К8	O – 0,60, Si – 0,25, Na – 0,10, Ca – 0,02, Al – 0,01, Mg – 0,01, Fe – 0,01	2,60	Конструкционный материал, световоды и оптические окна в блоке детектирования
Сталь	Fe – 0,96, Si – 0,01, Mn – 0,01, Cr – 0,01, Ni – 0,01	7,81	Конструкционный материал, шасси гамма-сканера
Нержавеющая сталь	Fe – 0,70, Cr – 0,17, Ni – 0,10, Si – 0,01, Mn – 0,01, Cu – 0,01	7,81	Несущие элементы конструкции гамма-сканера
Сплав Д16	Al – 0,93, Cu – 0,04, Mg – 0,02, Fe – 0,01	2,80	Защитный корпус блока детектирования
Стеклопластик	H – 6, C – 45, O – 49, Si – 5	1,70	Легкий корпус и крышка гамма-сканера

Таблица 2

Процессы взаимодействия излучения с веществом

Частица	Процессы
Гамма-кванты	Образование пар, комптоновское рассеивание, фотоэффект, релеевское рассеивание
Оптические фотоны	Поглощение, отражение на границе двух сред, преломления на границе двух сред, релеевское рассеивания.
Электроны	Рассеивание, ионизация, тормозное излучение
Позитроны	Те же, что и для электронов, аннигиляция.

Структурная схема имитационной модели приведена на рис. 4. Модель представляет собой дальнейшее развитие подходов, изложенных в [4] и [5]. Базовыми классами являются классы *Config*, *LogObjConfig* и *PhysObjConfig*. Первый обеспечивает сериализацию (в XML-структуру) и архивирование (Gzip) данных посредством библиотеки Boost для всех своих потомков. Наследующие от него *LogObjConfig* дополнительно вводит позиционирование (координаты и ориентацию), а *PhysObjConfig* – материал и форму объекта. Класс *EventAction* определяет пользовательский обработчик события, наследуемый от базового класса библиотеки Geant4 *G4UserEventAction*, аналогично класс *RunAction* наследуется от базового класса *G4UserRunAction* и обрабатывает серию событий. В имитационной модели под серией понимается набор моделируемых событий (класс *Run*, наследуемый от *G4Run*) в рамках одной геометрии (обычно, одно из 217 положений маски гамма-сканера). Этот класс содержит массивы энергий, отсчетов и времен регистрации, поступивших из спектрометрического тракта (класс *Digitizer*, наследующий *G4VDigitizerModule*) посредством обработки массива (класс *DigitsCollection*, являющийся переопределенным шаблонным классом *G4TDigiCollection*) отсчетов (класс *Digi*, наследующий *G4VDigi*). В свою очередь, тракт *Digitizer* на вход получает данные из класса *Detector* (наследующий *G4VSensitiveDetector*), а сами данные представлены классом *DetectorHitsCollection* (переопределенный шаблонный класс *G4THitsCollection*). Полученные спектры описываются классом *Spectrum*, навигация по которому осуществляет *SpectrumIterator*.

Процессы и частицы, указанные в табл. 2, регистрируются классом *PhysicsList* (наследует от *G4VUserPhysicsList*), при этом стандартный процесс сцинтилляции библиотеки Geant4 переопределяется, и описывается классом *Scintillation* (наследует от *G4Scintillation*). Это позволяет более полно описать процессы высвечивания.

разработки Los Alamos National Laboratory и LAM/MPI разработки Indiana University, США, а также отдельные элементы PACX-MPI разработки University of Stuttgart, Германия).

Совместимость ИАПК с протоколом MPI обеспечивается использованием поставляемых с OpenMPI компиляторов mpicc и mpic++ и добавлением оберточных классов для Geant4 [7] в исходные коды ИАПК.

Результаты моделирования. В табл. 3 представлены абсолютная и относительная погрешности расчетных эффективности регистрации, фотоэффективности, и энергетического разрешения для пика 662 кэВ Cs¹³⁷ с различными геометрическими характеристиками кристалла.

Таблица 3

Сравнение модельных и реальных параметров сцинтилляторного блока

Параметр	Эксперимент	Модель	$ \Delta $	$\delta, \times 100\%$
Полная эффективность*	0,743	0,730	0,013	1,7
Фотоэффективность**	0,480	0,491	0,011	2,3
Энергетическое разрешение**	0,094	0,098	0,004	4,0

* – широкий параллельный пучок параллельно оси кристалла (40×40 мм),

** – точечный источник сбоку кристалла (50×100 мм)

Как видно из табл. 3, основные характеристики сцинтилляционного детектора модель воспроизводит удовлетворительно с относительной погрешностью не более 4%.

Для проверки адекватности моделирования регистрируемых спектров исследовались одиночные источники Cs¹³⁷, Ba¹³³ и Co⁶⁰. На рис. 5-7 представлены восстановленные спектры для трех экспериментов соответственно.

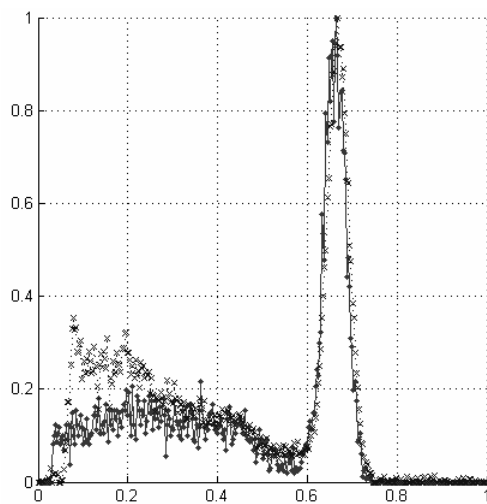


Рис. 5. Спектры Cs¹³⁷ модельный (точка) и реальный (крест)

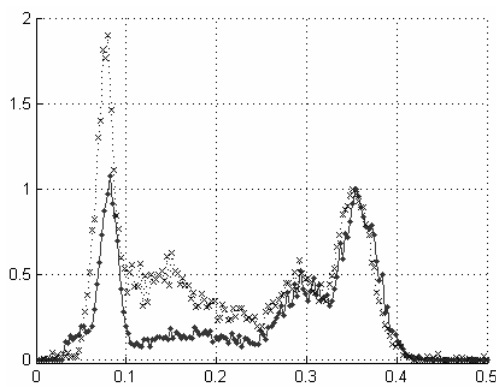


Рис. 6. Спектры Ba¹³³ модельный (точка) и реальный (крест)

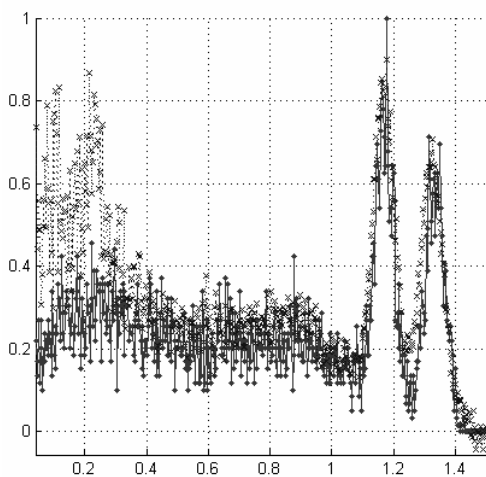


Рис. 7. Спектры Co⁶⁰ модельный (точка) и реальный (крест)

Как видно из рисунков, в области низких энергий реальный спектр завышается за счет дополнительной компоненты, форма которой близка к экспоненциальной. Эта компонента, видимо, обусловлена регистрацией излучения, рассеянного на неучтенных в модели элементах конструкции, лабораторной мебели и фрагментах здания. Коррекция её возможна как более подробным учетом окружающих элементов в последующих модельных экспериментах, так и коррекцией спектра (введением дополнительно либо экспоненциальной составляющей в спектр, регистрируемый моделью, либо рассеивающего элемента в саму имитационную модель гамма-сканера, последнее является более предпочтительным). Вводимая компонента для модельного спектра Cs¹³⁷ описывается зависимостью вида:

$$N(E) = 2,895 \cdot e^{-0,023x}$$

Для спектра Ba^{133} зависимость имеет вид:

$$N(E) = 16,54 \cdot e^{-0,038x}$$

Различия в параметрах экспоненты объясняется тем, что низкоэнергетичный спектр Ba^{133} более подвержен рассеянию на элементах конструкции.

Выводы. Разработана программно математическая имитационная модель процесса переноса гамма-излучения в материалах внешней среды и в материалах конструкции гамма-сканера. По результатам информационно аналитического моделирования разработаны базовые принципы функционирования гамма-сканера, основные этапы получения интегральной и спектрометрической информации.

Модель блока детектирования описывает реальный сцинтиллятор удовлетворительно, относительные погрешности основных характеристик детектора лежат в приемлемых для целей моделирования пределах.

При моделировании регистрируемого спектра модель гамма-сканера имеет расхождения с реальным спектром в области низких энергий (экспоненциальная компонента), что обусловлено рассеянием на конструктивных элементах шасси гамма-сканера.

Полученная модель, с учетом указанных замечаний, позволяет исследовать различные конфигурации кодирующей маски и блока детектирования в широком диапазоне изменения их параметров.

РЕЗЮМЕ

У статті обґрунтовується доцільність імітаційного моделювання під час розробки систем гама-візуалізації, зокрема систем із кодованою апертурою. Перелічено вимоги до програмно-імітаційної моделі, показано її місце у комплексному програмному забезпеченні. Сформовано примірник структури програмно-імітаційної моделі та вказано деякі особливості її реалізації, наведено результати моделювання та намічено напрямок удосконалення моделі.

Ключові слова: гамма-візуалізація, імітаційне моделювання, кодована апертура.

SUMMARY

In the article the use of simulation for gamma-vision systems is grounded, in particular for coded aperture systems. Requirements for software simulation model are listed, the relations between the model and gamma-visualization processing software are shown. The particular example of the structure of the simulation model is synthesized and some specifics of the implementation are listed. Simulation experiments are shown as well as the direction for further improvements is laid.

Keywords: simulation, gamma-vision, coded aperture technologies.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Плахотник В. Ю. «Гониометр» – гамма-сканер кругового обзора с кодирующей маской / В. Ю. Плахотник, А. В. Кочергин // Вісник Східноукраїнського нац. ун-ту ім. В. Даля. – 2008. – № 9(127), ч. 1. – С. 162-166.
2. Портимые библиотеки C++ Boost [Электронный ресурс]. – Электронные текстовые данные (24067 bytes). – Режим доступа: <http://www.boost.org>.
3. Инструментарий для имитации прохождения частиц через вещество Geant4 [Электронный ресурс]. – Электронные текстовые данные (7065 bytes). – Режим доступа: <http://geant4.web.cern.ch/geant4>.
4. Войлов П. Ю. Математическая модель процесса взаимодействия γ -излучения с веществом. Реализация в среде GEANT 4 / П. Ю. Войлов, А. В. Калужный // VII Міжнародна науково-технічна конференція «Приладобудування 2008: стан і перспективи»: збірник тез доповідей (г. Київ, 2008 г.) – 2008. – С. 212.
5. Войлов П. Ю. Імітаційна модель процесу сцинтиляції у неорганічних кристалах / П. Ю. Войлов. – Луганськ: НДПКІ «Іскра», 2009. – 9 с. – Деп. в ДНТБ України. 12.10.09, №78-Ук'2009
6. Высокопроизводительная библиотека обработки сообщений [Электронный ресурс]. – Электронные текстовые данные (19855 bytes). – The Open MPI Project 2004-2010. – Режим доступа: <http://www.open-mpi.org>.
7. Параллелизация вычислений в Geant4 [Электронный ресурс]. – Электронные текстовые данные. – Koichi Murakami 2009. – Режим доступа: http://geant4.web.cern.ch/geant4/geant4_public/source/geant4/examples/extended/parallel/MPI/README.

Поступила в редакцию 15.11.2010 г.

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИТРИДОМ ТИТАНА, РАЗЛИЧАЮЩИХСЯ НАПРЯЖЕНИЕМ СМЕЩЕНИЯ

Н. Н. Ивахненко, З. А. Самойленко, М. Ю. Бадекин*

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины, г. Донецк

*«Донбасстройизыскания» филиал ГП «УкрНИИИТИЗ, г. Донецк

Резюме. С помощью рентгеновской дифракции анализировали структуру аморфных пленок $CN_x + TiN$ на подложке кремния, полученных методом ионно-стимулированной конденсации, с учетом напряжения смещения $U = 200 \div 500$ В. Обнаружено, что в процессе повышения напряжения смещения в структуре пленок $CN_x + TiN$ происходит концентрационный фазовый переход от преимущественного развития графитовой фазы к графитовой и кремниевой фазам. Показано, что при критическом напряжении смещения 350 В в структуре пленок $CN_x + TiN$ имеет место кристаллографический фазовый переход типа порядок-беспорядок.

Ключевые слова: алмазоподобные пленки, диффузное рассеяние, фазовый переход, кластеры.

Введение. Алмазоподобные пленки привлекают к себе внимание благодаря своим свойствам, а именно, высокой твердостью, низким износом, высоким удельным сопротивлением, химической инертностью, коррозионной стойкостью, большим коэффициентом теплопроводности [1, 2].

Впервые алмазоподобные пленки были получены осаждением из пучков ионов углерода [3]. Пленки состояли почти полностью из атомов углерода с алмазной гибридизацией валентных электронов, но размеры кристаллографически упорядоченных областей не превышали десятков нанометров.

Особый интерес представляет собой процесс легирования алмазоподобных пленок различными элементами в основном редкоземельной группы, который до настоящего момента до конца не изучен. Было показано [4], что небольшая доля атомов некоторых примесей, как правило, повышающих кристаллизационную способность системы, может создать электрически активные центры и вызвать примесную проводимость полученного твердого раствора, подобно тому, как это происходит в кристаллических полупроводниках.

В зависимости от кристаллической структуры пленок на основе нитрида углерода можно получать материалы, в которых будут объединены полупроводниковые свойства алмазоподобного углерода. Улучшение адгезионных свойств покрытий и гомогенности структуры достигается модификацией углерод-азотного конденсата путем введения в него титана [5]. Пленки нитрида титана получили широкое распространение в качестве барьерных слоев в многослойных контактных системах. Нитрид титана химически и термически очень стабилен.

В связи с этим целью настоящей работы является выяснение особенностей структуры алмазоподобных пленок, модифицированных нитридом титана.

Постановка задачи. Алмазоподобные пленки нитрида углерода, легированные нитридом титана, были получены на вакуумной установке методом ионно-стимулированной конденсации. В процессе распыления катода $Ti + C$ в азотосодержащей плазме проводилось осаждение композитных пленок на подложки из кремния. Нанесение слоев пленки проводилось в вакуумной установке, оснащенной источником дугового распыления. Вакуумная камера была откачена до давления 10^{-3} Па, и заполнена азотом до давления $2 \cdot 10^{-2}$ Па, после чего поджигался дуговой разряд. Был применен метод ионно-стимулированной конденсации, состоящий в подаче на подложку напряжения смещения относительно распыляемого катода. Ускоренные в потенциальном поле напряжения смещения продукты распыления катода и ионы азота конденсируются на подложке, подвергая ее бомбардировке. Бомбардировка поверхности пленки стимулирует процессы хемосорбции, способствует десорбции азота. Напряжение смещения изменяли от 200 до 500 В. Скорость газового потока была постоянной. Предварительный нагрев подложек не применялся [6].

С помощью анализа диффузного рассеяния рентгеновских лучей были проведены экспериментальные исследования структуры пленок $CN_x + TiN$, различающихся напряжением смещения. Использовалось длинноволновое CrK_{α} -излучение с V -фильтром и фотометод, чувствительный к регистрации диффузного рассеяния рентгеновских лучей слабой интенсивности, с последующим микрофотометрированием [7]. Съемка проводилась по методу шлифа. Образец устанавливали под углом 25° и 155° . Рентгенограммы фотометрировались с шагом $0,1^\circ$.

Анализ результатов. Для анализа атомной структуры дальнего и мезоскопического порядков были получены и проанализированы дифракционные картины от пленок $CN_x + TiN$. Рентгеновские ди-

фракционные картины (рис. 1) от образцов представляют суперпозицию рассеяния рентгеновских лучей от атомных группировок с различным масштабом упорядочения: 1) узкие дифракционные линии от структурных групп с дальним порядком в расположении; 2) дифракционные максимумы между дебаевскими линиями от кластеров с мезоскопическим атомным порядком, обусловленные сохранением периодичности в наноразмерных участках с дефектной упаковкой атомов; 3) некогерентное рассеяние рентгеновских лучей (комptonовское) происходит с изменением энергии кванта, т.е. неполным погасанием рентгеновских волн из-за нарушения строгой периодичности в расположении рассеивающих центров в интерференционном процессе (интенсивность $\approx \sin^2 \theta$).

Из результатов исследованных ранее особенностей структуры в различных материалах обнаружено [8], что кроме образования кластеров возможны и структурные фазовые переходы.

На рис. 1 представлены дифракционные картины, полученные от пленок $CN_x + TiN$ при различных напряжениях смещения. На дифракционных картинах выявляются диффузные максимумы, обусловленные в основном когерентным рассеянием рентгеновских лучей кластерами. Наличие гало в виде основного дифракционного элемента означает, что пленки имеют аморфную структуру, представляющую собой суперпозицию группировок атомов мезоскопического масштаба с намечающимся дальним порядком в расположении и разупорядоченной межкластерной среды (фона). Структура пленок претерпевает изменение с увеличением напряжения смещения. При этом, как видно из рис. 1, наблюдаются изменения формы и соотношения интенсивностей гало, что свидетельствует о гибком характере эволюции изучаемой структуры при изменении внешних условий. Используя результаты исследований по структуре полупроводниковых материалов, легированных атомами металла [9], в данной работе можно считать, что первое гало относится к матричной фазе (сформированной на основе углерода), второе и третье гало – к примесной фазе (с повышенной концентрацией алмазной, титановой и кремниевой фаз). При изменении напряжения смещения происходит изменение мезоструктурных фазовых состояний, о чем свидетельствует изменяющееся соотношение интенсивностей гало II и III. Результатом этого является концентрационный фазовый переход в примесной фазе от преобладающего содержания титана при 200V к содержанию алмазной фазы при 500V.

На рис. 2 представлены зависимости относительных интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяний от напряжения смещения. При увеличении напряжения смещения до 350V увеличивается интенсивность некогерентного рассеяния при одновременном снижении интенсивности когерентного рассеяния, что свидетельствует об увеличении беспорядка в системе. При $U = 350V$ происходит стабилизация процессов беспорядка-порядка в системе. При дальнейшем увеличении напряжения смещения усиливается порядок в системе, о чем свидетельствует рост интенсивности когерентного рассеяния с увеличением интенсивности линий над гало.

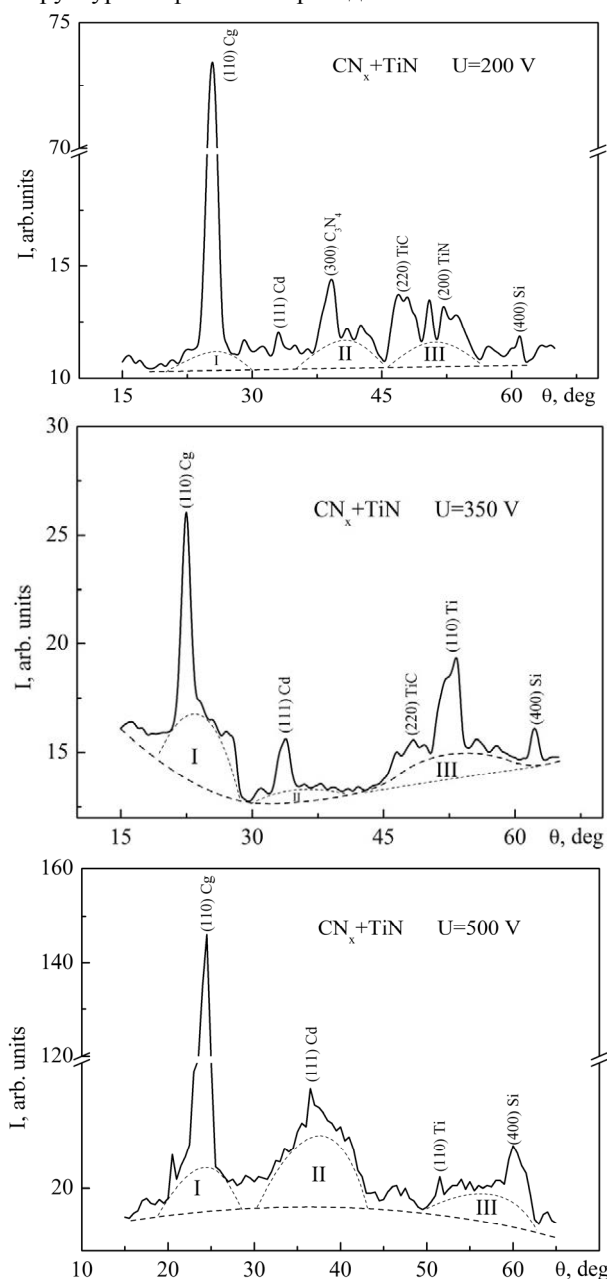


Рис. 1. Дифракционные картины алмазоподобных пленок, модифицированных нитридом титана, при различных напряжениях смещения

Таким образом фазовый переход беспорядок-порядок в исследуемых структурах пленок $CN_x + TiN$ проявляется при $U = 350 \text{ V}$ (рис. 2).

Принимая суммарную интенсивность когерентного рассеяния (гало и флуктуационных максимумов над фоном) за 100 %, проведена количественная оценка концентрации кластеров различных фаз: графитовой, алмазной и кремниевой, различающихся величинами интенсивностей и шириной дифракционных максимумов, как это видно на рис. 3.

Количественное сравнение фазового состава структуры кластеров исследуемых образцов показывает, что при увеличении напряжения смещения происходит перестройка кластеров от преимущественно развитых кластеров графитовой фазы к развитию кластеров графитовой и кремниевой фаз. При $U = 350 \text{ V}$ наблюдается приближительное равновероятное сосуществование кластеров алмазной и кремниевой фаз.

Измерив полуширину β флуктуационных максимумов и углы θ из рис. 1, зная длину волны λ для CrK_α – излучения по методике А. И. Китайгородского [10] оценили линейный размер кластеров:

$$m = \lambda / 4\pi\eta k,$$

где η – безразмерный коэффициент, связывающий размеры кластеров с шириной диффузного максимума при учете геометрических параметров регистрирующей рентгеновской камеры [10]. Коэффициент η определяется из формулы:

$$\frac{B}{D} = \frac{19\eta}{0,004 + 0,084 \cdot \cos\theta} + 0,0064 \cdot \theta$$

где B – ширина диффузного максимума, D – диаметр фокусного пятна на образце, k – коэффициент анизотропии формы кластеров, для энергетически более выгодных плоских кластеров, согласно М. А. Кривоглазу [11], $k = 3$.

Немонотонный ход зависимости размеров кластеров от напряжения смещения свидетельствует об эволюции структуры, рис. 4.

Кластеры в материалах проявляются не из-за технологических недоработок, а являются следствием формирования атомного порядка мезоскопического масштаба в матричной структуре. Они являются результатом проявления химических и магнитных взаимодействий компонентов пленок. Кластеры рассеивают рентгеновские лучи одновременно и когерентно (порядок) и некогерентно (беспорядок).

С ростом напряжения смещения до 350 V уменьшаются размеры аморфных и кристаллических кластеров, при этом аморфные кластеры достигают минимума ($m = 50 \div 65 \text{ \AA}$). Дальнейший рост напряжения смещения приводит к увеличению аморфных кластеров ($m = 75 \div 85 \text{ \AA}$) и ослаблению кристаллических кластеров ($m = 114 \text{ \AA}$).

Таким образом, экстремум кривой зависимости размеров кластеров от напряжения смещения подтверждает наличие фазового перехода в структуре при напряжении смещения 350 V .

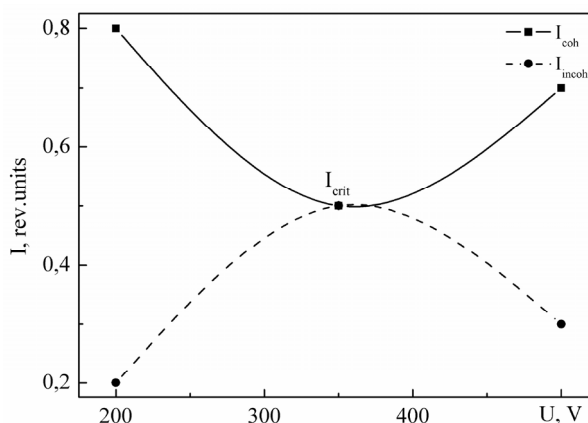


Рис. 2. Зависимость соотношений интенсивностей когерентного и некогерентного рассеяния на дифракционных картинах пленок $CN_x + TiN$, различающихся напряжением смещения

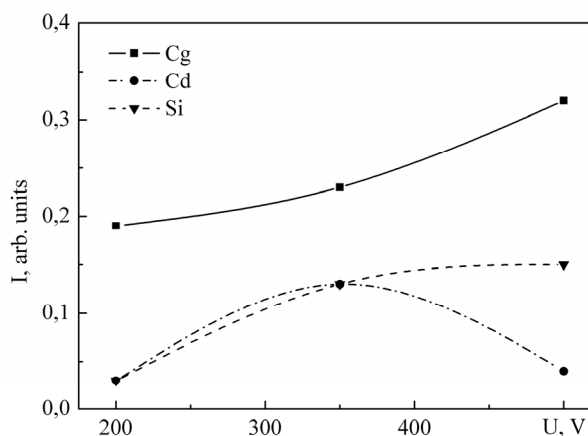


Рис. 3. Зависимость диффузных максимумов от графитовой, алмазной и кремниевой фаз пленок $CN_x + TiN$

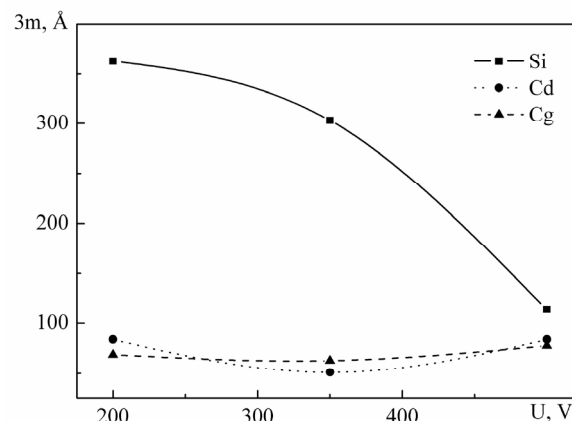


Рис. 4. Зависимость размеров кластеров графитовой, алмазной и кремниевой фаз от напряжения смещения

Выводы. В результате рентгеноструктурных исследований алмазоподобных пленок, модифицированных нитридом титана на подложке кремния, выявлены следующие закономерности.

Все пленки были аморфными и представляли собой разномасштабную структуру, различающуюся размерами упорядоченных областей.

Обнаружено, что в структуре пленок $CN_x + TiN$ имеет место концентрационный фазовый переход от предпочтительного развития графитовой фазы при 200 В к графитовой и кремниевой фазам при 500 В .

Показано, что при напряжении смещения равном 350 В происходит кристаллографический фазовый переход в структуре пленок $CN_x + TiN$, с максимальными размерами кристаллических кластеров при 200 В и минимальными размерами аморфных кластеров при 350 В .

РЕЗЮМЕ

Методом рентгенівської дифракції аналізували структуру аморфних плівок $CN_x + TiN$ на підкладці кремнію, отриманих методом іонно-стимульованої конденсації, що розрізняються напругою зміщенням $U = 200 \div 500\text{ В}$. Показано, що в процесі підвищення напруги зміщення в структурі плівок $CN_x + TiN$ має місце фазовий перехід типу порядок-безлад при критичному напрузі 350 В . Виявлено, що в структурі плівок $CN_x + TiN$ відбувається перехід від переважного розвитку кластерів графітової фази до кластерів графітової і кремнієвої фаз.

Ключові слова: алмазоподібні плівки, дифузне розсіювання, фазовий перехід, кластери.

SUMMARY

X-ray diffraction to analyze the structure of amorphous $CN_x + TiN$ on silicon substrate fabricated by ion-stimulated condensation with different bias voltage $U = 200 \div 500\text{ В}$. It is shown that in the process of increasing the bias in the structure of the films $CN_x + TiN$ is a phase transition of order-disorder transition at a critical voltage 350 В . It was found that the structure of the films $CN_x + TiN$ transition from a predominantly cluster development of the graphite phase to clusters of graphite and silica phases.

Keywords: diamond-like films, diffuse scattering, phase transition, clusters.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Иванов-Омский В. И. Модифицирование электронного спектра и колебательных свойств аморфного углерода примесью меди / В. И. Иванов-Омский, Э. А. Сморгонская // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, № 8. – С. 931-938.
2. Гладкий А. Н. Влияние технологических параметров на структуру и морфологию поверхности углеродных пленок / А. Н. Гладкий, С. Ю. Суздальцев, Р. К. Яфаров // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, № 5. – С. 133-135.
3. Aisenberg S. Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon / S. Aisenberg, R. Chabot // J. Appl. Phys. – 1971. – Vol. 42, No 7. – P. 2953-2958.
4. Вавилов В. С. Алмаз в твердотельной электронике / В. С. Вавилов // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167, № 1. – С. 17-22.
5. Белошенко В. А. Получение углерод-азотных покрытий, модифицированных нитридом титана / В. А. Белошенко, В. Н. Варюхин, Б. Е. Шкуратов // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74, № 7. – С. 131-133.
6. Фазовые переходы в системе $CN_x + TiN$ при изменении напряжения смещения в процессе ионно-стимулированного роста / З. А. Самойленко, Е. И. Пушенко, Н. Н. Ивахненко и др. // Журнал технической физики. – 2007. – Т. 77, № 5. – С. 96-101.
7. Фазовые переходы в системе $CN_x + Co$ при изменении температуры роста пленок / З. А. Самойленко, Е. И. Пушенко, Н. Н. Ивахненко и др. // Журнал технической физики. – 2005. – Т. 75, № 8. – С. 132-135.
8. Влияние электромагнитного облучения на фазовый состав кластеризованных пленок CN_x // З. А. Самойленко, Е. И. Пушенко, Н. Н. Ивахненко и др. // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78, № 3. – С. 57-62.
9. Кривоглаз М. А. Электронная теория гетерогенных состояний в твердых телах / М. А. Кривоглаз // Электронная структура и электронные свойства металлов и сплавов. – К.: Наука, 1988. – С. 3-39.
10. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А. И. Китайгородский. – М.: Изд-во тех.-теор. лит., 1952. – 588 с.
11. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами / М. А. Кривоглаз. – К.: Наука, 1967. – 336 с.

Поступила в редакцию 01.04.2011 г.

АППАРАТНО-ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ГАММА-СКАНЕРА КРУГОВОГО ОБЗОРА

А. В. Калюжный

НИПКИ «Искра», г. Луганск

Статья касается актуальной проблемы радиометрического контроля местности в режиме реального времени. Рассмотрен метод радиационной разведки при помощи приборов которые реализуют логику измерений путем пространственно-временного кодирования потоков гамма-излучения. Кратко рассмотрены основные принципы функционирования гамма-сканера и представлены основные этапы первичной обработки спектрометрических данных. Предложено использование двух микроконтроллеров, что уменьшает время измерения.

Ключевые слова: гамма-сканер, кодирующая маска, спектрометрический тракт, микроконтроллер.

Введение. По состоянию на сегодняшний день в мире накоплен огромный опыт работы с делящимися материалами, разработана широкая гамма методов и средств контроля процессов, имеющих прямое или косвенное отношение к ядерным технологиям, созданы научные школы в области ядерной физики и сопутствующих областях науки и техники. На каждом следующем этапе развития научно-технического прогресса перед учеными возникают новые, более сложные задачи, эффективное решение которых требует иногда смелого и нестандартного подхода. К числу таких задач относится проблема дистанционного контроля активности и изотопного состава делящихся материалов и продуктов их распада, а также локализация их в пространстве.

Эта проблема в полной мере относится к области техногенной безопасности. Для ее решения необходимо выполнить значительный объем исследований, связанных с формированием адекватных моделей информационных полей в пространстве параметров физических свойств источников ионизирующего излучения и геометрии пространственной локализации точечных и протяженных зон радиоактивного загрязнения с последующей разработкой методов и технических средств дистанционного контроля с дистанционной же идентификацией характеристик факторов радиационного загрязнения.

В случае возникновения радиоактивного загрязнения возникает необходимость быстрой и качественной радиационной разведки зараженной местности. В связи с тем, что одним из способов защиты от ионизирующего излучения является уменьшение времени пребывания в зараженной зоне, поэтому повышение быстродействия измерительной аппаратуры является актуальной проблемой.

Целью работы является аппаратно-программная реализация системы сбора, передачи и обработки спектрометрической информации гамма-сканера кругового обзора в режиме реального времени при постоянно вращающейся кольцевой кодирующей маске.

Основной задачей данной работы является минимизация временных задержек, возникающих при передаче спектрометрической информации из аппаратуры в HOST-машину.

Особенности функционирования гамма-сканера кругового обзора. На рис. 1 представлена упрощенная блок-схема гамма-сканера (гониометра). Измерительная система гамма-сканера кругового обзора представляет собой единственный сцинтилляционный детектор γ -излучения на основе цилиндрического монокристалла NaI(Tl), соединенного с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-110, и кольцевую кодирующую маску, состоящую из прозрачных и поглощающих гамма-излучение элементов.

Кольцевая кодирующая маска постоянно вращается, накопление спектрометрических данных также идет непрерывно. Аппаратные спектры формируются в оперативном запоминающем устройстве (ОЗУ), выполненном на микросхемах асинхронной статической памяти. Весь объем ОЗУ разбит на два банка по 1024x65536x218 бит в каждом. Такая организация памяти позволяет сформировать 217 «рабочих» спектров, каждый из которых соответствует своему положению непрерывно вращающейся кодирующей маски и содержащих 1024 энергетических канала, емкостью 65536; а так же спектр реперного источника. Разделение ОЗУ на два банка даёт возможность накапливать информацию в одном из них в то время, когда из другого она передаётся на управляющую машину. Работой банков ОЗУ управляют программируемые интегральные контроллеры (ПИК) для каждого банка свой ПИК.

Сигналы с блока детектирования (γ и β) подаются на аналоговый процессор (АП). Его функциональная схема приведена на рис. 2.

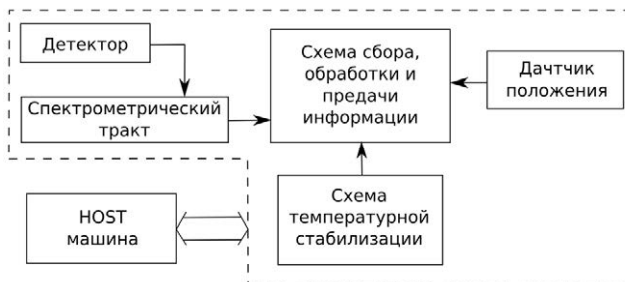


Рис. 1. Упрощенная блок-схема гониометра

В состав АП входят два дискриминатора нижнего уровня (ДНУ), схема совпадения по времени регистрации сигналов γ -кванта и β -позитрона, пиковый детектор, аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и стабилизатор исходного уровня (СИУ).

Выходными сигналами АП являются данные АЦП, пропорциональные энергии зарегистрированного γ -кванта, сигнал готовности АЦП (Готов) и признак реперного сигнала REP.

Угловое распределение плотности потока гамма-излучения восстанавливается методом корреляции матрицы счетности и специального восстанавливающего массива,

Результат восстановления представляет собой зависимость количества зарегистрированных гамма-квантов от азимутального угла. Эта зависимость может быть представлена в виде диаграммы или графика в полярных координатах. Диаграмма или график накладываются на изображение карты местности с привязкой к точке измерений.

Накопленные при измерении аппаратные спектры могут быть обработаны для получения спектров излучения с выбранных направлений, для восстановления физического спектра гамма-излучения в точке измерений и последующей идентификации гамма-излучающих нуклидов. По результатам идентификации производится оценка активности обнаруженных нуклидов и расчет поля мощности дозы гамма-излучения.

Для стабилизации энергетической шкалы спектрометрического тракта используется гамма-излучение контрольного источника, содержащего радиоактивный нуклид ^{22}Na . В спектре излучения этого нуклида имеются две гамма-линии с энергиями 0,511 и 1,275 МэВ. По положениям этих линий в шкале амплитудного анализатора и стабилизируется характеристика преобразования спектрометрического тракта.

Аппаратная реализация гамма-сканера кругового обзора. Аппаратные спектры формируются в оперативном запоминающем устройстве (ОЗУ), выполненном на микросхемах асинхронной статической памяти (рис. 3).

Процесс формирования аппаратных спектров в ОЗУ происходит следующим образом. Перед началом накопления во все ячейки памяти заносятся нули. Затем ПИК, получивший команду "накопить данные", активизирует сигнал RDx, который разрешает работу логике аналого-цифрового преобразователя (АЦП).

После получения спектрометрического импульса начинается оцифровка его амплитуды, при этом АЦП активизирует сигнал занятости BUSY, который переходит в пассивное состояние после завершения работы АЦП. Этот переход анализируется PICom. После чего PIC считывает информацию из АЦП, округляет полученное число (для улучшения дифференциальной нелинейности), снимает сигнал RDx (чем закрывает шину АЦП) и выдаёт это число на шину адреса ОЗУ.

Старшая часть адреса формируется датчиком положения маски (рис. 4), состоящим из двух открытых оптопар. Одна оптопара генерирует импульсы, соответствующие перемещению маски из одного положения в следующее (сигнал Р). Эти импульсы подаются на счётчик DD8.

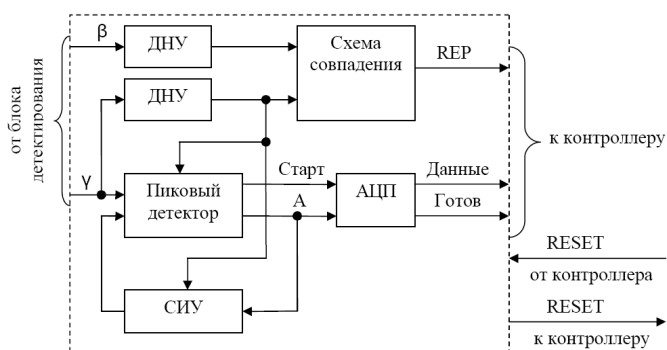


Рис. 2. Функциональная схема аналогового процессора

Pin diagram of the MCM6246V J35 RAM chip. The chip is a square package with pins numbered 1 to 31. The top edge has pins 1-16, the right edge has pins 17-28, the bottom edge has pins 29-31, and the left edge has pins 32-34. The diagram shows the internal structure of the RAM, including the array of memory cells, the word lines (WL), and the bit lines (BL). The chip is labeled 'MCM6246V J35' and 'RAM'. The pin numbers are: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34. The chip is shown with a 6-pin header on the left side, labeled 'RA' and 'DG'.

Рис. 3

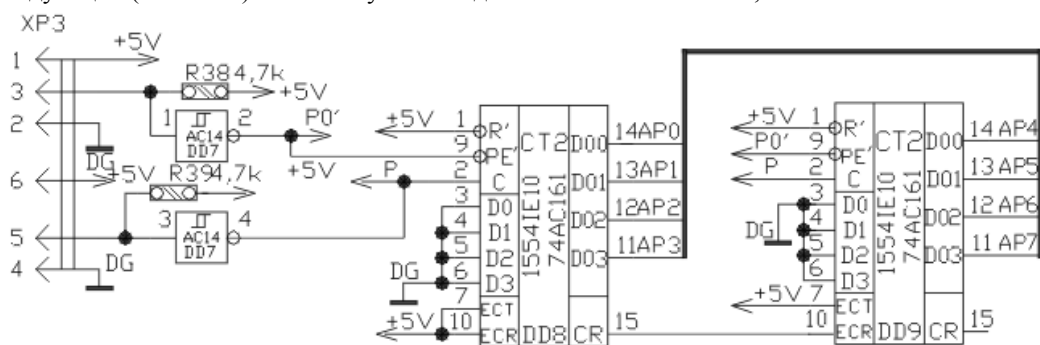


Рис. 4. Формирование адреса, связанное с положением маски

DD9, который обнуляется сигналом P0, вырабатываемым второй оптопарой в момент прохождения маской нулевого положения. Номер положения маски, сформированный счётчиком DD8, DD9, фиксируется регистром-защёлкой (DD13 или DD20 в зависимости от того, какой банк включен на накопление).

Фиксация происходит в момент начала спектрометрического импульса по сигналу LOCK, поступающему от логики АЦП.

После того, как выставлен адрес на шину ОЗУ, PIC считывает из него число, прибавляет к нему единицу и возвращает данные по этому же адресу. Так формируются аппаратные спектры в ОЗУ.

Для оцифровки амплитуд спектрометрических импульсов применён АЦП поразрядного уравнивания с временем преобразования около 3 мкс. Для запоминания амплитуды импульса на время преобразования используется пиковый детектор (рис. 5), реализованный на элементах DA4, DA5, VT4, C10, VD4, VD10. Ключ на VT5, VT6 служит для шунтирования накопительной ёмкости C10.

Программная реализация гамма-сканера кругового обзора. В состав блока сбора, обработки и передачи входят: 2 микропроцессора для сбора информации и управления периферией; 2 банка памяти для хранения накопленной информации; интерфейс связи с хост-машиной. 2 микроконтроллера имеют идентичное программное обеспечение и работают по очереди. Для каждого микроконтроллера предусмотрен свой банк памяти.

Команда на запуск цикла накопления подается от рабочей станции (HOST машина). Через промежуток времени, необходимый для разгона маски, начинается процесс накопления спектрометрической информации. Команда начала накопления также подается от рабочей станции. Маска вращается непрерывно. Цикл накопления должен начинаться с нулевого положения маски, определяемого позиционирующим устройством.

Спектрометрические данные накапливаются в одном из банков ОЗУ в виде 217 рабочих спектров, соответствующих дискретным положениям маски. По истечении промежутка времени, определяемого скоростью передачи данных в рабочую станцию, производится переключение банков ОЗУ. Накопленные данные из первого банка передаются в рабочую станцию, банк очищается. При этом накопление продолжается во второй банк ОЗУ.

Для того чтобы уменьшить время простоя гамма-сканера, в момент передачи пакета информации в хост-машину, реализован вариант, когда один микроконтроллер (ПИК1) занимается сбором информации, а второй микроконтроллер (ПИК2) передает информацию в хост-машину для дальнейшей обработки (рис. 6). Как только сеанс связи завершен микроконтроллер ПИК2 приступает к сбору информации, а ПИК1 – передачей, по требованию хост машины.

В рабочей станции производится накопление 217 рабочих спектров путем суммирования спектрометрической информации, передаваемой из ОЗУ. По истечении установленного времени экспозиции или по команде оператора, накопление прекращается. Исполнение команды прекращения накопления должно происходить обязательно по завершению целого числа оборотов маски (контролируется с помощью позиционирующего устройства). В рабочую станцию передаются спектрометрические данные рабочих и спектров, а также реальное время накопления и "мертвое" время аппаратуры.

Для управления аппаратурой гамма сканера хост компьютер передает команды в виде двух байтов. Первый байт всегда содержит команду (управляющий байт), которая представляет собой установленные в единицу или сброшенные в ноль определенные биты. Так если первый бит установлен в единицу, то будет обнулено ОЗУ. Формат этого байта представлен на рис. 7.

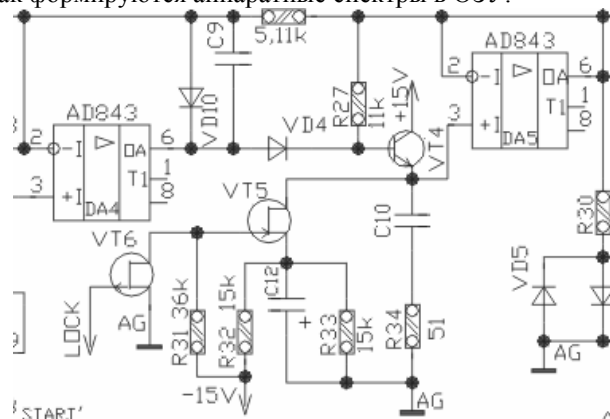


Рис. 5. Пиковый детектор

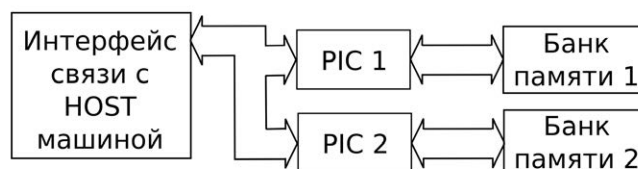


Рис. 6. Упрощенная блок-схема работы 2-х процессорной системы с внешней памятью и хост-машиной гамма-сканера кругового обзора

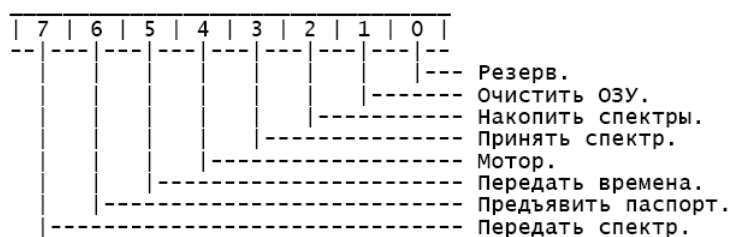


Рис. 7. Формат управляющего байта

Команда принять спектр предназначена для передачи данных от хост-компьютера в ОЗУ и рассчитана, в основном, для тестирования аппаратуры. При запросе паспорта на хост передаются данные прошивки программы микроконтроллера (версия прошивки, серийный номер контроллера, дата изготовления).

Во втором байте передаются параметры:

- номера спектров для команд ПРИНЯТЬ и ПЕРЕДАТЬ спектр;
- состояния вкл/выкл для команд МОТОР и НАКОПИТЬ спектры;
- длина паспорта в байтах;
- для команды ОЧИСТИТЬ ОЗУ – дублируется командный бит.

Например, если установлен 4 бит в байте параметров для команды МОТОР, то привод вращения кодирующей маски будет включен, а в противном случае – выключен. Аналогичная ситуация и с командой НАКОПИТЬ спектры.

Программа второго микроконтроллера отличается от первого только в части инициализации. То есть, при включении питания первый контроллер активирует шину USB для приема команд от управляющей машины, а второй – активирует линии связи последовательного периферийного интерфейса SPI, по которому осуществляется связь между двумя микроконтроллерами. При инициализации, так же, настраиваются встроенные таймеры для подсчета “живого” и “мертвого” времени и необходимым образом конфигурируются линии ввода-вывода для управления процессом накопления спектров.

После инициализации контроллер, активировавший шину USB, переходит в режим ожидания команды от хост контроллера. После приема команды микроконтроллер анализирует полученную команду и инициирует ее реализацию. Выполнение всех команд сопровождается ответом гамма-сканера хосту в том же формате, что и сама команда, т. е. управляющий байт и байт параметров.

Контроллер, получивший инструкцию МОТОР вкл/выкл, транслирует ее второму ПИКу, который в зависимости от состояния 4-го бита в байте параметров выставляет сигнал включения привода вращения кодирующей маски или снимает его см. выше. После этого второй ПИК так же выставляет или снимает аналогичный сигнал и отправляет подтверждение выполнения команды хост компьютеру. Эти сигналы объединяются на элементе 2И-НЕ и передаются непосредственно на привод.

Команда ОЧИСТИТЬ ОЗУ вызывает подпрограмму, которая обнуляет все ячейки оперативной памяти, связанную с контроллером, принявшим эту инструкцию. Далее анализируются последующие биты в управляющем байте и если нет других команд (накопить спектр, передать времена, передать спектр), то отправляется подтверждение о выполненной команде управляющей машине. Иначе выполняются обнаруженные команды.

По команде НАКОПИТЬ спектры, принявший ее ПИК отключается от шины USB, затем ожидает прохождение кодирующей маски через нулевое положение, по интерфейсу SPI передает второму ПИКу сообщение о начале накопления спектров и начинает накопление. Второй контроллер подключается к шине USB и отправляет хост компьютеру подтверждение о начале накопления спектров. С этого момента второй контроллер принимает команды от хост компьютера. Получивши инструкцию завершить НАКОПЛЕНИЕ он транслирует ее на другой ПИК по интерфейсу SPI и после синхронизации с прохождением нулевого положения кодирующей маски, микроконтроллеры меняются ролями. Такое программно-аппаратное решение позволяет одновременно накапливать информацию и передавать ее на хост машину для обработки.

Во время накопления спектров в двух встроенных в микроконтроллеры таймерах подсчитываются экспозиционное и “мертвое” время. Первое из них формируется в соответствии со следующим выражением:

$$T = N / 32768,$$

где T – время экспозиции в секундах; N – четырехбайтное число, подсчитанное в таймере.

А второе время можно подсчитать, получив данные из счетчика “мертвого” времени по следующей формуле

$$t = 8n / 2 \cdot 10^7,$$

где t – “мертвое” время в секундах; n – четырехбайтное число, подсчитанное в таймере “мертвого” времени.

Как отмечалось выше (рис. 6), для передачи спектра хост-машина сообщает сканеру управляющий байт с установленным седьмым битом в управляющем байте и номером необходимого спектра в байте параметров. Микроконтроллер, принявший эту команду, начинает передавать необходимый спектр.

Все передачи – паспорт, времена и спектры сопровождаются подсчетом и передачей контрольной суммы, которая вычисляется путем прибавления значения каждого переданного байта к заранее обнуленному байту контрольной суммы.

Заключение. В работе представлена аппаратно-программная реализация гамма-сканера кругового обзора разработанного и изготовленного в НИПКИ «Искра» и предназначенного для дистанционного детектирования, локализации, идентификации и оценки активности радиоактивных материалов в полевых условиях, реализующего мультиплексную логику измерений путем пространственно-временного кодирования потоков гамма-излучения [2].

Для повышения быстродействия измерительной аппаратуры и уменьшения времени простоя прибора в момент передачи информации была применена схема с двумя микроконтроллерами, которые работают по очереди и позволяют проводить радиационную разведку местности в режиме реального времени при постоянно вращающейся кольцевой кодирующей маске не теряя времени на обмен информацией между измерительной аппаратурой и HOST машиной. Это в свою очередь позволяет уменьшить время нахождения обслуживающего персонала в зоне радиоактивного заражения.

РЕЗЮМЕ

Стаття стосується актуальної проблеми радіометричного контролю місцевості в режимі реального часу. Розглянуто метод радіаційної розвідки за допомогою приладів що реалізують логіку вимірювань шляхом просторово-часового кодування потоків гамма-випромінювання. Стисло розглянуті основні принципи функціонування гамма-сканера та надані основні етапи первинної обробки спектрометричної інформації. Запропоновано використання двох мікроконтролерів, що зменшує час вимірювання.

Ключові слова: гамма-сканер, кодувальна маска, спектрометричний тракт, мікроконтролер.

SUMMARY

The article touches actual problem of radioactive methods of area control at real-time. Discussed method of radio-prospecting with help of devices, that realizing space-time coding logic to gamma-ray flaw measure. Considered short basic principles of functioning of gamma-scanner and given basic processing stages of spectrometric information. The use of two microcontrollers, that diminishes time of measuring, is offered.

Keywords: gamma-scanner, code mask, spectral tract, microcontroller.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Плахотник В. Ю. Угловое разрешение гамма-сканера кругового обзора с кодирующей маской / В. Ю. Плахотник, Е. Г. Ярошук // Вісник Кременчуцького політехнічного університету. – 2008. – № 5(52), ч. 2 – С. 32-34.
2. Плахотник В. Ю. “Гониометр”– гамма-сканер кругового обзора с кодирующей маской / В. Ю. Плахотник, А. В. Кочергин // Вісник ім. В.Даля. – 2008. – № 9(127), ч. 1. – С. 162-166.

Поступила в редакцію 15.11.2010 г.

АВТОМАТИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ШКАЛЫ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ТРАКТА ГАММА СКАНЕРА КРУГОВОГО ОБЗОРА С КОДИРУЮЩЕЙ МАСКОЙ

*А. В. Кочергин, Н. Г. Мороз, В. Ю. Плахотник
НИПКИ «Искра», г. Луганск.*

В работе представлена программно-аппаратная реализация стабилизации энергетической шкалы спектрометрического тракта сцинтилляционного детектора NaI(Tl)+ФЭУ по реперным гамма-линиям спектра контрольного источника ^{22}Na . Формирование реперного спектра контрольного источника построено по схеме гамма – бета совпадений. Описаны конструкция и схемотехника аппаратной реализации и результаты экспериментальных исследований.

Ключевые слова: сцинтилляционный детектор, спектрометр, стабилизация.

Введение. Сцинтилляционные детекторы относятся к наиболее широко применяемым для регистрации рентгеновского и гамма излучения, особенно в полевых приборах, так как они сочетают в себе хорошую чувствительность и возможность работать в широком диапазоне температур. Однако их применение для целей идентификации радионуклидов и оценки их активности сталкивается с проблемой нестабильности измерительного тракта, существенно искажающей результаты измерений. Основными факторами, определяющими эту нестабильность, являются температура, нагрузка измерительного тракта и временной дрейф. Для корректной же оценки радиационной обстановки на месте измерения необходимо четко отслеживать энергетическую характеристику измерительного тракта детектора на момент измерения.

В данной работе представлена программно аппаратная реализация стабилизации энергетической шкалы спектрометрического тракта гамма сканера кругового обзора с кодирующей маской, реализующего мультиплексную логику измерений путем пространственно-временного кодирования потоков гамма-излучения и предназначенного для дистанционного детектирования, локализации, идентификации и оценки активности радиоактивных материалов в полевых условиях [1].

Постановка задачи. Гамма сканер является поисковым радиометрическим прибором, и предназначен для:

- определения направления на источник гамма-излучения в диапазоне азимутальных углов от 0 до 360°;
- регистрации и обработки спектров гамма-излучения в диапазоне энергий от 0.1 до 3.0 МэВ с целью идентификации радионуклидов;
- определения радиометрических характеристик (плотности потока гамма-квантов, активности) обнаруженных и идентифицированных источников гамма-излучения;
- измерения мощности эквивалентной дозы (МЭД) гамма-излучения и сигнализации превышения установленных порогов МЭД;
- построения и визуализации карт углового распределения плотности потока и углового распределения мощности дозы гамма-излучения, совмещенных с картой местности.

Конструктивно гамма сканер представляет собой цилиндрический сцинтилляционный детектор гамма-излучения с вращающейся вокруг него цилиндрической кодирующей маской. Кодирующая маска представляет собой набор прозрачных для гамма-излучения и поглощающих гамма-излучение элементов. Элементы маски расположены вертикально вдоль образующей цилиндра, коаксиального с детектором.

Поскольку тактика применения гамма сканера предполагает работу длительное время в полевых условиях, то есть в широком диапазоне температур и плотностей потока поля гамма излучения, задача не решается предварительной энергетической калибровкой спектрометрического тракта. Как правило, данная проблема решается привязкой измерительного тракта к опорному (реперному) сигналу. В качестве реперного сигнала может служить источник света (световой репер) [2], радиоактивный источник α частиц (альфа репер) [3] или, что наиболее предпочтительно, радиоактивный источник γ частиц (гамма репер) [4].

Не останавливаясь подробно на достоинствах и недостатках каждого из них, отметим их характерные черты и возможную реализацию, применительно к данной ситуации.

Алгоритм программно-аппаратной стабилизации измерительного тракта, с использованием контрольного источника света и данных по температуре блока детектирования выглядит следующим образом.

На сцинтилляционный кристалл детектора, по специальному световоду с определенной частотой (не более 50 Гц) подается световой импульс от светодиода с заранее определенной энергией (желательно не менее 2 значений по краям энергетического диапазона). Момент подачи светового импульса обрабаты-

вается специальной схемой совпадений, в соответствии с которой импульс, зафиксированный на выходе спектрометрического тракта в одном временном окне со световым импульсом, накапливается в отдельном «реперном» спектре. По результатам обработки реперного спектра определяется реальная характеристика преобразования спектрометрического тракта.

Данная методика позволяет отследить и учесть влияние температуры и загрузки на дрейф электронной части спектрометрического тракта, а также учесть временной дрейф.

К недостаткам метода относится то, что не учитывается температурный дрейф световыхода как сцинтиллятора, так и самого светового репера, что приводит к необходимости вводить дополнительную поправку в характеристику преобразования спектрометрического тракта в соответствии с показаниями датчика температуры. Кроме того, применение этого метода усложняет и удорожает конструкцию, за счет необходимости ввода световода в область кристалла блока детектирования.

Способ программной стабилизации измерительного тракта, основанный на анализе данных по загрузке и температуре блока детектирования был реализован в программно аппаратном комплексе «Dozer» разработки НИПКИ «Искра» [5] для блока детектирования на базе сцинтилляционного кристалла CsI(Tl) сферической формы $\varnothing 27$ мм – оптически соединенного с фотодиодом.

На первом этапе экспериментально определяется характеристика преобразования измерительного тракта во всем диапазоне рабочих температур и загрузок. Характеристика преобразования представлена в виде линейной зависимости $E = a + b \cdot N$, где E – энергия МэВ; a – начальное смещение МэВ; N – номер канала. При первоначальной настройке прибора проводится калибровка, при которой определяется величина начального смещения a и зависимость коэффициента b от температуры и загрузки.

В процессе работы одновременно с массивом спектра на вход обрабатывающего устройства подаются данные с датчика температуры и счетчика мертвого времени. Затем по заранее определенной экспериментально функции вычисляется коэффициент b характеристики преобразования тракта и в соответствии с ним пересчитывается энергетическая шкала спектрометра.

Проведенные натурные испытания прибора показали, что ошибка определения положения фотопика во всем энергетическом диапазоне не превышала 1,5%. Это доказывает то, что несмотря на значительную трудоемкость процесса предварительной калибровки предложенный способ позволяет удовлетворительно решить проблему стабилизации измерительного тракта в тех случаях, когда невозможно применение реперов. Однако необходимо отметить, что существует проблема долговременного временного дрейфа измерительного тракта, связанная с длительной нестабильностью электронных компонентов, которая, не меняя характер зависимостей, требует регулярной калибровки прибора.

Алгоритм стабилизации измерительного тракта, с использованием контрольного источника гамма излучения выглядит следующим образом.

В непосредственной близости от кристалла блока детектирования в прибор устанавливается встроенный в β счетчик контрольный источник – радионуклид, активностью не более нескольких сотен Бк, в схеме распада которого β частица сопровождается γ квантом. Чаще всего в этом качестве используются ^{22}Na .

β -счетчик может представлять собой Si детектор, с нанесенным на поверхность изотопом, либо сборку из двух небольших (примерно $5 \times 5 \times 2$ мм.) кристаллов CsI(Tl), с нанесенным между ними изотопом, оптически соединенных с фотодиодом, или сборку из двух пластиковых детекторов, с нанесенным между ними изотопом, оптически соединенных с ФЭУ.

При каждом факте распада контрольного источника высока вероятность одновременной регистрации β частицы в β счетчике и γ кванта в основном детекторе. Эти импульсы подаются на логику совпадений, настроенную так, чтобы компенсировать разность времён регистрации β счетчика и основного датчика – сцинтиллятора. При одновременной регистрации «реперного» и основного импульсов формируется признак совпадения, который используется для идентификации и селекции рабочего и «реперного» спектров. По результатам обработки «реперного» спектра определяется реальная характеристика преобразования спектрометрического тракта.

Данная методика полностью решает проблему стабилизации шкалы спектрометрического тракта, и была выбрана для конкретной реализации гамма сканера, несмотря на существенное удорожание конструкции, главным образом за счет цены контрольного радиоизотопного источника и конструктивного усложнения блока детектирования.

Программно-аппаратная реализация. Конструктивно блок детектирования с контрольным источником гамма излучения был выполнен в виде двух соосно совмещенных сцинтилляционных детекторов (рис. 1). Между ними установлен контрольный источник – радионуклид ^{22}Na , в схеме распада которого позитрон с максимальной энергией 0,545 МэВ средней энергией 0,215 МэВ и вероятностью выхода 0,898, сопровождается вылетом γ -квантов с энергией 0,511 МэВ с вероятностью выхода 1,798 и с энергией 1,2745 МэВ с вероятностью выхода 0,999. Блок-схема электронного тракта приведена на рис. 2.

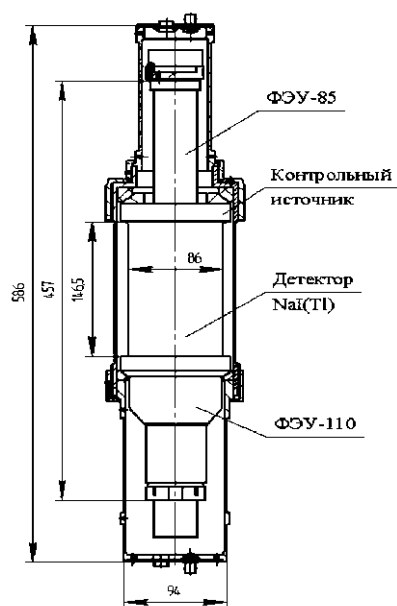


Рис. 1

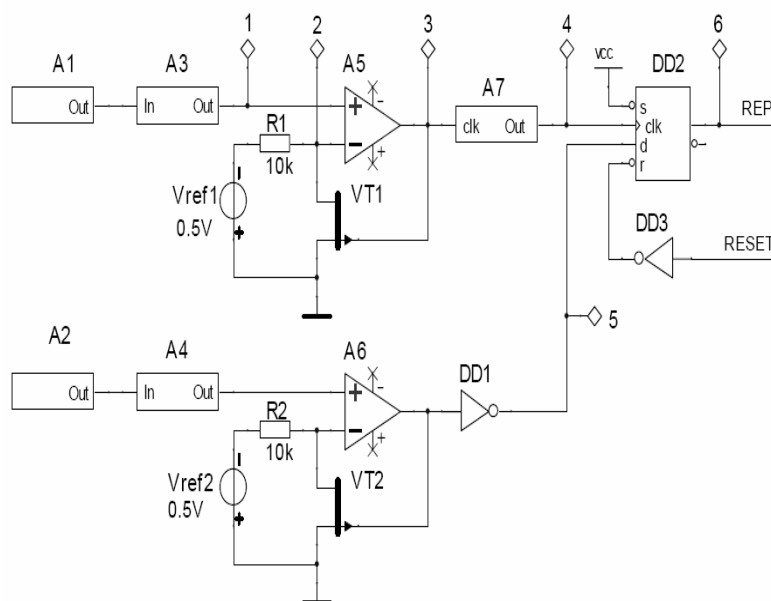


Рис. 2

На рис. 3 изображены формы сигналов в контрольных точках 1-6. Шум в сигнале в точке 1 на рис. 2 и эюра $v(1)$ на рис. 3 условно показаны синусоидальными. На блок-схеме не показаны оперативное запоминающее устройство (ОЗУ) и контроллер управления сбором спектрометрической информации.

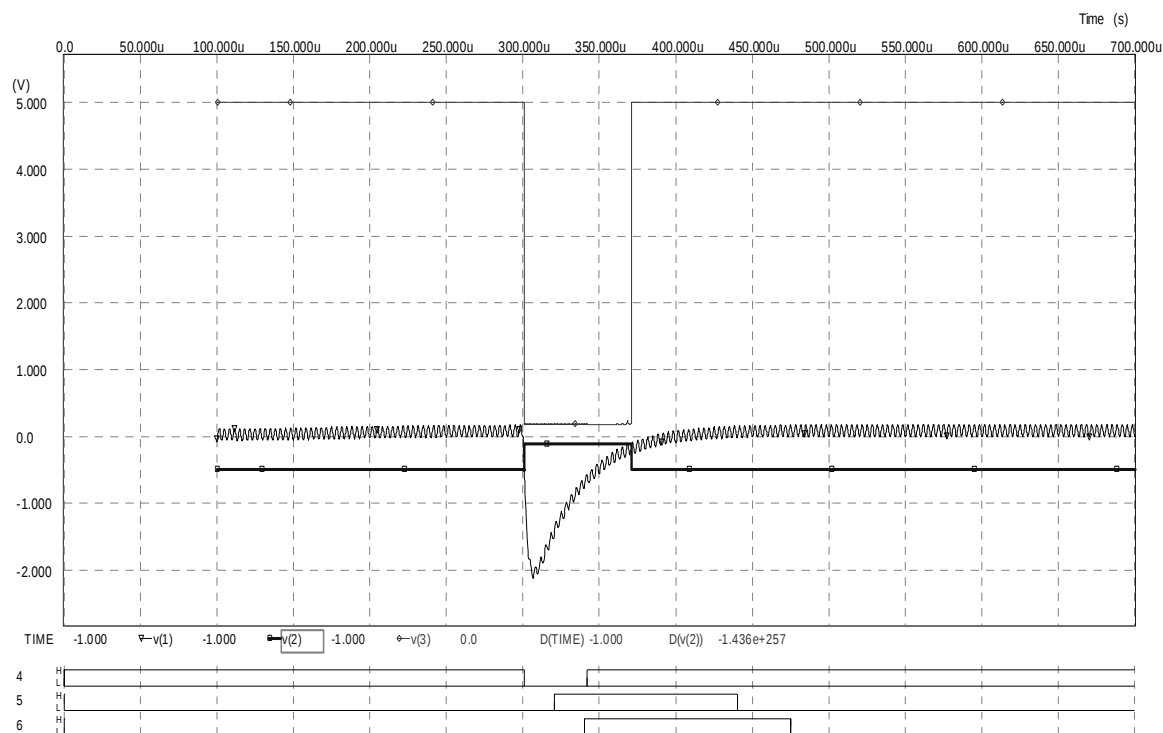


Рис. 3

На рис. 3 показаны сигналы $v(1) - v(3)$ и 4), относящиеся к реперному каналу. Дискриминатор нижнего уровня (ДНУ) рабочего канала функционирует аналогично. ДНУ реперного и рабочего каналов формируют логические импульсы, начало и конец которых совпадают по времени с началом и концом соответствующих сцинтилляционных сигналов. Такой результат достигается следующим образом: При срабатывании компаратора его выходной сигнал $v(3)$ переходит из высокого в низкий логический уровень, который подается на затвор полевого транзистора и открывает его канал. При этом транзистор шунтирует источник опорного напряжения $v(2)$ (рис. 3). Такое решение позволяет получить гистерезис, необходимый для нормальной работы компараторов, и реализовать режекцию наложенных импульсов.

Реализация формирования реперного спектра основана на схеме совпадения событий (т. е. одно-временной регистрации β -частицы и γ -фотона). Для этого выходной сигнал ДНУ реперного канала подается на вход одновибратора А7 с регулируемой длительностью импульса (сигнал 4), который запускается переходом входного сигнала из высокого уровня в низкий. А его выходной сигнал поступает на тактовый вход триггера DD2. На вход данных этого же триггера подается инвертированный выходной сигнал ДНУ рабочего канала (сигнал 5). Длительность импульса одновибратора А7 выбирается такой, чтобы компенсировать разность времен высвечивания «быстрого» (реперный) и «медленного» (рабочий) сцинтилляторов соответствующих блоков детектирования. По фронту сигнала 5 контроллер начинает обработку импульса рабочего канала. Выходной сигнал (6) триггера DD2 – REP является признаком реперного γ -фотона, который используется контроллером для идентификации и селекции рабочего и «реперного» спектров. Так если REP=1, то информация заносится контроллером в «реперный» спектр, а при REP=0 – в рабочий.

После обработки каждого импульса рабочего детектора вся схема переводится в исходное состояние общим сигналом RESET.

Накопленный в течении контрольного времени «реперный» спектр контрольного источника хранится в отдельном банке памяти платы накопления и первичной обработки спектрометрической информации гамма сканера и по команде передается программе обработчику на рабочую станцию.

Программа обработчик выполняет следующие функции:

- контроль времени накопления «реперного» спектра;
- периодическое обновление «реперного» спектра;
- поиск реперных пиков полного поглощения в спектре.

По результатам обработки «реперного» спектра определяется реальная характеристика преобразования спектрометрического тракта на момент измерения.

Практические результаты. Предложенная схема была реализована в гамма сканере, разработанном и изготовленном по заказу ядерного центра «Буше» Франция. В качестве контрольного источника использовался нуклид ^{22}Na , активностью 200 Бк. Детектором являлся кристалл NaI(Tl) $\varnothing 80 \times 160$ мм. На рис. 4 представлены зарегистрированные прибором гамма спектры – рабочий спектр от смеси изотопов

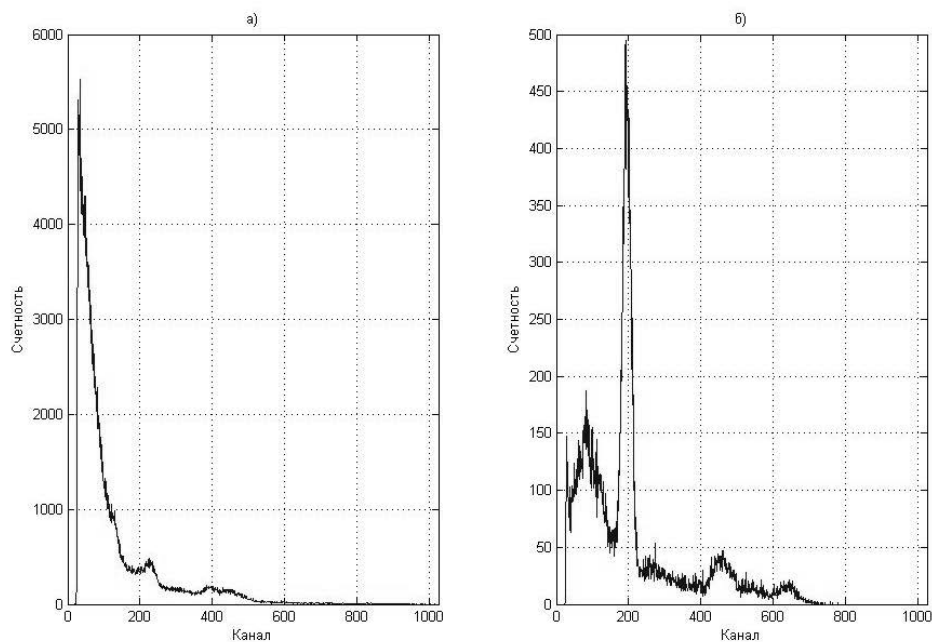


Рис. 4

^{133}Ba , ^{60}Co , ^{137}Cs (а) и «реперный» спектр (б). На «реперном» спектре четко видны пики полного поглощения, соответствующие реперным линиям 511 и 1274 КэВ, а также пику наложения 511+1274 КэВ.

На рис. 5 отмечено несовпадение зависимостей канал-энергия для рабочего спектра данных и «реперного». Это вызвано различиями условий светосбора для торцевой поверхности детектора, где расположен контрольный источник и боковой поверхности, являющейся рабочей для данного прибора. Данная проблема решается сдвигом энергий пиков полного поглощения реперных линий вверх по шкале. Размер сдвига зависит от конкретной реализации детектора. В данном реальном случае правильная калибровка достигалась при назначении линии 511 КэВ энергии 563 КэВ, а линии 1274 КэВ энергии 1366 КэВ. Для формирования статистически обеспеченного «реперного» спектра при данной активности контрольного источника достаточно 300 с.

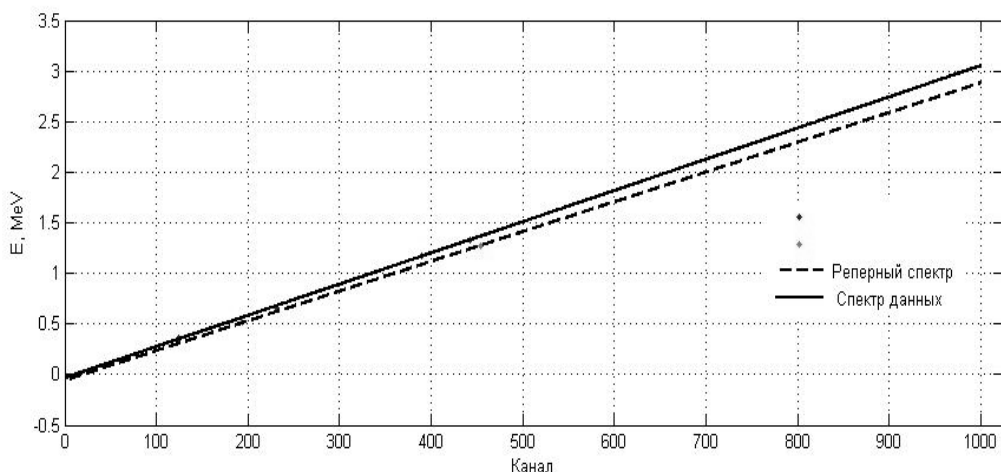


Рис. 5

Предложенная схема позволила уменьшить максимальную ошибку определения энергии локализованного пика полного поглощения в спектре до 1.5% во всем рабочем диапазоне энергий.

РЕЗЮМЕ

У роботі представлена програмно-апаратна реалізація стабілізації енергетичної шкали спектрометричного тракту сцинтиляційного детектора NaI(Tl)+ФЭУ по реперним гамма-лініям спектру контрольного джерела ^{22}Na . Формування реперного спектру контрольного джерела побудоване за схемою гамма-бета збігів. Описані конструкція і схемотехніка апаратної реалізації і результати експериментальних досліджень.

Ключові слова: сцинтиляційний детектор, спектрометр, стабілізація.

SUMMARY

Hardware-software solution of energy scale stabilization of scintillation detector NaI(Tl)+PMT spectrometric tract by reference gamma-lines of ^{22}Na checking source spectrum is represented in this paper. Formation of checking source reference spectrum is realized according to gamma-beta coincidences circuit. Design and circuit technology of hardware realization, experimental research results are described.

Keywords: scintillation detector, spectrometer, stabilization.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Плахотник В. Ю. «Гониометр» – гамма-сканер кругового обзора с кодирующей маской / В. Ю. Плахотник, А. В. Кочергин // Вісник Східноукраїнського нац. ун-ту ім. В. Даля. – 2008. – № 9(127), ч. 1. – С. 162-166.
2. Константинов И. Е. Методы спектрометрии ионизирующих излучений / И. Е. Константинов, В. Ф. Баранов. – М.: МИФИ, 1971. – 137 с.
3. Бурштейн А. А. Идентификация гамма-линий сцинтиляционными детекторами с контрольным источником / А. А. Бурштейн, И. Б. Гагауз // Метрология. – 1981. – № 2. – С. 27-31.
4. Соборнов О. П. Сцинтиляционные детекторы с реперными альфа- и гамма-источниками / О. П. Соборнов, И. А. Лебедев, О. П. Щеглов // Приборы и техника эксперимента. – 1988. – № 3. – С. 62-64.
5. Кочергин А. В. Программная стабилизация измерительного тракта портативного спектрометра радиометра / А. В. Кочергин // Сучасні інформаційні та енергозберігаючі технології життєзабезпечення людини. – 2000. – Вип. 8. – С. 307-309.

Поступила в редакцию 15.11.2010 г.

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ К ОПИСАНИЮ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛН В ПЕРИОДИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ

С. Н. Латынин

Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, г. Донецк

В методе действующего поля, обобщенного на двумерно-периодические структуры, решена задача отражения и преломления волн на периодических слоистых кристаллах. В теории Эйри получены коэффициенты отражения и пропускания волн на двух и трехслойно-периодических кристаллах при помощи теоремы погашения Эвальда-Озеена, без использования волновых уравнений и граничных условий.

Ключевые слова: дипольный момент, теорема погашения, слоистый кристалл, отражение и преломление волн.

Введение. При описании распространения волн на границах раздела сред используют волновые уравнения и граничные условия Максвелла [1, 2], которые не нужны, если определить тензор диэлектрической проницаемости во всем объеме ограниченной среды [3, 4]. В переходных слоях кристаллов [3], в фотонных кристаллах [5], нанокристаллических пленках [6] или других слоистых кристаллах [7], где слоями являются монокристаллические плоскости толщиной порядка постоянной решетки, нельзя использовать тензор диэлектрической проницаемости такой же, как для бесконечного кристалла, а также нельзя использовать макротерию для описания распространения волн. Все эти «кристаллические образования» можно рассматривать как сверхтонкие периодические слоистые кристаллы с определенными свойствами.

Для таких слоистых кристаллов задача отражения и преломления волн может быть решена в рамках расширенного феноменологического подхода при помощи модернизированных граничных условий [7]. Кроме того теория Эйри позволяет учесть в коэффициентах отражения и пропускания на многослойной системе многократные отражения и преломления волн внутри и между слоями, но ее применение ограничивалось макротерией [1]. После обобщения метода действующего поля на двумерно-периодические кристаллические структуры процесс распространения света на границе кристалла можно описать более непосредственным способом при помощи теоремы погашения Эвальда-Озеена [8, 9, 10] без использования модернизированных граничных условий [7].

По теории Эйри на каждый слой с обеих сторон падают волны, отраженные от или преломленные на соседних слоях, они поляризуют атомы этого слоя, которые в свою очередь формируют волны, поляризующие атомы соседних слоев. Эта самосогласованная задача многократного отражения и преломления волн на слоистом кристалле может быть решена в методе действующего поля, без граничных условий и волновых уравнений, а лишь при помощи теоремы погашения Эвальда-Озеена [9].

В настоящей работе развивается микроскопическая теория распространения волн в периодических слоистых кристаллах. Толщина каждого из слоев может изменяться от постоянной решетки до макро-размеров порядка длины волны λ . Целью является получение формул для коэффициентов отражения и пропускания волн, удобных для компьютерных вычислений и модельных исследований произвольных периодических слоистых кристаллов.

Постановка задачи. Рассмотрим модель слоистого кристалла, состоящего из n плоскопараллельных кристаллических слоев (каждый из атомов одного сорта), периодически повторяющихся N раз. Предполагаем, что i -й кристаллический слой состоит из $N_3^{(i)}$ (где $i = 1, \dots, n$) атомных плоскостей перпендикулярных направлению оси z декартовой системы координат.

Рассмотрим падение на слоистый кристалл (расположенный в полупространстве $z > 0$) плоской монохроматической волны $\mathbf{E}^{(e)} = \mathbf{E}_0^{(e)} \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{r} - i\omega t)$, с частотой ω и волновым вектором $\mathbf{k}_0 = (\mathbf{k}_\perp, k_{03})$ (где $k_0 = \omega a / c$, « $\perp$ » обозначает проекцию вектора на поверхность, плоскость xy).

В [9] были выведены формулы для коэффициентов отражения и пропускания волн на слоистой кристаллической структуре. Там было показано, что отраженная волна на любой многослойной структуре определяется через дипольные моменты атомов первого слоя, а прошедшая – через дипольные моменты атомов последнего слоя. В рассматриваемой здесь модели многослойной структуры эти дипольные моменты обозначаются как $P_{nN}(\mathbf{k}^{(1)})$ и $P(\mathbf{k}^{(nN)})$, тогда коэффициенты отражения и пропускания имеют вид

$$\frac{E_0^{(r)}}{E_0^{(e)}} = \frac{\exp\left(\left(ik_3^{(1)} - ik_{03}\right)d_3^{(1)}\right)}{1 - \left(R^{(1)}\right)^2 \exp\left(2ik_3^{(1)}d_3^{(1)}\left(N_3^{(1)} + 1\right)\right)} \left[R^{(1)} \left(1 - \exp\left(2ik_3^{(1)}d_3^{(1)}N_3^{(1)}\right)\right) + \right. \\ \left. + \left(1 - \left(R^{(1)}\right)^2 \exp\left(2ik_3^{(1)}d_3^{(1)}\right)\right) \exp\left(-2\left(ik_3^{(1)} - ik_{03}\right)r_3^{(1)}\right) \frac{P_{nN}\left(\mathbf{k}^{(1)}\right) - P'\left(\mathbf{k}^{(1)}\right)}{P'\left(\mathbf{k}^{(1)}\right)} \right]; \quad (1)$$

$$\frac{E_0^{(d)}}{E_0^{(e)}} = \frac{\delta^{(n)}}{\delta^{(1)}} \frac{\cos\left(\varphi - \psi^{(n)}\right)}{\cos\left(\varphi - \psi^{(1)}\right)} \frac{1 - \exp\left(\left(ik_3^{(1)} - ik_{03}\right)d_3^{(1)}\right)}{1 - \exp\left(\left(ik_3^{(n)} - ik_{03}\right)d_3^{(2)}\right)} \times \\ \times \frac{1 - R^{(n)} \exp\left(2ik_3^{(n)}d_3^{(n)}\right)}{1 - \left(R^{(n)}\right)^2 \exp\left(2ik_3^{(n)}d_3^{(n)}\left(N_3^{(n)} + 1\right)\right)} \frac{\exp\left(\left(ik_3^{(n)} - ik_{03}\right)r_3^{(n)} + d_3^{(n)}N_3^{(n)}\right)}{\exp\left(\left(ik_3^{(1)} - ik_{03}\right)r_3^{(1)}\right)} \frac{P\left(\mathbf{k}^{(nN)}\right)}{P'\left(\mathbf{k}^{(1)}\right)}. \quad (2)$$

Здесь

$$R^{(i)} = \frac{\cos\left(\varphi + \psi^{(i)}\right)}{\cos\left(\varphi - \psi^{(i)}\right)} \frac{1 - \exp\left(\left(ik_{03} - ik_3^{(i)}\right)d_3^{(i)}\right)}{1 - \exp\left(\left(ik_{03} + ik_3^{(i)}\right)d_3^{(i)}\right)}, \quad \delta^{(i)} = \frac{\theta}{a^3 \Omega_{\perp}}, \\ r_3^{(i)} = \sum_{j=1}^i \Delta^{(j)} + \sum_{j=1}^{i-1} d_3^{(j)} \left(N_3^{(j)} - 1\right) \Delta^{(j)} + d_3^{(j)} \left(N_3^{(j)} - 1\right),$$

$\delta^{(i)}$ – параметры, которые определяются для каждого слоя ($i = 1, \dots, n$) [8]; $\psi^{(i)}$ – угол преломления волны в i -ом слое; $d_3^{(i)}$ – межплоскостное расстояние в направлении оси z ; φ – угол падения волны на поверхность кристалла; $\mathbf{k}^{(i)} = (\mathbf{k}_{\perp}, k_3^{(i)})$ – волновой вектор преломленной волны в i -ом слое; $r_3^{(i)}$ – толщина i -го слоя; $\Delta^{(j)}$ – расстояние между j -м и $j-1$ -м слоями. Дипольный момент $P'(\mathbf{k}^{(1)})$ определяется через амплитуду $E_0^{(e)}$ волны, падающей на поверхность кристалла волны [9]. В этой работе рассматриваются составляющие волн, лежащие в плоскости падения.

Если рассматриваемый слоистый кристалл находится на полубесконечной подложке с заданными структурными и оптическими характеристиками ψ , d_3 , $\mathbf{k}$, δ , тогда формула Френеля для преломленной волны имеет вид

$$\frac{E_0^{(d)}}{E_0^{(e)}} = \frac{\delta}{\delta^{(1)}} \frac{\cos\left(\varphi - \psi\right)}{\cos\left(\varphi - \psi^{(1)}\right)} \frac{1 - \exp\left(\left(ik_3^{(1)} - ik_{03}\right)d_3^{(1)}\right)}{1 - \exp\left(\left(ik_3 - ik_{03}\right)d_3\right)} \exp\left(\left(ik_3^{(1)} - ik_{03}\right)r_3^{(1)}\right) \left[1 + R \cdot \exp\left(2ik_3 d_3\right)\right] \frac{P_0}{P'\left(\mathbf{k}^{(1)}\right)}, \quad (3)$$

где $R = \frac{\cos\left(\varphi + \psi\right)}{\cos\left(\varphi - \psi\right)} \frac{1 - \exp\left(\left(ik_{03} - ik_3\right)d_3\right)}{1 - \exp\left(\left(ik_{03} + ik_3\right)d_3\right)}.$

Таким образом, анализ отраженной и прошедшей (преломленной) волны сводится к нахождению дипольных моментов $P(\mathbf{k}^{(nN)})$, $P_{nN}(\mathbf{k}^{(1)})$, P_0 и определению их через $P'(\mathbf{k}^{(1)})$. В работе [9] разработана схема расчета таких дипольных моментов для произвольных многослойных структур. Согласно этой схеме применим теорему погашения для двух соседних слоев i и $(i+1)$ -го

$$E_0^{(d)i} = E_0^{(e)i+1}, \quad E_0^{(r)i+1} = \tilde{E}_0^{(e)i}, \quad \tilde{E}_0^{(d)i+1} = \tilde{E}_0^{(e)i} \quad \text{и} \quad \tilde{E}_0^{(r)i} = E_0^{(e)i+1}$$

и получим формулы связи для амплитуд дипольных моментов атомов этих слоев

$$P(\mathbf{k}^{(i+1)}) = W_{il} P(\mathbf{k}^{(i)}); \quad P(\mathbf{k}^{(i)}) = V_{il} P(\mathbf{k}^{(i+1)}), \quad (4)$$

$$P(\mathbf{k}^{(i)}) = \tilde{W}_{il} P(\mathbf{k}^{(i+1)}); \quad P(\mathbf{k}^{(i+1)}) = \tilde{V}_{il} P(\mathbf{k}^{(i)}). \quad (5)$$

Здесь $1 \leq i < n$; $1 \leq l \leq N$; $W_{il} = W_{i0} \exp(iA(l-1))$; $V_{il} = V_{i0} \exp(-iA(l-1))$;

$$\tilde{W}_{il} = \tilde{W}_{i0} \exp(-iA(l-1)); \quad \tilde{V}_{il} = \tilde{V}_{i0} \exp(iA(l-1)); \quad A = \left(k_3^{(i)} - k_3^{(i+1)}\right) \sum_{j=1}^n \left(\Delta^{(j)} + d_3^{(j)} \left(N_3^{(j)} - 1\right)\right).$$

Коэффициенты W_{i0} , V_{i0} , $\tilde{W}_{i0}$ и $\tilde{V}_{i0}$ получены в работе [9].

Если периодически повторяются n кристаллических слоев, то формулы для связи дипольных моментов атомов n -го слоя и первого в следующей повторяющейся группе слоев имеют вид

$$P(\mathbf{k}^{(1)}) = Z_l P(\mathbf{k}^{(n)}); \quad P(\mathbf{k}^{(n)}) = Y_l P(\mathbf{k}^{(1)}), \quad (6)$$

$$P(\mathbf{k}^{(n)}) = \tilde{Z}_l P(\mathbf{k}^{(1)}); \quad P(\mathbf{k}^{(1)}) = \tilde{Y}_l P(\mathbf{k}^{(n)}), \quad (7)$$

Здесь

$$Z_l = Z_0 \exp(iBl), \quad Y_l = Y_0 \exp(-iBl), \quad \tilde{Z}_l = \tilde{Z}_0 \exp(i - Bl), \quad \tilde{Y}_l = \tilde{Y}_0 \exp(iBl),$$

$$B = (k_3^{(n)} - k_3^{(1)}) \sum_{j=1}^n (\Delta^{(j)} + d_3^{(j)} (N_3^{(j)} - 1));$$

Z_0 , Y_0 , $\tilde{Z}_0$, $\tilde{Y}_0$ определяются из формул для W_{i0} , V_{i0} , $\tilde{W}_{i0}$ и $\tilde{V}_{i0}$, в которых нужно сделать замены

$$k_3^{(i+1)}, d_3^{(i+1)}, \psi^{(i+1)}, \Delta^{(i+1)}, R^{(i+1)} \rightarrow k_3^{(1)}, d_3^{(1)}, \psi^{(1)}, \Delta^{(1)}, R^{(1)};$$

$$k_3^{(i)}, d_3^{(i)}, \psi^{(i)}, \Delta^{(i)}, R^{(i)} \rightarrow k_3^{(n)}, d_3^{(n)}, \psi^{(n)}, \Delta^{(n)}, R^{(n)};$$

$$\exp \left\{ i \left(\pm k_3^{(i+1)} \mp k_3^{(i)} \right) \sum_{j=1}^i (\Delta^{(j)} + d_3^{(j)} (N_3^{(j)} - 1)) \right\} \rightarrow 1.$$

Из соотношений (4)-(7) следует, что произведения $W_{il}V_{il}$, $\tilde{W}_{il}\tilde{V}_{il}$, $W_{il}\tilde{W}_{il}$, $V_{il}\tilde{V}_{il}$, $Z_l Y_l$, $\tilde{Z}_l \tilde{Y}_l$, $Z_l \tilde{Z}_l$ и $Y_l \tilde{Y}_l$ не зависят от l . Это облегчает вывод рекуррентных формул для $P_{nN}(\mathbf{k}^{(1)})$ и $P(\mathbf{k}^{(nN)})$. Так как (4)-(7) определяют все возможные связи дипольных моментов атомов соседних слоев, то мы можем выразить дипольные моменты атомов любого из слоев через дипольный момент первого слоя $P(\mathbf{k}^{(1)})$ по схеме, предложенной в [9]. При определении дипольных моментов атомов не учитывалась их дополнительная поляризация, связанная с отличием внутрикристаллического поля у поверхности слоя от такового в глубине [8].

Формулы для дипольных моментов. Методом математической индукции получим рекуррентные формулы для дипольных моментов атомов первого и последнего слоя кристалла соответственно $P(\mathbf{k}^{(nN)})$ и $P_{nN}(\mathbf{k}^{(1)})$. Вначале рассмотрим модель двухслойной кристаллической структуры ($n = 2$), периодически повторяющейся N раз. Случай, когда $N = 1$ для любого n был рассмотрен в [9]. Проведем вычисления для $N \neq 1$, в результате которых выведем рекуррентные формулы для $P(\mathbf{k}^{(2N)})$ и $P_{2N}(\mathbf{k}^{(1)})$

$$P(\mathbf{k}^{(2N)}) = P(\mathbf{k}^{(2(N-1))}) W_{1N} Z_{N-1} [O_1] \{N-1\}$$

или

$$P(\mathbf{k}^{(2N)}) = P(\mathbf{k}^{(1)}) [O_1]^N \prod_{l=1}^N W_{1l} \prod_{l=1}^{N-1} (Z_l \{l\}); \quad (8)$$

$$P_{2N}(\mathbf{k}^{(1)}) = P_{2(N-1)}(\mathbf{k}^{(1)}) + P(\mathbf{k}^{(2(N-1))}) Z_0 (Y_0 + W_{10} V_{10} [O_1] \tilde{Z}_0) [O_1]^{N-1} \{N-1\} \prod_{l=1}^{N-1} \tilde{W}_{1l} \prod_{l=1}^{N-2} (\tilde{Z}_l \{l\})$$

или

$$P_{2N}(\mathbf{k}^{(1)}) = (1 + W_{10} V_{10} [O_1] + Z_0 (Y_0 + W_{10} V_{10} [O_1] \tilde{Z}_0) \sum_{j=1}^{N-1} \left(\{j\} [O_1]^{2j} (Z_0 \tilde{Z}_0)^{j-1} \times \right. \\ \left. \times (W_{10} \tilde{W}_{10})^j \prod_{i=1}^j \{i\} \prod_{i=1}^{j-1} \tilde{\{i\}} \right) P(\mathbf{k}^{(1)}). \quad (9)$$

Здесь

$$[O_i] = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \prod_{j=1}^k (V_{i0} \tilde{V}_{i0})^j, \quad \{N-1\} = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \prod_{j=1}^p (Y_0 + W_{10} V_{10} [O_1] \tilde{Z}_0)^j [\tilde{Y}_0 + \tilde{W}_{10} \tilde{V}_{10} [O_1] Z_0 + \\ + (\tilde{Y}_0 + \tilde{W}_{10} \tilde{V}_{10} [O_1] Z_0) \sum_{j=1}^{N-2} \left([O_1]^2 (W_{10} \tilde{W}_{10})^j (Z_0 \tilde{Z}_0)^j \prod_{i=1}^{j-1} \{\tilde{i}\} \prod_{i=1}^j \{i\} \right) \Bigg]^j; \quad (10)$$

Коэффициенты $\{\bar{i}\}$ получают из $\{i\}$ заменой: $Z_0 \leftrightarrow \tilde{Z}_0$, $Y_0 \leftrightarrow \tilde{Y}_0$, $W_{i0} \leftrightarrow \tilde{W}_{n-i,0}$, $V_{i0} \leftrightarrow \tilde{V}_{n-i,0}$, а $\{\bar{i}\}$ получают из $\{i\}$, если сделать последовательно две группы замен: 1) $Z_0 \leftrightarrow \tilde{Z}_0$, $Y_0 \leftrightarrow \tilde{Y}_0$, $W_{i0} \leftrightarrow \tilde{W}_{n-i-1,0}$, $V_{i0} \leftrightarrow \tilde{V}_{n-i-1,0}$ и 2) $Z_0 \leftrightarrow \tilde{Z}_0$, $Y_0 \leftrightarrow \tilde{Y}_0$, $W_{i0} \leftrightarrow \tilde{W}_{n-i,0}$, $V_{i0} \leftrightarrow \tilde{V}_{n-i,0}$. При этом $\{0\} = 1$, $\{\bar{0}\} = 1$ и $\{\bar{0}\} = 1$.

Рекуррентные формулы (8)-(10) сводят вычисление дипольных моментов атомов первого $P_{2p}(\mathbf{k}^{(1)})$ и последнего слоя $P(\mathbf{k}^{(2p)})$ для кристалла с $N = p$ повторяющимися слоями к вычислению дипольных моментов для кристаллов с $N = p - 1$. Рекуррентные формулы (8)-(10) позволяют шаг за шагом определить любой член последовательности, если известен ее первый член $P(\mathbf{k}^{(n)})$ и $P_n(\mathbf{k}^{(1)})$. Во второй форме записи формул (8)-(10) $P(\mathbf{k}^{(2p)})$ и $P_{2p}(\mathbf{k}^{(1)})$ определяются через $P(\mathbf{k}^{(1)})$.

Аналогично можно доказать формулы для трехслойной кристаллической структуры ($n = 3$), периодически повторяющейся N раз:

$$P(\mathbf{k}^{(3N)}) = P(\mathbf{k}^{(3(N-1))}) W_{1N} W_{2N} Z_{N-1} [O_1] \mathbb{I} [N-1]$$

или

$$P(\mathbf{k}^{(3N)}) = P(\mathbf{k}^{(1)}) [O_1]^N [1]^N \prod_{l=1}^N W_{1l} \prod_{l=1}^{N-1} (Z_l \{l\}); \quad (11)$$

$$P_{3N}(\mathbf{k}^{(1)}) = P_{3(N-1)}(\mathbf{k}^{(1)}) + P(\mathbf{k}^{(3(N-1))}) Z_0 (Y_0 + W_{10} V_{10} [O_1] \tilde{Z}_0 + W_{10} \tilde{W}_{10} W_{20} V_{20} [O_1]^2 [1] \tilde{Z}_0) \times \\ \times [O_1]^{N-1} [\bar{1}]^{N-1} \{N-1\} \prod_{i=1}^2 \prod_{l=1}^{N-1} \tilde{W}_{il} \prod_{l=1}^{N-2} (\tilde{Z}_l \{\bar{l}\})$$

или

$$P_{3N}(\mathbf{k}^{(1)}) = (1 + W_{10} V_{10} [O_1] + W_{10} \tilde{W}_{10} W_{20} V_{20} [O_1]^2 [1] + [Y_0 + W_{10} V_{10} [O_1] \tilde{Z}_0 + W_{10} \tilde{W}_{10} \times \\ \times W_{20} V_{20} [O_1]^2 [1] \tilde{Z}_0] Z_0 \sum_{j=1}^{N-1} \left([O_1]^j [O_2]^j [1]^j [\bar{1}]^j (Z_0 \tilde{Z}_0)^{j-1} \prod_{i=1}^j \{i\} \prod_{i=1}^{j-1} \{\bar{i}\} \prod_{i=1}^2 (W_{i0} \tilde{W}_{i0})^j \right) P(\mathbf{k}^{(1)}), \quad (12)$$

где коэффициенты $[1]$, $[\bar{1}]$ и $[\bar{1}]$ определены в [9];

$$\{N-1\} = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \prod_{j=1}^p (Y_0 + W_{10} V_{10} [O_1] \tilde{Z}_0 + W_{10} \tilde{W}_{10} W_{20} V_{20} [O_1]^2 [1] \tilde{Z}_0)^j (\tilde{Y}_0 + \tilde{W}_{20} \tilde{V}_{20} [O_2] Z_0 + \\ + \tilde{W}_{10} W_{20} \tilde{W}_{10} \tilde{V}_{10} [O_2]^2 [\bar{1}] Z_0)^j \left[1 + \sum_{l=1}^{N-2} \left(Z_0 \tilde{Z}_0 [\bar{1}]^2 \prod_{i=1}^2 ([O_i] \tilde{W}_{i0} W_{i0}) \right)^l \prod_{i=1}^l \{\bar{i}\} \prod_{i=1}^{l-1} \{i\} \right] \Bigg]^j. \quad (13)$$

Обобщим формулы (8)-(13), выведенные для двух и трехслойно-периодических структур, на случай произвольного значения n и получим

$$P(\mathbf{k}^{(nN)}) = P(\mathbf{k}^{(n(N-1))}) \{N-1\} Z_{N-1} [O_1] \prod_{i=1}^{n-2} [i] \prod_{i=1}^{n-1} W_{iN}; \quad (14)$$

$$P_{nN}(\mathbf{k}^{(1)}) = P_{n(N-1)}(\mathbf{k}^{(1)}) + P(\mathbf{k}^{(n(N-1))}) Z_0 \left(Y_0 + [O_1] \tilde{Z}_0 \sum_{i=1}^{n-1} \left(W_{i0} V_{i0} [O_{i-1}] \prod_{j=1}^{i-1} (W_{j0} \tilde{W}_{j0} [j] [\bar{j}-1]) \right) \right) \times \{N-1\} [O_{n-1}]^{N-1} \prod_{j=1}^{n-2} [\bar{j}]^{N-1} \prod_{i=1}^{n-1} \prod_{l=1}^{N-1} \tilde{W}_{il} \prod_{l=1}^{N-2} (\tilde{Z}_l \{\bar{l}\}); \quad (15)$$

где

$$\{N-1\} = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \prod_{j=1}^p \left(Y_0 + [O_1] \tilde{Z}_0 \sum_{i=1}^{n-1} \left(W_{i0} V_{i0} [O_{i-1}] \prod_{l=1}^{i-1} (W_{l0} \tilde{W}_{l0} [l] [\bar{l}-1]) \right) \right)^j (\tilde{Y}_0 + [O_{n-1}] Z_0 \times \sum_{i=1}^{n-1} \left(\tilde{W}_{n-i,0} \tilde{V}_{n-i,0} [O_{n-i+1}] \prod_{l=1}^{i-1} (W_{n-l,0} \tilde{W}_{n-l,0} [l] [\bar{l}-1]) \right) \Big)^j \left[1 + \sum_{l=1}^{N-2} ((Z_0 \tilde{Z}_0)^l [O_1]^l [O_{n-1}]^l \times \prod_{i=1}^{n-2} ([\bar{i}]^{N-1})^l \prod_{i=1}^{n-1} (\tilde{W}_{i0} W_{i0})^l \prod_{i=1}^l \{\bar{i}\} \prod_{i=1}^{l-1} \{\bar{i}\}) \right]^j. \quad (16)$$

Коэффициенты $[i]$, $[\bar{i}]$ и $[\bar{i}]$ определены в [9] для любого i , а формулы (14)-(16) моделируют многослойную кристаллическую структуру с любыми заданными свойствами.

Дипольные моменты $P_{nN}(\bar{k}^{(1)})$ и P_0 в (1) и (3) для многослойного кристалла на полубесконечной подложке находятся по формулам:

$$P_0 = P(\bar{k}^{(nN)}) Z \{N\}; \quad (17)$$

$$P_{nN}(\bar{k}^{(1)}) \rightarrow P_{N+1}(\bar{k}^{(1)}) = P_{nN}(\bar{k}^{(1)}) + P(\bar{k}^{(nN)}) Y Z [O_{n-1}]^N \{N\} \prod_{i=1}^{n-2} [\bar{i}] \prod_{i=1}^{n-1} \prod_{j=1}^N \tilde{W}_{ij} \prod_{j=1}^{N-1} (\tilde{Z}_j \{\bar{j}\}), \quad (18)$$

где

$$\{N\} = 1 + \sum_{p=1}^{\infty} \prod_{j=1}^p (YZ)^j \left[1 + [O_{n-1}] \sum_{i=1}^{n-1} \left(\tilde{W}_{n-i,0} \tilde{V}_{n-i,0} \prod_{l=1}^{i-1} ([O_{n-l}] W_{n-l,0} \tilde{W}_{n-l,0} [l] [\bar{l}-1]) \right) \right]^j \times \left[1 + \sum_{l=1}^{N-1} ([O_1]^l [O_{n-1}]^l (Z_0 \tilde{Z}_0)^l \prod_{i=1}^{n-1} (W_{i0} \tilde{W}_{i0})^l \times \prod_{i=1}^{l-1} \{\bar{i}\} \prod_{i=1}^l \{\bar{i}\} \prod_{i=1}^{n-2} ([\bar{i}]^{N-1})^l \right]^j. \quad (19)$$

При $N_3^{(i)} \rightarrow 1$ и $r^{(i+1)} \rightarrow r^{(i)} + d_3$ слоистый кристалл вырождается в слой произвольной толщины с заданными свойствами, а формулы (1)-(3) в обычные формулы Френеля для слоя и полубесконечного кристалла [1, 8, 10].

Формулы (1)-(3), (17)-(19) являются более общими, чем полученные в [9], и не имеют ограничений при применении. Они достаточно эффективны при исследовании сверхтонких многослойных систем с наперед заданными оптическими и структурными свойствами, состоящих из плоскопараллельных пленок толщиной порядка нескольких постоянных решеток, где не работают волновые уравнения и граничные условия Максвелла.

Заключение. В настоящей работе разработана процедура расчета дипольных моментов атомов для двух и трехслойно-периодических слоистых кристаллов. В методе действующего поля обобщенного на двумерно-периодические кристаллы на базе теории Эйри получены рекуррентные формулы для дипольных моментов атомов крайних слоев многослойных систем. Самосогласованная задача поляризации атомов в поле многократно отраженных и преломленных волн внутри периодического слоистого кристалла решена при помощи теоремы погашения Эвальда-Озеена, без использования волновых уравнений и граничных условий Максвелла.

Приведенные в работе коэффициенты отражения и пропускания волн применимы для большого класса кристаллов и в широкой области частот. Они не имеют ограничений при применении, они достаточно удобны и эффективны при моделировании и компьютерных вычислениях.

Результаты настоящей работы свидетельствуют, что метод действующего поля имеет широкую область применения в теории слоистых сред, где распространение света можно рассматривать как запаз-

дывающую передачу возбуждения между поляризуемыми структурными элементами кристалла (см. [11]), в качестве которых могут выступать атомы, молекулы, ионы, ковалентные связи, моноатомные слои и любые другие квазидвумерные образования.

РЕЗЮМЕ

У методі діючого поля, узагальненого на двовимірно-періодичні структури, розв'язується задача відбиття і заломлення хвиль на періодичних шаруватих кристалах. В теорії Ейри одержані коефіцієнти відбиття і проходження хвиль на двох і трьохслойно-періодичних шарових середовищах за допомогою теореми погашення Евальда-Озесна, без використання хвильових рівнянь і граничних умов.

Ключові слова: дипольний момент, теорема погашення, шаруватий кристал, відбиття і заломлення хвиль.

SUMMARY

In a method of a working field generalized on two-measure periodic structures a problem of reflection and refraction of waves on periodic layered crystals is decided. The method Airy determines amplitudes of reflected and refracted waves. The factors of reflection and passing of waves for two- and three-layer periodic layered crystals are received through the theorem of repayment Ewald-Oseen without use of wave equations and boundary conditions.

Keywords: dipole moment, the theorem of repayment, layered crystal, reflection and refraction of waves.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Борн М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М.: Наука, 1970. – 856 с.
2. Раутан С. Г. Об отражении и преломлении на границе сред с отрицательной групповой скоростью / С. Г. Раутан // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178, № 10. – С. 1017-1027.
3. Агранович В. М. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов / В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург. – М.: Наука, 1979. – 432 с.
4. Латынин С. Н. К вопросу о граничных условиях в кристаллоптике / С. Н. Латынин // Вісник Донецького університету. – 2006, № 2. – С. 155-159.
5. Поверхностные состояния в фотонных кристаллах / А. П. Виноградов, А. В. Дорофеев, А. М. Мерзликин и др. // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180, № 3. – С. 249-263.
6. Андреев А. В. Численное исследование оптических коэффициентов отражения и пропускания поверхности периодической нанорешетки из металлических нанонитей / А. В. Андреев, А. А. Коновко, И. Р. Прудников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 11. – С. 14-23.
7. Румянцев В. В. Взаимодействие электромагнитного излучения и легких частиц с несовершенными кристаллическими средами / В. В. Румянцев. – Донецк: Норд-Пресс, 2006. – 347 с.
8. Латынин С. Н. Микроскопическая теория распространения света в сверхтонком кристаллическом слое / С. Н. Латынин // Вісник Донецького університету. – 2007, № 2. – С. 100-109.
9. Латынин С. Н. Применение теоремы Эвальда-Озесна к решению задач на отражение и преломление волн на слоистых кристаллических структурах / С. Н. Латынин // Вісник Донецьк. нац. ун-ту. – 2010. – № 2. – С. 127-133.
10. Латинін С. М. До питання про існування рівноважних граней у кубічних кристалах / С. М. Латинін // Український фізичний журнал. – 2001. – Т. 46, № 9. – С. 932-936.
11. Толпыго К. Б. Распространение света в кристалле как запаздывающая передача возбуждения его атомов / К. Б. Толпыго // Український фізичний журнал. – 1986. – Т. 31, № 2. – С. 178-187.

Поступила в редакцию 01.07.2010 г.

РЕЛЬЕФ ИНДУКЦИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕСТКОГО СВЕРХПРОВОДНИКА ПРИ НЕОДНОРОДНОМ ЛАВИННОМ ВХОЖДЕНИИ МАГНИТНОГО ПОТОКА

В. Ф. Русаков, А. Nabiałek*, В. В. Чабаненко**, С. В. Васильев**, Е. И. Кучук**

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

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

На основе результатов магнитооптического исследования термомангнитных неустойчивостей в жестких сверхпроводниках второго рода проведено изучение распределения индукции магнитного поля на поверхности сверхпроводящего диска в результате вхождения магнитной лавины и в процессе ее развития, т.е. динамики вхождения магнитного потока. Показано, что это распределение является сильно неоднородным по области лавины. Предложено объяснение возникновения неоднородности распределения магнитного поля.

Ключевые слова: жесткий сверхпроводник второго рода, магнитная визуализация, смешанное состояние, мейснеровское состояние, лавина магнитного потока.

Введение. В работах [1, 2] нами проведено изучение явления проникновения магнитного потока на основе данных по магнитной визуализации лавин магнитного потока. С целью дальнейшего исследования термомангнитных неустойчивостей в жестких сверхпроводниках второго рода были проанализированы экспериментальные данные по магнитной визуализации результатов проникновения лавин магнитного потока в сверхпроводящие диски, приведенные в работах [3–5], в которых представлены как конечные результаты вхождения лавин, так и динамика вхождения потока. В работе [6] в линейном приближении проведено теоретическое изучение термомангнитных неустойчивостей в сверхпроводниках второго рода. Было показано, что неустойчивости могут приводить к пространственно неоднородному распределению магнитного поля и температуры в образце. Это распределение проявляется в виде пальцеобразной структуры, причем «пальцы» формируются перпендикулярно направлению экранирующего тока. Впервые пальцеобразная структура лавин была обнаружена в работах [4, 5], в которых изучалось движение термомангнитных лавин в тонком ниобиевом диске, диаметром 13–15 мм, при наложении внешнего магнитного поля, превышающего первое критическое поле сверхпроводника при температуре $T=1,8$ К. Внешнее магнитное поле было параллельно оси z , направленной перпендикулярно плоскости диска, рис. 1. В работе [6] был выведен критерий стабильности и оценено время нарастания и характерная ширина «пальцев» в пальцеобразной структуре. Пальцеобразная неустойчивость возникает, когда «фоновое» электрическое поле E , превышает некоторое пороговое значение, а приложенное магнитное поле превышает величину, обратно пропорциональную $\sqrt{E}$. Результаты получены на основе численного расчета.

Результаты. Используемая экспериментальная техника описана в работах [4, 5]. Неравномерная освещенность областей, в которые проник магнитный поток, свидетельствует о неоднородности распределения магнитного поля в этих областях. Нами проведено изучение распределения индукции магнитного поля в областях проникновения лавин.

Анализ магнитооптических изображений, позволил обнаружить характерную структуру распределения магнитных полей на поверхности сверхпроводников второго рода после термомангнитных лавин. На рис. 1 отчетливо видна структура скачков потока, возникших при увеличении внешнего магнитного поля, видно, что лавины зарождаются на границе мейснеровского состояния. Магнитное поле приложено, как указано выше, перпендикулярно поверхности образца. Стрелками указаны направления, в которых построено распределение индукции магнитного поля для различных лавин ($av1$ – первая лавина и т.д., $av2p$ – направление анализа профиля индукции поперек второй лавины). Результаты, полученные на основе анализа степени освещенности, представлены на рис. 2. Объяснение этих распределений удалось получить из анализа картин временной динамики развития магнитных лавинных процессов в сверхпроводнике. Условно можно выделить два этапа в лавинной динамике. Первый этап это формирование области проникновения магнитного поля, заканчивающейся замораживанием фронта по-

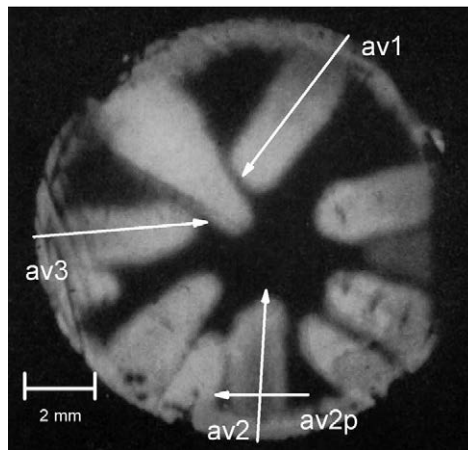


Рис.1. Магнитооптическое изображение распределения магнитной индукции в ниобиевом диске при температуре $T=1,8$ К, взятые из работы [4]; диаметр диска 13 мм, толщина 0,1 мм.

тока (границы между мейснеровским и шубниковским состояниями) при близком к однородному распределению поля в этой области. Заполнение этой области магнитным потоком – второй этап лавины. Он, как и первый, может характеризоваться однородным и неоднородным ее наполнением. Установлено, что особая структура индукции магнитного поля в «пальцах» возникает вследствие последующего неоднородного вхождения потока в уже ограниченное, замёрзшим фронтом, пространство. Это хорошо видно на рис. 1, где лавина, входящая между первой и третьей лавинами, сжимается, не входя в область, уже занятую предыдущими лавинами. Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что индукция магнитного поля в образце, максимальна на границе лавины (на конце «пальца»), если исследовать ее в направлении распространения лавины. Т.е. поток вихрей проникает в образец по уже разогретому, в результате проникновения магнитного поля, руслу. Магнитное давление, обусловленное внешним полем, приводит к концентрации вихрей на границе разогретой области – границе области проникновения лавины. Такой подход подтверждается данными, представленными на рис. 2, *a, b, c*. Некоторое повышение индукции магнитного поля в начальной области проникновения лавины, объясняется тем, что в эту область входят вихри, с последующим их распределением по области проникновения лавины. На рис. 2*d* представлено распределение индукции магнитного поля в направлении перпендикулярном направлению распространения лавины. Здесь хорошо видно, что индукция поля на границе лавины выше, чем внутри области, что, как и в предыдущем случае, может быть связано с неоднородностью разогрева образца в процессе развития неустойчивости. Эти результаты также могут быть объяснены на основе распределения токов, текущих в области занятой лавиной [2]. В частности, в области близкой к границе проникновения лавины, направление токов может приводить к превышению магнитного поля в этой области, внешнего магнитного поля («парамагнитные» токи [2]).

Неоднородность вхождения на втором этапе лавины может определяться неоднородным распределением температуры (температурным полем) на поверхности диска, сформированным неоднородным нагревом и, следовательно, появлением областей с низким критическим током в данных местах. Эти места становятся руслом, через которое втекает магнитный поток. Неоднородность температурного поля в своей основе может отражать неоднородность распределения центров пиннинга, сформированного как технологическими процессами при изготовлении сверхпроводника, так и последующей механической обработкой при изготовлении исследуемых образцов – дисков. Для подтверждения высказанной гипотезы был проведен анализ процесса развития термомагнитной неустойчивости. На рис. 3 представлены фотографии двух последовательных этапов развития термомагнитной лавины. На рис. 3, *a* отчетливо

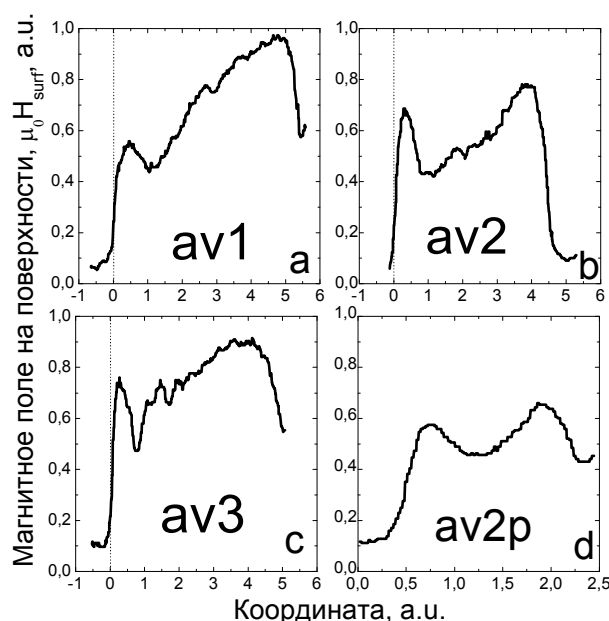


Рис.2. Профили магнитной индукции в направлениях, указанных стрелками на магнитооптических изображениях распределений магнитной индукции в ниобиевом диске представленных на рис. 1.

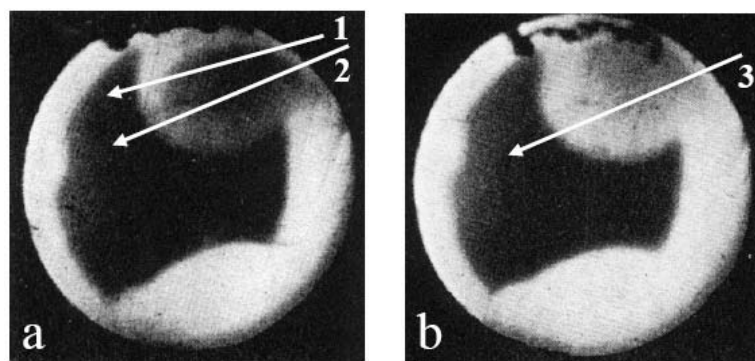


Рис.3. Магнитооптические изображения распределений магнитной индукции в ниобиевом диске при температуре $T=1,8$ К взятые для двух последовательных моментов времени (работа [5]); диаметр диска 13 мм, толщина 0,1 мм.

видна струя магнитного потока, входящего в уже сформированную, замороженную по границе, область вхождения лавины. Магнитное поле, по-прежнему, приложено перпендикулярно поверхности образца. Стрелками указаны направления, в которых построены распределения индукции магнитного поля для двух сечений 1 и 2, представленные на рис. 4, а. Хорошо видно, что плотность магнитного потока максимальна вблизи границы области лавины, т.е. вблизи наиболее разогретой ее части. На рис. 3, б представлен следующий этап развития лавины. Темная полоска в области мейснеровского состояния в верхней части этого рисунка обусловлена пузырьками кипящего гелия. Стрелкой 3 показано направление анализа распределения индукции магнитного поля в области проникновения лавины. Результаты представлены на рис. 4, б. Здесь отчетливо видно, что максимальная индукция также наблюдается вблизи границы области проникновения лавины, причем индукция магнитного поля здесь выше, чем в предыдущем случае, что объясняется тем, что это последующий этап лавины, в процессе которого в образец вошел дополнительный магнитный поток. Следует отметить, что максимумы индукции магнитного поля на двух этапах развития лавины расположены практически в одном и том же месте на ее границе, т.е. в наиболее разогретой, движением вихрей области, что подтверждает высказанную выше гипотезу. Различная высота максимумов вдоль границы может быть объяснена неравномерностью разогрева в процессе развития неустойчивости, а также неоднородностью токовых полей.

Выводы. На основе анализа экспериментальных результатов магнитооптического исследования терромагнитных неустойчивостей в жестких сверхпроводниках второго рода найдено распределение индукции магнитного поля на поверхности сверхпроводящего диска в результате вхождения магнитной лавины и в процессе ее развития.

Показано, что максимальное значение индукции магнитного поля (максимальное количество вихрей Абрикосова) наблюдается на границе области проникновения лавины, т.е. в наиболее разогретой области образца. Разогрев происходит вследствие диссипативных процессов, сопровождающих движение вихрей.

РЕЗЮМЕ

На підставі магнітооптичного дослідження терромагнітних нестійкостей у жорстких надпровідниках другого роду проведено вивчення розподілу індукції магнітного поля на поверхні надпровідного диска в результаті входування магнітної лавини, а також у процесі її розвитку. Показано, що цей розподіл є дуже неоднорідним в області, куди увійшов магнітний потік. Запропоновано пояснення виникнення неоднорідності розподілу магнітного поля, що базується на неоднорідному розігріві зразка у процесі руху вихрив.

Ключові слова: жорсткий надпровідник другого роду, магнітна візуалізація, змішаний стан, мейснерівський стан, лавина магнітного потоку.

SUMMARY

Basing on the data of magneto-optical measurement of thermomagnetic instabilities in superconductors of type II, the distribution of the magnetic field induction was studied at magnetic avalanche entering and avalanche evolution at the surface of a superconducting disc. The strong structural irregularity of the magnetic field distribution was established in the area where the magnetic flux enters. The suggested explanation of this irregularity is based on the inhomogeneous distribution of pinning centers and nonuniform local heating of a superconductor as a result of dissipative vortex dynamic.

Keywords: hard superconductor type II, magnetic visualization, mixed state, Meissner's state, magnetic flux avalanche.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Русаков В. Ф. Анализ движения вихревой системы в жестких сверхпроводниках второго рода по результатам магнитооптического изучения лавин магнитного потока / В. Ф. Русаков, В. В. Чабаненко, С. В. Васильев // Вісник Донецького університету. Сер. А. Природничі науки. – 2007. – Вып. 2. – С. 132-135.

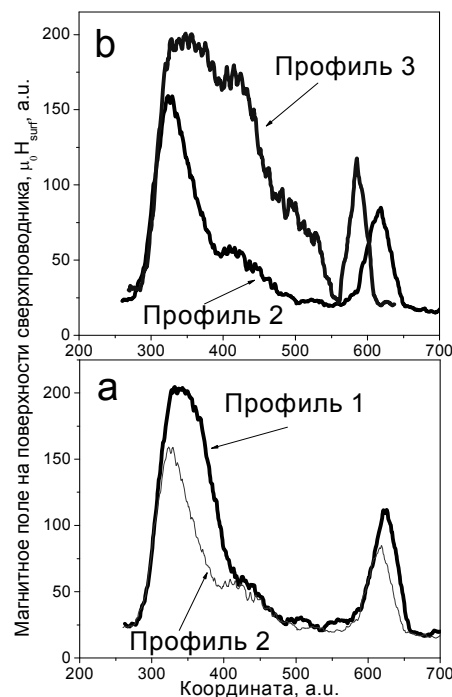


Рис. 4. Профили магнитной индукции в направлениях а – 1,2, и б – 3 указанных стрелками на магнитооптических изображениях распределений магнитной индукции в ниобиевом диске (рис. 3)

2. Анализ движения вихревой системы по результатам магнитооптических наблюдений магнитных лавин / В. Ф. Русаков, В. В. Чабаненко, С. В. Васильев, А. Набьялек, Е. И. Кучук // Вісник Донецького університету. Сер. А. Природничі науки. – 2010. – Вип.2. – С. 153-156.
3. Nucleation and growth of a flux instability in superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films / P. Leiderer, J. Boneberg, P. Brull, V. Bujok, S. Herminghaus // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 71. – P. 2646-2649.
4. Wertheimer M. R. Flux jumps in type II superconductors / M. R. Wertheimer, J. G. Gilchrist // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. – Vol. 28. – P. 2509-2524.
5. Goodman B. B. Un appareil pour l'étude de la cinétique des sauts de flux des supraconducteurs de la deuxième espèce / B. B. Goodman, A. Laceze, M. R. Wertheimer // C. R. Acad. Sc. Paris. – 1966. – Vol. 262. – P. 12-15.
6. Finger patterns produced by thermomagnetic instability in superconductors / A. L. Rakhmanov, D. V. Shantsev, Y. M. Galperin, T. H. Johansen // Phys. Rev. B. – 2004. – Vol. 70. – P. 224502-1–224502-8.

Поступила в редакцию 25.03.2011 г.

АНИЗОТРОПНЫЕ ЭПР-СПЕКТРЫ В ТОНКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНКАХ

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

В работе проведено исследование ЭПР нелегированных тонких поликристаллических алмазных пленок ($4 \text{ мкм} \div 6 \text{ мкм}$), выращенных из газовой фазы. Установлено, что ЭПР состоит из одиночной линии, g-фактор которой зависит от ориентации алмазных пленок во внешнем магнитном поле. Из анализа внутренней структуры указанных алмазных пленок показано, что анизотропия ЭПР обусловлена текстурой (311). Плоскости (311) являются плоскостями скольжения для 73^0 дислокаций, ненасыщенные углеродные связи в ядре которых могут образовать дислокационные акцепторные уровни. Сопоставление данных ЭПР с электрическими свойствами тонких алмазных пленок показало, что их удельное сопротивление зависит от плотности дислокаций.

Ключевые слова: алмазные пленки, ЭПР, анизотропия, электропроводность.

Введение. Открытие и развитие новейших методов синтеза алмазных пленок (АП) и покрытий из газовой фазы [1] делают алмазные материалы доступными для более широких исследований их электронных свойств и разработки на их основе новых электронных устройств современной электроники.

В природных полупроводниковых алмазах типа Ib [2] и типа Ic [3] ЭПР непосредственно связан с их электропроводностью. По нашим данным в этих алмазах ЭПР обусловлен дислокационными акцепторными центрами (ДАЦ), которые одновременно являются и парамагнитными центрами.

В синтетических алмазных пленках также обнаружены и детально изучаются ЭПР-спектры. В частности, в работе [4], показано, что в синтетических алмазных пленках ЭПР-спектры имеют иную природу. Авторы этой работы на основе данных ЭПР, ЯМР и ИК-спектроскопии показали, что ЭПР в АП обусловлен водород-родственными дефектами. Один из таких дефектов представляет собой соединение вакансии с водородом, предположительно образуются парамагнитные центры типа $(V+H)^{\cdot}$. Центры такого типа принято обозначать Н1. В соответствии с нашей работой [5] парамагнитные центры Н1 образуются при взаимодействии водорода с термодинамически равновесными вакансиями в процессе синтеза АП. Такие вакансии преимущественно локализируются в окрестности дислокаций, где энергия образования вакансий меньше, чем вдали от них. Следовательно, концентрация парамагнитных центров Н1 непосредственно дает информацию о плотности самих дислокаций. А дислокации в полупроводниковых алмазах типа Ib и типа Ic являются основой формирования их электронных свойств. Таким образом, исследование парамагнитных центров Н1 в алмазных пленках могут дать дополнительную информацию об электропроводности алмазных пленок.

Образцы ПАП, синтез и их внутреннее строение. ПАП синтезировались нами методом высокотемпературной химической транспортной реакции из газовой среды [1]. Синтез проводился при температурах подложек от 1073 К до 1273 К и давлениях газовой смеси от 40 до 240 Торр. Газовая смесь состояла из 2 и 4 атомных процента метана и 98 и 96 атомных процента водорода. Активатором служил графит, нагреваемый до температуры $\sim 2273 \text{ К}$. В качестве подложек использовались пластины из монокристаллического кремния с плоскостью (111). Выращенные АП имели толщину от 4 мкм до 11 мкм.

В синтезированных нами образцах ПАП предварительно было проведено изучение их внутреннего строения. Так, методом электронной сканирующей микроскопии были измерены размеры кристаллитов, из которых состоят алмазные пленки. Их значения примерно равны $1 \div 2 \text{ мкм}$. Эти значения близки по порядку величины к толщине ПАП [5]. Сами кристаллиты имеют мозаичное внутреннее строение. Размеры блоков мозаики (БМ), из которых состоят мозаичные кристаллиты, определялись с помощью рентгено-дифракционного метода [6]. Их величины изменялись от $190 \text{ \AA}$ до $570 \text{ \AA}$, а микроискажения в них изменялись от $9 \cdot 10^{-4}$ до $2,4 \cdot 10^{-3}$. Указанные параметры используются для оценки плотности дислокаций.

Наши результаты и литературные данные показали, что в мозаичных кристаллах алмаза рентгеновская плотность больше, чем весовая [7]. Это может быть объяснено тем, что энергия поверхностного натяжения БМ вызывает сжимающее действие на объем самих БМ, в результате чего происходит уменьшение параметра их элементарной ячейки. Кроме этого в [8] установлено, что в тонких ПАП ($4 \div 6 \text{ мкм}$) полюсные плотности плоскостей (311) больше единицы, и они определяют текстуру АП. Эта текстура является характерной для большинства тонких ПАП.

Техника исследования ЭПР в образцах ПАП. ЭПР исследования синтетических АП проводились при комнатных температурах на спектрометрах X-диапазона ($\lambda \approx 3 \text{ см}$) ПС-100Х и РЭ-1301. Указанные приборы позволяют исследовать ориентационную зависимость спектров ЭПР относительно внешнего магнитного поля. Для проведения ЭПР исследований образцы подготавливались следующим образом.

Выращенные образцы ПАП приклеивались алмазным слоем к пластинам из ситалла, свободным от парамагнитных центров. После этого кремний стравливался химическим путем. Образцы ПАП имели примерно одинаковые размеры 4x5 мм.

Для определения концентрации спинов и измерения g-фактора мы использовали вторичные эталоны на основе двухвалентного марганца в окиси магния.

Погрешность измерения g-фактора относительно неподвижных 3 и 4 опорных линий сверхтонкой структуры двухвалентного марганца при ориентационных исследованиях ЭПР в образцах ПАП меньше, чем $\pm 0,0001$.

Анизотропные ЭПР спектры в тонких образцах ПАП. Исследование ЭПР позволило нам установить, что в тонких образцах ПАП ($4 \div 6$ мкм) имеет место анизотропный спектр ЭПР (рис.1 и табл. 1), зависящий от ориентации образцов во внешнем магнитном поле.

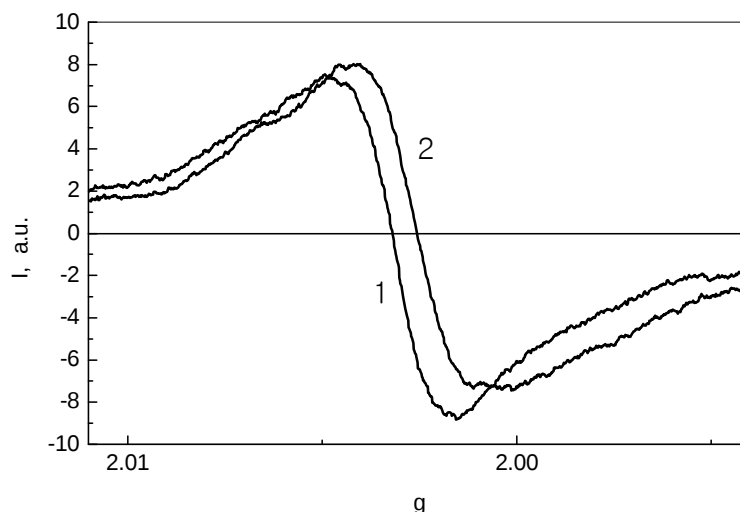


Рис. 1. Анизотропный спектр ЭПР в образце PDF-24. На этом рисунке представлено положение спектральной линии с $g_{||} = 2,0032$ (1) и $g_{\perp} = 2,0026$ (2).

В настоящем сообщении нами рассматривается только анизотропный спектр ЭПР в образцах ПАП с толщиной 4 мкм $\div$ 6 мкм.

На рис. 2 представлены угловые зависимости g-фактора в тонких образцах ПАП. Из этого рисунка и табл. 1 видно, что g-фактор имеет максимальное значение во всех образцах при совмещении направления внешнего магнитного поля с осью текстуры (311).

Таблица 1
Некоторые параметры внутренней структуры и ЭПР в тонких (4 мкм $\div$ 6 мкм) образцах ПАП

Параметры	Образцы				
	PDF-11	PDF-12	PDF-24	PDF-13	PDF-25
$\Gamma, \text{м}^2$	$1,3 \cdot 10^{16}$	$1,4 \cdot 10^{16}$	$1,4 \cdot 10^{16}$	$2,1 \cdot 10^{16}$	$4,2 \cdot 10^{16}$
$S(P_{311})$	0,42	0,43	0,46	0,48	0,53
$g_{ }$	2,0033	2,0031	2,0032	2,0033	2,0032
$g_{\perp}$	2,0032	2,0029	2,0026	2,0026	2,0024
δg_i	0,0001	0,0002	0,0006	0,0007	0,0008

Угол между направлением внешнего магнитного поля и осью текстуры обозначим через Θ . В случае когда $\Theta = 0^\circ$ ось текстуры (311) перпендикулярна к плоскости АП. Для каждого образца значение g-фактора, соответствующее этому направлению внешнего магнитного поля, обозначено нами как $g_{i||}$. Минимальные значения g-фактора в каждом образце устанавливаются при $\Theta = 90^\circ$. Мы их обозначили как $g_{i\perp}$. Параметр анизотропии i-образца $\delta g_i = g_{i||} - g_{i\perp}$ в каждом образце имеет свое индивидуальное значение в интервале от 0,0001 до 0,0010. Видно также, что $g_{i||}$ для всех образцов принимает близкие значения в интервале $2,0029 \div 2,0034$. Во всех образцах значения $g_{i\perp}$ меньше $g_{i||}$. В образце PDF-11 имеет место почти изотропный спектр ЭПР. В этом образце $g_{i||}$ и $g_{i\perp}$ близки между собой.

На рис. 2 представлены экспериментальные угловые зависимости g-фактора в интервале углов $\Theta = 0^\circ \div 90^\circ$. На основе рис. 1, рис. 2 и табл. 1 составлено выражение, связывающее g-фактор с ориентацией образцов ПАП во внешнем магнитном поле

$$g_i = g_{i||} - \delta g_{i\perp} \sin^2 \Theta. \quad (1)$$

Учитывая тот факт, что в границах между БМ алмазная решетка расширена [7], следует, что углеродные тетраэдры с атомами водорода искажены. Такое нарушение симметрии приводит к возбуждению орбитальных состояний, которые через спин-орбитальное взаимодействие могут изменять вид волновой функции основного состояния. Это в свою очередь приводит к изменению зеемановского расщепления и к смещению g-фактора от чисто спинового значения. Смещение значения g-фактора в наших образцах положительно, то есть $g > g_e$, где g_e – значение чисто спинового g-фактора. Положительное смещение g-фактора может быть обусловлено искажением симметрии электрического кристаллического поля, обусловленного эффектом Яна-Теллера [9]. Это соответствует отрицательному значению константы спин-орбитального взаимодействия ($\lambda < 0$). В соответствии с этим в алмазе каждый атом углерода совместно с четырьмя соседними приобретает полный октет электронов во внешней оболочке. Образование парамагнитного комплекса в алмазе $(V + H)^{\bullet}$ приводит к отсутствию одного электрона во внешней оболочке одного из атомов углеродного тетраэдра. В таком случае обычно вместо неспаренного электрона рассматривают одиночную дырку. Но для дырок спин-орбитальное взаимодействие имеет отрицательную величину и, следовательно, константа спин-орбитального взаимодействия отрицательна ($\lambda < 0$), а g-фактор приобретает положительное смещение. Таким образом, полученные нами экспериментальные данные хорошо согласуются с теми представлениями, которые были развиты для F-центров в щелочно-галогидных кристаллах [10].

Из табл. 1 видно, что с ростом совершенства текстуры (311) увеличивается анизотропия g-фактора. Совершенство текстуры (311) описывается выражением:

$$S(P_{hkl}) = \frac{(P_{hkl})_{\max}}{\sum P_{hkl}}, \quad (2)$$

где $(P_{hkl})_{\max}$ – максимальные значения полюсной плотности, которое характеризует тип текстуры.

Зависимость параметра анизотропии δg_i от совершенства текстуры $S(P_{311})$ представлена на рис. 3. Из этого рисунка видно, что при совершенстве текстуры ниже 0,42 анизотропия спектра ЭПР отсутствует, а при значении совершенства текстуры $S(P_{311}) = 0,53$ параметр анизотропии достигает максимального значения. Следовательно, текстура (311) вызывает дополнительное осевое напряжение, направленное вдоль оси перпендикулярной к поверхности АП. На основании рис. 1 полагаем, что это напряжение накладывается на искажение Яна-Теллера и приводит к появлению анизотропии g-фактора, которая достигает максимального значения в образцах с максимальной степенью совершенства текстуры (311). Дополнительное напряжение значительно больше анизотропии искажения Яна-Теллера.

К этому необходимо добавить, что плотность дислокаций в тонких образцах ПАП связана с текстурой (311). Такая связь дает основание полагать, что ее следствием является то, что БМ, из которых состоят кристаллиты, ограничены плоскостями (311). А эти плоскости являются плоскостями скольжения для 73^0 дислокаций, которые имеют по 2,45 или 0,82 разорванной связи на один параметр решетки

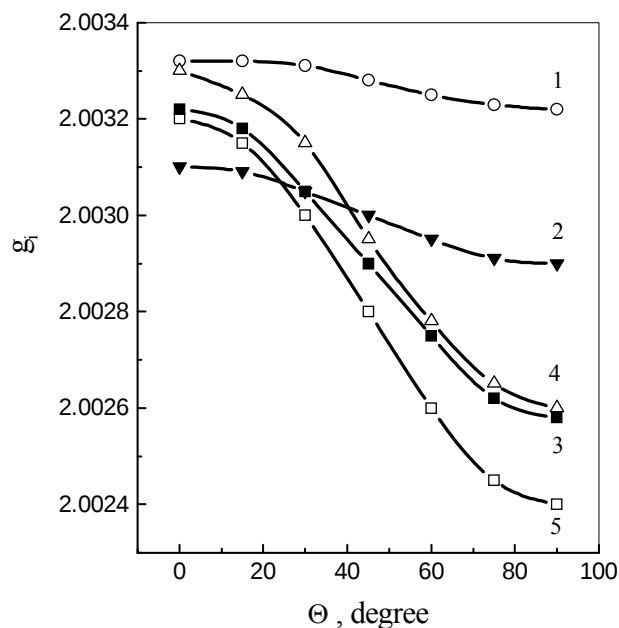


Рис. 2. Угловая зависимость g-фактора в образцах PDF-11 (1), PDF-12 (2), PDF-24 (3), PDF-13 (4), PDF-25 (5)

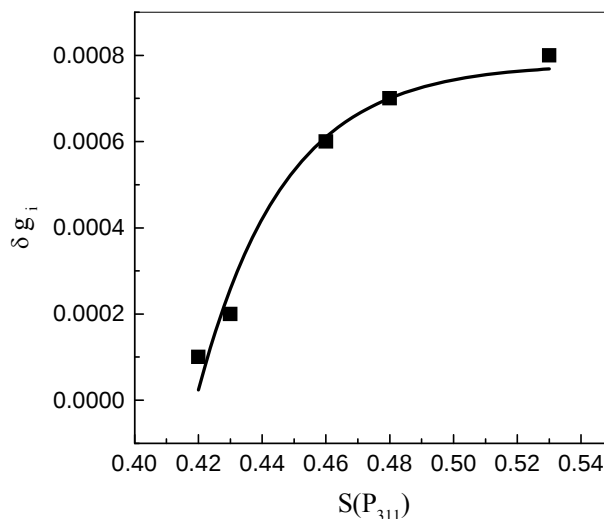


Рис. 3. Зависимость параметра анизотропии δg_i от совершенства текстуры $S(P_{311})$ в тонких (4 мкм ÷ 6 мкм) образцах ПАП

[11]. Следовательно, такие дислокации в структуре алмаза могут создавать дислокационные акцепторные центры и обеспечивать электрическую проводимость ПАП с полупроводниковыми характеристиками.

ЭПР и электропроводность тонких синтетических АП. Мы сопоставили исследования ЭПР с электропроводностью тонких образцов ПАП ($4 \text{ мкм} \div 6 \text{ мкм}$) и тонких образцов ГЭАП ($1 \text{ мкм} \div 10 \text{ мкм}$). Их удельное сопротивление зависит от плотности дислокаций, которые образуются в АП при их синтезе из газовой среды. Нашими экспериментами показано, что тонкие синтетические АП имеют дислокационную проводимость, как в природных полупроводниковых алмазах типа IIb и типа Ic, которые приобрели полупроводниковые свойства в результате пластической деформации в естественных условиях изолирующих алмазов.

Интенсивная пластическая деформация природных монокристаллов, проведенная нами в лабораторных условиях лазерным импульсным излучением создает в них дислокационную проводимость.

Закономерность зависимости удельного сопротивления ρ от плотности дислокаций Γ , возникающих при пластической деформации алмазных монокристаллов, идентична такой же закономерности ρ от Γ в синтетических АП [3, 12].

Поскольку синтетические ПАП и ГЭАП синтезируются в метан-водородной газовой смеси, то активный водород из газовой среды связывается с разорванными углеродными связями в ядре дислокаций. Следовательно, число ДАЦ уменьшается на несколько порядков. А это приводит к повышению удельного сопротивления синтетических АП.

Выводы. На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

- в тонких образцах ПАП ($4 \text{ мкм} \div 6 \text{ мкм}$) ЭПР, обусловленный водород-родственными дефектами $(V + H)^*$, является анизотропным;
- g-фактор анизотропного спектра изменяется в соответствии с выражением $g_i = g_{\text{III}} - \delta g_{\text{I}} \sin^2 \Theta$;
- анизотропия спектра ЭПР в тонких образцах ПАП определяется текстурой (311);
- параметр анизотропии δg_i является функцией совершенства текстуры $S(P_{311})$;
- плоскости текстуры (311) являются плоскостями скольжения для 73^0 дислокаций с разорванными (ненасыщенными) углеродными связями в их ядре, которые образуют ДАЦ;
- исследование электропроводности тонких ПАП показали их дислокационную проводимость;
- зависимость удельного сопротивления тонких ПАП от плотности дислокаций подобна зависимости удельного сопротивления от плотности дислокаций в ГЭАП и в пластически деформированных монокристаллах природного алмаза.

На основании сделанных выводов видно, что только в тонких нелегированных образцах ПАП и ГЭАП имеет место механизм электропроводности близкий к механизму электропроводности природных полупроводниковых алмазов типа IIb и типа Ic. Это открывает путь к более глубоким исследованиям полупроводниковых свойств алмаза.

РЕЗЮМЕ

В роботі досліджено ЕПР в тонких нелегованих полікристалічних алмазних плівках ($4 \text{ мкм} \div 6 \text{ мкм}$), які вирошені із газової фази. Встановлено, що спектр ЕПР являє собою поодинокі лінії, g-фактор якої залежить від орієнтації алмазних плівок в зовнішньому магнітному полі. На основі аналізу внутрішньої структури досліджуваних алмазних плівок встановлено, що анізотропія ЕПР обумовлена текстурою (311). Площини (311) являються площинами ковзання для 73^0 дислокацій, ненасичені вуглецеві зв'язки в ядрі дислокацій можуть створювати дислокаційні акцепторні рівні. Співставлення результатів дослідження ЕПР з електричними властивостями тонких алмазних плівок показало, що їх питомий опір залежить від густини дислокацій.

Ключові слова: алмазні плівки, ЕПР, анізотропія, електропровідність.

SUMMARY

In this paper it was studied the EPR-spectra in the thin ($4 \text{ }\mu\text{m} \div 6 \text{ }\mu\text{m}$) nondoped diamond polycrystalline films, which have been growth up from a gas phase. It was established that EPR consists from individual line its g-factor depends from orientation of diamond films in an external magnetic field. From the analysis of internal structure of the indicated diamond films it was signified that anisotropy EPR is caused by a texture (311). The planes of (311) are planes of sliding for 73^0 dislocations. Nonsaturated carbon bonds in the dislocation cores can form dislocation acceptor levels. Comparison of EPR data to electric properties of thin diamond films has shown that their resistivity dependence from dislocation density.

Keywords: diamond film, EPR, anisotropy, electroconductivity.

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. – Vol. 30. – No 3. – P. 471-481.
2. Bell M. D. Elektron spin resonance in semiconducting diamond / M. D. Bell, W. J. Leivo // J. Appl. Phys. – 1967. – Vol. 38. – P. 337-339.

3. Самсоненко С. М. Електрична провідність тонких нелегованих алмазних плівок / С. М. Самсоненко, М. Д. Самсоненко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10, № 4. – С. 824-827.
4. Magnetic resonance studies of solid-state hydrogen and hydrogen-related defects / K. M. McNamara Rutledge, G. D. Watkins, X. Zhou, K. K. Gleason // Diamond Based Composites and Related Materials. NATO ASI Series 3. High Technology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London. – 1997. – Vol. 38. – P. 241-259.
5. Самсоненко Н. Д. Природа ростовых дефектов в эпитаксиальных алмазных пленках / Н. Д. Самсоненко, С. Н. Самсоненко // Вісник Донецьк. ун-ту. Сер. А. Природничі науки. – 2001, № 1. – С. 78-83.
6. Samsonenko N. D. Internal structure parameters and synthesis conditions of polycrystalline diamond film / N. D. Samsonenko, S. N. Samsonenko, Z. I. Kolupaeva // Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, No 2. – P. 212-217.
7. Investigation of the unit cell parameter and dislocation structure of polycrystalline diamond films / N. D. Samsonenko, S. N. Samsonenko, Z. I. Kolupaeva, V. N. Varyukhin // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18. – P. 5303-5312.
8. Samsonenko N. D. Texturing of CVD diamond films / N. D. Samsonenko, S. N. Samsonenko, Z. I. Kolupaeva // Functional Materials. – 2003. – Vol. 10, No 2. – P. 261-265.
9. Вертс Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Вертс, Дж. Болтон. – М.: Мир, 1975. – 548 с.
10. Адриан Ф. Электронный g-фактор и структура F-центров / Ф. Адриан // Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах. – М.: Иностранная литература, 1958. – С. 62-70.
11. Hornstra J. Dislocation in the diamond lattice / J. Hornstra // J. Phys. Chem. Solids. – 1958. – No 5. – P. 129-141.
12. Самсоненко Н. Д. Дислокационная электрическая проводимость синтетических алмазных пленок / Н. Д. Самсоненко, С. Н. Самсоненко // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, № 5. – С. 621-626.

Поступила в редакцию 16.11.2010 г.

УДК 591.192.7

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ О,О-ДИФЕНІЛ-N-ФЕНІЛКАРБАМОТІОІЛ-
ФОСФОРОГІДРАЗІДОТІОАТУ НА ФІЗІОЛОГІЧНУ АКТИВНІСТЬ ОЗИМОЇ ПШЕНИЦІ

Л. М. Іванець, М. В. Чорна

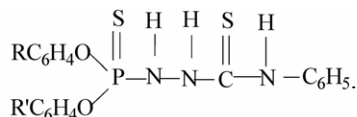
Тернопільський державний медичний університет ім. І.Я. Горбачевського

Вперше в лабораторних умовах досліджено вплив О,О-дифеніл-N-фенілкарбамотіоїлфосфорогідразидотіоату на ростові процеси і деякі біохімічні показники озимої пшениці сорту Миронівська-61. Підтверджений позитивний вплив досліджуваного препарату з концентрацією 0.001 % на фізіологічну активність пшениці.

Ключові слова: О,О-дифеніл-N-фенілкарбамотіоїлфосфорогідразидотіоат, проростки пшениці, параметри росту, пігменти, аскорбінова кислота.

Вступ. Гідразиди і продукти їх реакції з ізоціанатами – семікарбази – знаходять широке використання в різних галузях науки і техніки, зокрема в медицині і сільському господарстві. Так, численні літературні дані свідчать про антимікробну та діуретичну активність тіосемікарбазидів [1, 2]. Препарати гідразидів в поєднанні з тіосемі- і семікарбазидами позитивно впливають на формування кісткової тканини ембріонів [3]. Доведено, що тіосемікарбазиди карбонових кислот виявляють ростостимулюючу дію на рослини, а також посилюють їх захисні реакції [4, 5]. Комплекс цінних властивостей зумовлений наявністю в їх молекулах кількох фармакологічно активних груп. Значно менше досліджені фосфоровмісні тіосемікарбази, а сполуки даного типу є біологічно "м'якими" і легко розкладаються за природних умов. Це робить їх зручними і безпечними об'єктами для дослідження біологічних та хімічних властивостей.

Постановка задачі. Об'єктом нашого дослідження був продукт реакції гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти з фенілізотіоціанатом – представник фосфоровмісних тіосемікарбазидів О,О-дифеніл-N-фенілкарбамотіоїлфосфорогідразидотіоат, формула якого



Досліджувався вплив даної сполуки на фізіологічну активність поширеної в західному регіоні України озимої пшениці (*Triticum vulgare*) сорту Миронівська-61. Теоретичною основою застосування біологічно активних речовин в рослинництві є їх вплив на регуляторні механізми клітини на генетичному і метаболічному рівнях з метою більш повної реалізації потенційних можливостей сільськогосподарських культур. Тому критерієм оцінки дії О,О-дифеніл-N-фенілкарбамотіоїлфосфорогідразидотіоату на пшеницю був його вплив на деякі фізіологічні параметри рослини.

З метою вивчення впливу О,О-дифеніл-N-фенілкарбамотіоїлфосфорогідразидотіоату на ростові процеси і деякі біохімічні показники пшениці сорту Миронівська-61 ми брали препарат з концентрацією 0.001 %. Саме такої концентрації виявив стимулюючу дію попередник тіосемікарбазиду – гідразид О,О-дифенілтіофосфорної кислоти [6].

Матеріали і методи. Пшеницю вирощували в лабораторних умовах при кімнатній температурі 20-22°C та відносній вологості повітря 60 %.

У 6 стерильних чашок Петрі клали фільтрувальний папір, зволожений 10 мл дистильованої води (контроль), і 10 мл 0,001 % розчину тіосемікарбазиду. Клали по 100 зернівок пшениці. Зверху чашки накривали фільтрувальним папером, кришкою і термостатували при температурі 25 °С. Насіння витримували 1 год. в розчині, після чого промивали двічі дистильованою водою і поміщали в чашки Петрі на пророщування.

В термін, визначений Державним стандартом [7] (на третю добу) визначали енергію проростання насіння. Для цього підраховували кількість пророслих насінин в кожній чашці Петрі. Дослідження включали три повторності. Оцінку точності одержаних результатів проводили за методами математичної статистики [8].

На четверту добу проводили вимірювання коренів і пагонів рослин. Проростки зберігали для подальших дослідів. Для цього виготовляли поживні суміші для водних культур за Д.М. Прянишниковим [9] і ставили на постійне місце вирощування в лабораторії в умовах рулонних культур.

Для визначення вмісту аскорбінової кислоти використовували методику Кушманової [10]. Для аналізу відважували 1 г листків пшениці, розтирали в ступці з 4 мл 10% розчину хлоридної кислоти, до-

ливали 16 мл дистильованої води і фільтрували. Брали 4 мл фільтрату, доливали 10 крапель 10% хлоридної кислоти і титрували реактивом Тільманса до рожевого забарвлення.

Визначення хлорофілу *a*, хлорофілу *b* і основних каротиноїдів проводили за Починком [11] у 12-денних рослин. Пігменти вилучали 90 % ацетоном. Оптичну густину розчину вимірювали на спектрофотометрі СФ-5 при 662 нм, 664 нм, 440 нм в кюветі з товщиною шару 1 см.

Дослідження впливу препарату на ріст колеоптилів озимої пшениці проводили за Клейном [12]. Для досліду брали колеоптилі пшениці, яку вирощували в темноті. Відбирали колеоптилі на фазі росту, коли їх клітини припинили ділитися і перейшли у фазу розтягу (довжина становила 2,5-3 см). Брали 10 колеоптилів і, залишивши вільними верхні кінці і відступивши 3 мм від кінчика, нарізали відрізки довжиною 5 мм. Щоб попередити підсихання колеоптилів, їх зберігали в дистильованій воді. Далі в довгі вузькі скляні кювети поміщали колеоптилі, попередньо наливши туди для контролю 5 мл дистильованої води, а для досліду – 5 мл 0,001% розчину тіосемікарбазиду. Кювети поміщали в термостат при 22-25 °С. Через кожні 24 години, протягом 3 діб вимірювали довжину 10 окремо взятих колеоптилів.

Для визначення вмісту сухої речовини (%) брали по три 12-денні проростки пшениці, що вирощувалися в поживному розчині Д. М. Прянишникова. Зважували окремо корені і пагони рослин та записували результати. Потім їх обгортали папером і ставили в сушильну шафу при температурі 105 °С до постійної ваги. Після цього знову зважували корені і пагони рослин і визначали вміст сухої речовини на сиру масу.

Аналіз результатів. Результати енергії проростання насіння пшениці та параметри росту коренів і пагонів рослин протягом трьох діб під впливом О,О-дифеніл-N-фенілкарбамотіолфосфорогідразидотіоату представлені в табл. 1.

Таблиця 1
Вплив О,О-дифеніл-N-фенілкарбамотіолфосфорогідразидотіоату на енергію проростання проростків пшениці

Варіанти дослідів	Контроль (Н ₂ О дист.)	0,001% розчин тіосемікарбазиду
Енергія проростання, %	69,8 ± 2	92,9 ± 2,9
Довжина коренів проростків, см	3,2 ± 0,05	4,5 ± 0,05
Довжина пагонів проростків, см	2,2 ± 0,02	3,3 ± 0,05
Довжина колеоптилів, см	0,81 ± 0,02	0,97 ± 0,03

Дані табл. 1 свідчать про те, що розчин тіосемікарбазиду досить помітно впливає на енергію проростання насіння пшениці, адже в досліді вона виявилась більшою приблизно на 33 %, порівняно з контролем. Аналогічні результати спостерігалися також при вивченні дії препарату на ріст як коренів, так і пагонів проростків. Зокрема, він підвищує ріст коренів проростків пшениці в 1,4 рази, порівняно з контрольним варіантом. Відомо, що в колеоптилях проростків міститься мізерна кількість гормону росту ауксину (нагромаджений в основному у їх верхівках) [13]. Очевидно, наявний в контрольних колеоптилях гормон росту був витрачений у фазі розтягу, і клітини відставали в рості, тоді як дослідні колеоптилі під впливом тіосемікарбазиду продовжували збільшуватися в розмірах.

В табл. 2 наведені результати визначення вмісту вітаміну С, пігментів і сухої речовини у проростках під дією О,О-дифеніл-N-фенілкарбамотіолфосфорогідразидотіоату.

Таблиця 2
Вплив О,О-дифеніл-N-фенілкарбамотіолфосфорогідразидотіоату на деякі біохімічні показники у проростках пшениці

Варіанти дослідів	Контроль (Н ₂ О дист.)	0,001% розчин тіосемікарбазиду
Вміст вітаміну С, мг/100 г сирової маси	14,9 ± 0,3	20,5 ± 0,3
Вміст хлорофілів (<i>a</i> + <i>b</i>), мкг/мл	85,5 ± 1,0	84,3 ± 3,1
Вміст основних каротиноїдів, мкг/мл	39,2 ± 3,7	50,0 ± 3,0
Вміст сухої речовини у пагонах рослин, %	13,5	10,2
Вміст сухої речовини у коренях рослин, %	12,8	12,7

Як видно з табл. 2, досліджуваний препарат сприяє нагромадженню аскорбінової кислоти в середньому на 37,6 % більше, порівняно з контролем.

Результати спектрофотометричного визначення вмісту пігментів в листках проростків пшениці показали, що тіосемікарбазид по-різному впливає на вміст зелених і жовтих пігментів. Так, він позитивно діє на жовті пігменти, адже їх вміст збільшився на 27,5 %, порівняно з контролем, а вміст хлорофілів *a* і *b* майже не змінився. Це свідчить про те, що тіосемікарбазид не впливає на вміст зеленого пігменту. Очевидно, це пов'язано з хімічною природою даної сполуки.

Що стосується вмісту сухої речовини, слід зазначити, що, стимулюючи ріст у фазі розтягу, проростки витрачають більше поживних речовин на свій ріст, а тому збільшуються в розмірах. Це призводить до зменшення сухої маси речовини, як це спостерігається в наших дослідках.

Одержані дані свідчать про майже однаковий вплив 0,001% розчинів гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти і О,О-дифеніл-N-феніл-карбамотіоїлфосфорогідразидотіоату на біохімічні показники проростків пшениці [6]. Проте, порівняно з контролем, препарат тіосемікарбазиду виявляє значну позитивну дію на фізіологічні процеси в молодих проростках пшениці. Наявність більшої кількості фізіологічно активних груп в молекулі тіосемікарбазиду, ніж у вихідного гідразиду, дає підстави припустити, що оптимальною (стимулюючою) є інша його концентрація.

Висновки. Таким чином, О,О-дифеніл-N-фенілкарбамотіоїлфосфорогідразидотіоат можна віднести до фізіологічно активних речовин – стимуляторів росту рослин. Пошук стимулюючої та інгібуючої концентрацій цього препарату дозволить рекомендувати його як регулятор росту сільськогосподарських культур і бур'янів.

РЕЗЮМЕ

Впервые в лабораторных условиях исследовано влияние О,О-дифенил-N-фенилкарбамотиоил-фосфорогидразидотиоата на ростовые процессы и некоторые биохимические показатели озимой пшеницы сорта Мироновская-61. Подтверждено положительное влияние исследуемого препарата с концентрацией 0,001% на физиологическую активность пшеницы.

Ключевые слова: О,О-дифенил-N-фенилкарбамотиоилфосфорогидразидотиоат, проростки пшеницы, параметры роста, пигменты, аскорбиновая кислота.

SUMMARY

For the first time in the lab was studied the influence of O,O-diphenyl-N-phenylcarbamothioil-phosphorohydrazidothioate on growth processes and some biochemical parameters of wheat varieties Mironivska-61. Confirmed by the positive influence of the study drug with a concentration of 0.001% on physiological activity of wheat.

Keywords: O,O-diphenyl-N-phenylcarbamothioilphosphorohydrazidothioate, wheat germ, growth parameters, pigments, ascorbic acid.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. The in Vitro Activity of Thiosemicarbazides, Thiosemicarbazones, and Related Compounds / R. Donovick, F. Pansy, G. Stryker, J. Bernstein // J. Bacteriol. – 1950. – Vol. 59, Is. 5. – P. 667-674.
2. Пат. 2067573 Российская Федерация, C07C337/06, A61K31/175. 1,4-Диарилтиосемікарбази́ды, обладающие диуретической активностью / А. А. Цуркан, Л. Ю. Кулешова, Б. Ф. Самура, П. В. Тимошин; заявитель и патенто-обладатель Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова. – № 94017472/04; заявл. 13.05.1994; опубл. 10.10.1996, Бюл. № 20.
3. Douglas A. Comparative joint actions of semicarbazide and thiosemicarbazide on induction of malformations and osteo-lathyrism in mixtures with benzoic hydrazide / A. Douglas // Teratogenesis, Cancerogenesis, Mutagenesis. – 2005. – Vol. 13, Is. 1. – P. 23-33.
4. Дюсебаева М. А. Синтез, превращения и биологическая активность модифицированных производных гидразидов, тиосемікарбазида пиперидилуксусной кислоты: автореф. дис. на соискание науч. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.03 "Органическая химия" / М. А. Дюсебаева. – Алматы, 2008 – 21 с.
5. Голышин Н. М. Фунгициды в сельском хозяйстве / Н. М. Голышин. – М.: Колос, 1982. – 271 с.
6. Іванець Л. М. Дослідження фізіологічної активності гідразиду О,О-дифенілтіофосфорної кислоти / Л. М. Іванець, М. І. Янчук, В. П. Бодров // І Міжнародна науково-практична конференція „Створення, виробництво, стандартизація, фармакоекономіка лікарських засобів та біологічно активних добавок”. – 2004. – Тернопіль: Укрмедкнига. – С. 357-362.
7. Зерно заготівельне і постачальне. Терміни та визначення: ДСТУ 2422-94. – [Чинний від 1995-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 1995. – 57 с. – (Національні стандарти України).
8. Цейтлин Н. А. Из опыта аналитического статистика / Н. А. Цейтлин. – М.: Солар, 2007. – 912 с.
9. Векірчик К. М. Фізіологія рослин. Практикум / К. М. Векірчик. – К.: Вища школа, 1984. – 240 с.
10. Кушманова О. Д. Руководство к лабораторным занятиям по биологической химии / О. Д. Кушманова, Г. М. Ивченко. – М.: Наука, 1983. – 272 с.
11. Починок Х. Н. Методы биохимического анализа растений / Х. Н. Починок. – К.: Наукова думка, 1976. – 334 с.
12. Klein R. M. Research methods in plant science / R. M. Klein, D. G. Klein. – The National History Press, Garden City. New York, 1974. – 527 p.
13. Полевой В. В. Фитогормоны / В. В. Полевой. – Л.: ЛГУ, 1982. – 248 с.

Надійшла до редакції 04.02.2011 р.

ЗАМІЩЕННЯ ФОСФОРУ НА СУЛЬФУР В ГІДРОКСОФОСФАТІ БАРІЮ

О. В. Ігнатів, Є. І. Гетьман, С. М. Лобода, А. О. Жегаїло, А. С. Глухова

Методом рентгенофазового аналізу досліджено заміщення Фосфору на Сульфур в гідроксофосфаті барію у відповідності до схеми $PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + O^{2-}$, що відповідає утворенню твердих розчинів складу $Ba_{10}(PO_4)_{(6-x)}(SO_4)_x(OH)_{(2-x)}O_x$ ($0 < x < 2$). Встановлено, що заміщення Фосфору на Сульфур відбувається в області $0 < x < 1,0$ та супроводжується збільшенням параметру a та зменшенням параметру c елементарної комірки структури апатиту. Уточнення параметрів кристалічної структури отриманих твердих розчинів проводилось із використанням алгоритму Рітвельда. Показано, що на зміну міжатомних відстаней у структурі твердого розчину головним чином впливає заміщення гідроксогрупи на оксогрупу, яке перебігає з одночасним заміщенням Фосфору на Сульфур.

Ключові слова: ізоморфне заміщення, структура апатиту, гідроксофосфат барію, тверді розчини

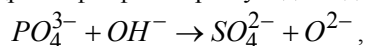
Вступ. Гідроксофосфат барію $Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ належить до групи апатитів, склад яких можна описати загальною формулою

$$M_{10}(XO_4)_2Z_2,$$

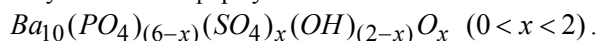
де $M = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd$, тощо; $X = P, As, V, C, Si, S$, тощо; $Z = OH, F, Cl, Br, CO_3, O, S$ тощо.

Загальновідомо, що сполуки зі структурою апатиту мають схильність до заміщення своїх структурних одиниць. При ізоморфних заміщеннях змінюються не тільки параметри комірок, але й міжатомні відстані, характер і міцність хімічного зв'язку. Тому тверді розчини, що утворюються при цьому, мають контрольовані фізико-хімічні властивості, що дозволяє суттєво розширити області практичного використання таких сполук. Адже відомо, що сполуки зі структурою апатиту використовуються в якості сенсорів, оптичних та люмінесцентних матеріалів, сорбентів, каталізаторів в реакціях органічного синтезу, тощо [1 – 6].

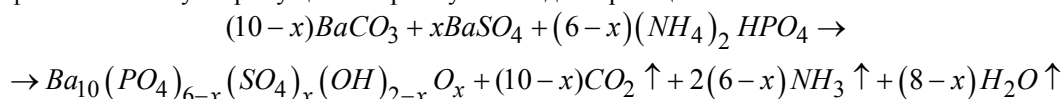
Але слід зазначити, що науковцями переважно досліджено заміщення в катіонній підґратці структури апатиту, в той час як заміщення в аніонній менш досліджено. Тому метою роботи було вивчення заміщення Фосфору на Сульфур в гідроксофосфаті барію у відповідності до схеми заміщення



що відповідає утворенню сполук загальної формули



Експериментальна частина. Синтез зразків зазначеного складу проводили за методикою твердофазного синтезу в припущенні перебігу взаємодії за реакцією:



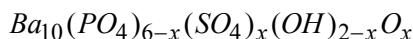
Зважені на аналітичних вагах в стехіометричних кількостях наважки вихідних речовин переміщувались в агатовій ступці, переносились в алунові тиглі та прожарювались за температур 300 та 800 °С протягом трьох годин за кожної температури. Після цього зразки подрібнювались, пресувались в брикети та прожарювались за температури 1100 °С на протязі 3-5 годин. Прожарені зразки знову подрібнювались та досліджувались методом рентгенофазового аналізу. Потім порошки знову пресувались та прожарювались за температури синтезу. Зазначений цикл операцій проводили до досягнення постійним фазового складу зразків. Загальний час прожарювання за температури 1100°С склав 20 годин.

Дослідження отриманих зразків проводились методом рентгенофазового аналізу на ДРОН-3 дифрактометрі (CuK_α – випромінювання, Ni-фільтр). Кристалохімічні параметри деяких зразків уточнювались методом Рітвельда з використанням програми FULPROF.2k (версія 3.40) з графічним інтерфейсом WinPLOT та масиву даних, що були отримані з порошкової рентгенограми в інтервалі кутів від 10 до 140° (2 θ). Крок сканування та час експозиції у кожній точці відповідно складали 0,05° та 3 секунди. В якості початкових даних при уточненні особливостей кристалічної структури отриманих твердих розчинів використовувались координати відповідних атомів у структурі гідроксиапатиту кальцію, що наведені в роботі [7].

Результати та їх обговорення. Згідно даних рентгенофазового аналізу (рис.1) фаза зі структурою апатиту утворюється у всій області досліджених складів. На рентгенограмах зразків складу $x = 0 - 0,8$ спостерігаються тільки рефлекси фази гідроксофосфату барію, у той час як на рентгенограмах зразків з

$x > 0,8$, окрім рефлексів фази структури апатиту, присутні також відбиття фаз сульфату барію $BaSO_4$ та фосфату барію $Ba_3(PO_4)_2$ інтенсивність яких зростає зі збільшенням значення x .

Слід зазначити, що на рентгенограмах зразків в багатофазній області окрім рефлексів вищевказаних фаз присутні також рефлекси, ідентифікувати які не вдалось внаслідок їх малої кількості та накладанні на рефлекси інших фаз. В якості прикладу на рис. 2 наведено рентгенограму зразку $x = 1,8$ системи



та штрих-рентгенограми, що побудовані за даними рентгенівської бази pdf-2 ICDD (International Center for Diffraction Data).

Залежність параметрів a та c гексагональної елементарної комірки структури апатиту від складу в однофазній області системи $Ba_{10}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_{2-x}O_x$ наведено на рис. 3. Як видно з рисунку, параметр a комірки збільшується, а параметр c – навпаки зменшується зі збільшенням вмісту Сульфуру. Це також свідчить про існування твердого розчину в інтервалі $x = 0 - 0,8$. В раніше вивченій системі



параметри комірок теж змінюються в протилежні сторони, але навпаки: a зменшуються а c збільшуються [8].

Уточнення кристалічної структури твердих розчинів системи



проводились для зразків складу $x = 0; 0,2; 0,4$.

Структура апатиту характеризується наявністю двох структурно нееквівалентних позицій в катіонній підгратці, що умовно позначаються М(I) та М(II). Позиція М(I) має координаційне оточення з дев'яти атомів Оксигену, кожен з яких входить до складу тетраедрів PO_4 , які утворюють координаційний поліедр дев'ятивершинник. Позиція М(II) має оточення з шести атомів Оксигену, кожен з яких також входить до складу тетраедрів PO_4 , та іону OH^- , які утворюють координаційний поліедр – семивершинник. Рівносторонні трикутники М(II) утворюють в структурі апатиту канал в якому розташовуються іони OH^- .

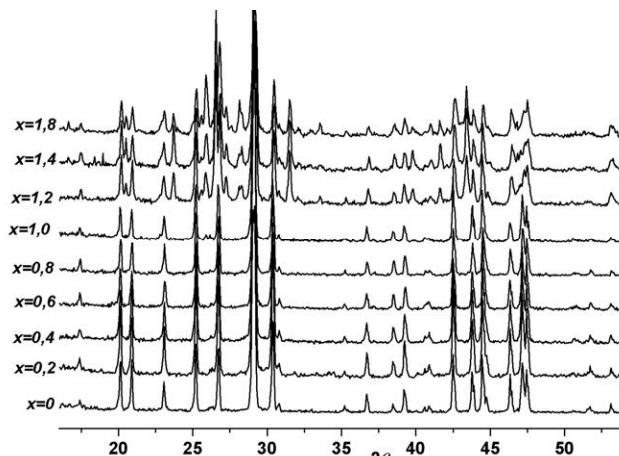


Рис. 1. Рентгенограми зразків системи $Ba_{10}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_{2-x}O_x$

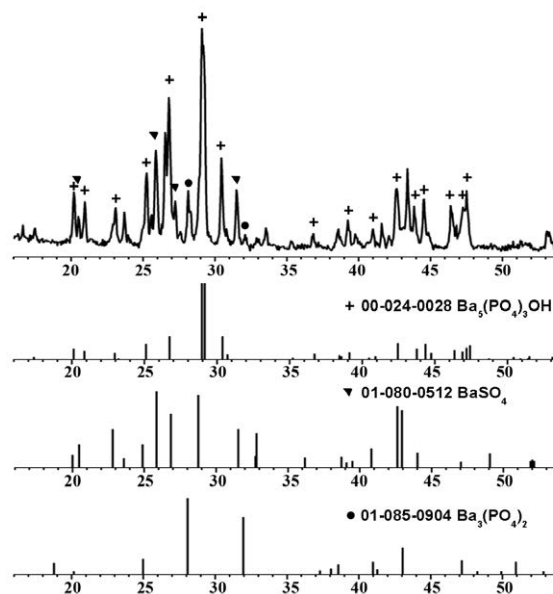


Рис.2.

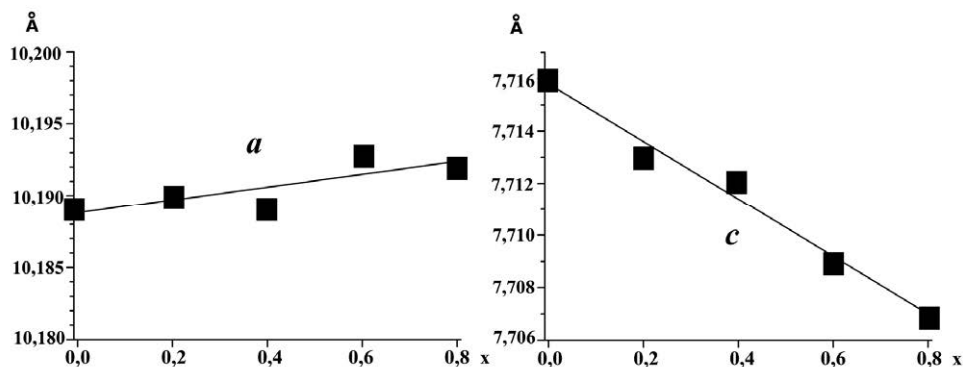


Рис.3. Зміна параметрів елементарної комірки зразків системи $Ba_{10}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_{2-x}O_x$ в однофазній області від складу

В якості прикладу в табл. 1 наведено атомні параметри твердого розчину зразка $x = 0,4$ системи $Ba_{10}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_{2-x}O_x$.

Таблиця 1
Координати атомів та заселеність позицій (G) для твердого розчину складу $x = 0,4$ системи $Ba_{10}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_{2-x}O_x$ (просторова група $P6_3/m$)

Атом	Позиція	x	y	z	G
Ba(1)	4f	2/3	1/3	0,0014(9)	1
Ba(2)	6h	0,2318(4)	0,9827(5)	1/4	1
P	6h	0,404(2)	0,369(2)	1/4	0,933
S	6h	0,404(2)	0,369(2)	1/4	0,067
O(1)	6h	0,360(6)	0,486(4)	1/4	1
O(2)	6h	0,597(5)	0,455(5)	1/4	1
O(3)	12i	0,358(3)	0,277(3)	0,0781(3)	1
ОН	4e	0	0	0,063(1)	0,4
O(4)	4e	0	0	0,063 (1)	0,1

Використовуючи отримані значення координат атомів та параметри елементарних комірок було розраховано міжатомні відстані. Деякі з міжатомних відстаней, а також профільні фактори представлено в табл. 2.

Таблиця 2
Профільні фактори та деякі міжатомні відстані (Å) в структурі $Ba_{10}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_{2-x}O_x$

Склад	$x = 0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$
$\langle P, S - O \rangle$	1,55	1,56	1,54
$\langle Ba(1) - O(1,2,3) \rangle$	2,822	2,806	2,787
$\langle Ba(2) - O(1,2,3) \rangle$	2,836	2,852	2,925
Ba(2) – Ba(2)	4,448(4)	4,418(5)	4,362(5)
Ba(2) – OH ₂ (O4)	2,74(2)	2,88(3)	2,90(3)
R_B	0,052	0,072	0,104
R_F	0,049	0,055	0,084
χ^2	1,31	1,57	1,85

Як видно з табл. 2, заміщення Фосфору на Сульфур в гідроксофосфаті барію практично не впливає на зміну середніх відстаней в тетраедрі $P(S)O_4$ структури апатиту, що обумовлено близькими значеннями ковалентних радіусів Фосфору (V) та Сульфору (VI) та відносно невеликою ступеню заміщення.

Проте значно більший вплив має заміщення гідроксогруп OH^- на іони O^{2-} . Так збільшення негативного заряду при заміщенні гідроксогрупи

на оксогрупу призводить до збільшення електростатичної взаємодії між атомами O(4) та Ba(2), внаслідок чого міжатомні відстані Ba(2) – Ba(2) в трикутнику зменшуються (табл. 2, рис. 4). Однак, незважаючи на зменшення відстаней в трикутнику, міжатомна відстань Ba(2) – O(4) зростає, що свідчить про віддалення атомів O(4) від площини трикутника (табл. 3). Це здається не зовсім зрозумілим, враховуючи збільшення електростатичної взаємодії між атомами O(4) та Ba(2). Але аналогічна ситуація мала місце і в раніше вивченій системі $Ba_{10}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x}O_x$, в якій в інтервалі $x = 0 - 0,4$ відстані Ba(2) – Ba(2) зменшились від 4,454(5) до 4,351(5) Å, а відстані Ba(2) – O(4) зросли від 2,69(1) до 2,82(2) Å. Цей факт, а також задовільні значення факторів R_B , R_F , χ^2 дозволяє вважати одержані результати достовірними.

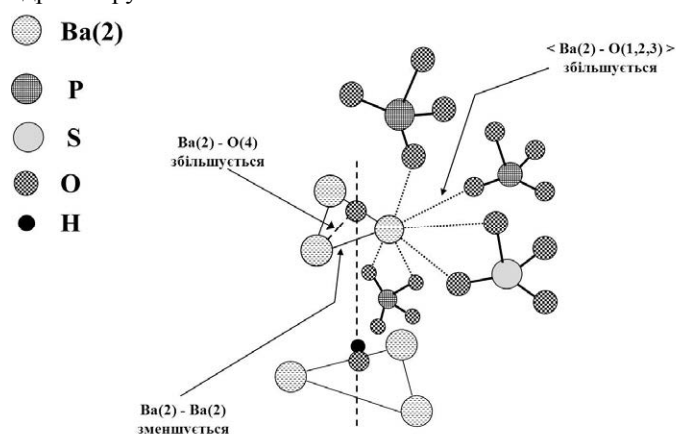


Рис. 4. Зміна міжатомних відстаней в системі $Ba_{10}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_{2-x}O_x$

Таблиця 3

Z- координати атомів Ba(2) та O(4) в твердих розчинах системи $Ba_{10}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_{2-x}O_x$

	$x = 0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$
Ba(2)	1/4	1/4	1/4
O(4),OH	0,128(6)	0,078(8)	0,063(9)

Зменшення відстаней Ba(2) – Ba(2) призводить до зростання середніх відстаней в поліедрі Ba(2), що в свою чергу призводить до зменшення міжатомних відстаней в координаційному поліедрі Ba(1) структури апатиту. Одержані нетривіальні результати по зміні міжатомних відстаней можуть бути корисними при використанні твердих розчинів вивченої і споріднених систем в якості сорбентів, сенсорів, каталізаторів.

Висновки. Таким чином однофазні тверді розчини, що обумовлені перебігом заміщення Фосфору на Сульфур в системі $Ba_{10}(PO_4)_{6-x}(SO_4)_x(OH)_{2-x}O_x$ утворюються в області $0 < x < 1,0$. Перебіг заміщення підтверджується зміною параметрів елементарної комірки та міжатомних відстаней в структурі апатиту. При цьому на зміну міжатомних відстаней в структурі твердого розчину головним чином впливає заміщення гідроксогрупи на оксогрупу, яке перебігає з одночасним заміщенням Фосфору на Сульфур.

РЕЗЮМЕ

Методом рентгенофазового аналізу вивчено заміщення фосфора на серу в гідроксофосфаті барія в відповідності со схемою $PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + O^{2-}$, що відповідає утворенню твердих розчинів складу $Ba_{10}(PO_4)_{(6-x)}(SO_4)_x(OH)_{(2-x)}O_x$ ($0 \leq x \leq 2$). Установлено, що заміщення фосфора на серу протікає в області $0 < x < 1,0$ і супроводжується збільшенням параметра a і зменшенням параметра c елементарної ячейки структури апатиту. Проведенне з використанням алгоритму Ритвельда уточнення параметрів кристалічної структури показало, що на зміну міжатомних відстаней в утворюючихся твердих розчинах впливає, головним образом, не заміщення фосфора на серу, а одночасно протікаюче заміщення гідроксогрупи на оксогрупу.

Ключові слова: ізоморфне заміщення, структура апатита, гідроксофосфат барія, тверді розчини

SUMMARY

Isomorphous substitution of Sulfur for Phosphorus in barium hydroxyapatite under the scheme $PO_4^{3-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + O^{2-}$ has been investigated by X-ray powder diffraction. It was established, that solid solutions $Ba_{10}(PO_4)_{(6-x)}(SO_4)_x(OH)_{(2-x)}O_x$ ($0 \leq x \leq 2$) are formed in the range $0 < x < 1,0$. The parameter a of unit cell of the apatite structure increasing as well as the parameter c decreasing with raising content of Sulfur in solid solution. It was shown, that changing of interatomic distances in the structure of solid solution depends on substitution of oxygroup for hydroxygroup, which simultaneously occurs with substitution of Sulfur for Phosphorus.

Keywords: isomorphous substitution, apatite structure, barium hydroxyphosphate, solid solutions

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Inorganic Phosphate Materials / Ed. T. Kanazawa. – Amsterdam, 1989. – 298 p.
2. Effect of non-stoichiometry of calcium and strontium hydroxyapatites on the oxidation of ethane in the presence of tetrachloromethane / S. Sugiyama, T. Miyamoto, H. Hayashi, J. B. Moffat // Journal of Molecular Catalysis A – Chemical. – 1998. – Vol. 135, № 2. – P. 199 – 208.
3. High selective conversion of methane to carbon monoxide and the effects of chlorine additives in the gas and solid phases on the oxidation of methane on strontium hydroxyapatites / S. Sugiyama, T. Minami, T. Higaki et al. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – Vol. 36. – P. 328-334.
4. Ramesh R. Optical properties of Ce^{3+} in self-assembled strontium(hydroxy)apatite nanocrystals / R. Ramesh, R. Jagannathan // J. Phys. Chem. B – 2000. – Vol. 104. – P. 8351-8360.
5. Arey J. S. Immobilization of uranium in contaminated sediments by hydroxyapatite addition / J. S. Arey, J. C. Seaman, P. M. Bertsch // Environ. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 33, No 2. – P. 337-342
6. Effects of pH on Heavy Metal Sorption on Mineral Apatite / X.-B. Chen, J. V. Wright, J. L. Conca, L. M. Peurrung // Environ. Sci. Tech. – 1997. – Vol. 31. – P. 624-631.
7. Wilson R. M. Rietveld refinement of the crystallographic structure of human enamel apatites / R. M. Wilson, J. C. Elliot, S. E. P. Dowker // American Mineralogist. – 1999. – Vol. 84. – P. 1406-1414.
8. Carbonate-containing barium hydroxyapatite synthesized by solid state reaction / E. Getman, S. Loboda, A. Ignatov, P. Demchenko // Polish J. Chem. – 2004. – Vol. 78. – P. 35-43.

Надійшла до редакції 29.03.2011 р.

K_2PtCl_6 і KCl . Але в оригінальній роботі [16] величина K_6 при 328 К розглядалась як дуже занижена. Крім того, неврахування температурної залежності K_6 може привести до помилок. Так, за даними [17] ентальпія рівноваги (2) у середовищі 3 моль/л D_2SO_4 дорівнює -31 кДж/моль.

Константу рівноваги (2) в умовах активації алканів можна оцінити за допомогою кінетичних даних з окисації циклогексану в системах А та Б. Для кожного з каталітично активних комплексів платини(II) константа швидкості k_{oxid} убитку (окисації) алкану RH за схемою (1) дорівнює:

$$k_{oxid} = -\frac{1}{[RH]} \cdot \frac{d[RH]}{dt} = \frac{k_a}{1 + \frac{k_{-a}[H^+]}{k_b[Pt^{IV}]}} \cdot [Pt^{II}] , \quad (3)$$

де k_a , k_{-a} , k_b – константи швидкості 2-го порядку стадій цієї схеми. Відповідно, у системі В зниження кислотності середовища (при збереженні інших умов) збільшує швидкість окисації циклогексану, а підвищення концентрації D_2SO_4 викликає зворотний ефект [14], що пояснюється [5, 14] конкуренцією окисації та дейтеролізу інтермедіату RPt^{II} .

У системах А та Б конкурувати мають стадії b та $-a$ схеми (1). Але за даними [10] у системі А при 371 К підвищення рН не збільшує, а, навпаки, зменшує k_{oxid} для циклогексану та етану, що пояснювали [5, 10] утворенням менш активних гідроксоформ платини(II); додавання до 4 моль/л $HClO_4$ тут практично не зменшує k_{oxid} для зазначених алканів [10]. У системі K_2PtCl_4 (0,05 моль/л) – H_2PtCl_6 (0,05 моль/л) – H_2O , близькій за складом до А, кінетика окисації ізобутану при 371 К також не залежить [18] від додавання $HClO_4$ (до 1 моль/л). Ці дані свідчать, що для системи А при 371 К маємо $k_{-a}[H^+] \ll k_b[Pt^{IV}]$ і рівняння (3) зводиться до:

$$k_{oxid} = k_a[Pt^{II}] , \quad (4)$$

тобто спостережувана швидкість окисації алкану дорівнює швидкості його активації при взаємодії з платиною(II). Рівняння (4) має бути правильним і для системи Б при 371 К, де відношення $[H^+]/[Pt^{IV}]$ і k_{-a}/k_b такі ж, як у системі А. При зниженні температури величина відношення k_{-a}/k_b збільшується [19], тому правильність рівняння (4) при температурах нижче 371 К потребує перевірки.

Відзначимо, що за даними [10] додавання 1 ÷ 5 моль/л H_2SO_4 суттєво збільшує константу швидкості убитку циклогексану C_6H_{12} у системі А при 371 К; такий ефект пояснювали [5, 10] входженням лігандів HSO_4^- та SO_4^{2-} до координаційної сфери комплексів платини(II) зі зміною активності останніх у реакції з алканами. Але цьому суперечать результати [14]: варіювання концентрації D_2SO_4 у системі В від 0 до 5 моль/л практично не змінює константу швидкості реакції $Pt(II)$ з C_6H_{12} (яка тут дорівнює сумі констант швидкості окисації та H/D -обміну алкану) при 371 К, хоча вплив сульфатної кислоти на лігандний склад комплексів платини у системах А та В має бути схожим. У книзі [5] наведені дані як [10], так і [14]; ми користувались останніми, опублікованими пізніше за [10].

Недавно ми уточнили [13] константи швидкості 2-го порядку k_2 і k_3 взаємодії циклогексану з комплексами $Pt^{II}Cl_2(D_2O)_2$ і $Pt^{II}Cl_3(D_2O)^-$, відповідно при 371 К у системі В, де завдяки низькій концентрації гексахлороплатинату(IV) активація останнього практично не впливає на вміст вільних хлорид-іонів у розчині. Спостережувана константа швидкості k (1-го порядку) активації C_6H_{12} у цих умовах залежить [14] від концентрацій тільки зазначених металокомплексів (далі акваліганди випущені):

$$k = k_2[PtCl_2] + k_3[PtCl_3^-] , \quad (5)$$

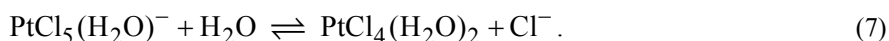
тобто реакцією алкану з іншими формами платини(II) – частинками $PtCl_i^{2-i}$ з $i = 0, 1$ та 4 – тут можна знехтувати. У системах А та Б завдяки вивільненню Cl^- при аквації [20] присутнього тут у більшій концентрації гексахлороплатинату(IV) ступінь перетворення $PtCl_4^{2-}$ на аквакомплекс, зокрема з $i = 0$ та 1 , має бути меншим, ніж у системі В при тій же загальній концентрації платини(II) і температурі.

Відомо [5, 12, 13], що частинки PtCl_4^{2-} неактивні в реакції (1) у водних середовищах. Отже, у системах А та Б при 371 К алкани теж мають взаємодіяти переважно з комплексами PtCl_3^- і PtCl_2 , що відповідає рівнянню (5), у якому $k = k_{\text{oxid}}$ згідно з (4).

Концентрації комплексів PtCl_2 і PtCl_3^- у системі В автори [13, 14] розраховували, як описано у [5, 10], за допомогою рівнянь матеріального балансу по Pt(II) та Cl^- , а також екстрапольованих до 371 К за даними [21] констант рівноваги:

$$K_i = \frac{[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_i^{2-i}]}{[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_{i-1}^{3-i}][\text{Cl}^-]} \quad (6)$$

Ми провели аналогічні розрахунки для систем А та Б, урахувавши рівновагу (2), а також реакцію:



з рівнянь (6) при $i = 2 \div 4$,

$$K_j = \frac{[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_j^{4-j}]}{[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_{j-1}^{5-j}][\text{Cl}^-]} \quad (8)$$

при $j = 5$ та 6, а також умов балансу по Pt(II) , Pt(IV) та Cl^- маємо:

$$\begin{aligned} & [\text{Cl}^-] + [\text{Pt}^{\text{II}}] \frac{1 + 2K_2[\text{Cl}^-] + 3K_3K_2[\text{Cl}^-]^2 + 4K_4K_3K_2[\text{Cl}^-]^3}{1 + K_2[\text{Cl}^-] + K_3K_2[\text{Cl}^-]^2 + K_4K_3K_2[\text{Cl}^-]^3} + \\ & + [\text{Pt}^{\text{IV}}] \frac{4 + 5xK_6[\text{Cl}^-] + 6xK_6^2[\text{Cl}^-]^2}{1 + xK_6[\text{Cl}^-] + xK_6^2[\text{Cl}^-]^2} = 4[\text{Pt}^{\text{II}}] + 6[\text{Pt}^{\text{IV}}], \end{aligned} \quad (9)$$

де $[\text{Cl}^-]$ – концентрація незакомплексованих хлорид-іонів у розчині, $x = K_5/K_6$, $[\text{Pt}^{\text{II}}]$ та $[\text{Pt}^{\text{IV}}]$ – сумарні концентрації відповідних комплексів, константи K_2 , K_3 і K_4 знайдені екстраполяцією даних [21] до потрібної температури. Аквацією комплексів PtCl^+ у системах А та Б ми нехтували, оскільки розрахований у спосіб [5, 10] вміст цих частинок у водному розчині 0,05 моль/л K_2PtCl_4 навіть при 371 К має дорівнювати лише 0,04 % $[\text{Pt}^{\text{II}}]$.

Відношення K_5/K_6 у водних розчинах орієнтовно визначене у [15] (≈ 100 при $T = 573$ К) та [16] (≈ 30 при $T = 298 \div 328$ К), звідки маємо:

$$\ln(K_5/K_6) \approx 6,1 - 870/T \quad (10)$$

Величину K_6 у системі А при 371 К ми визначали у наступний спосіб. Приймавши за даними (10) $x = K_5/K_6 \approx 44$, для ряду гіпотетичних K_6 чисельним вирішенням рівняння (9) знаходили відповідні $[\text{Cl}^-]$, які застосовували для розрахунку концентрацій комплексів $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_i^{2-i}$ з $i = 1 \div 4$ та $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_j^{4-j}$ з $j = 4 \div 6$ за рівняннями (позначення як у (9)):

$$[\text{PtCl}^+] = \frac{[\text{Pt}^{\text{II}}]}{1 + K_2[\text{Cl}^-] + K_3K_2[\text{Cl}^-]^2 + K_4K_3K_2[\text{Cl}^-]^3}, \quad (11)$$

$$[\text{PtCl}_4] = \frac{[\text{Pt}^{\text{IV}}]}{1 + xK_6[\text{Cl}^-] + xK_6^2[\text{Cl}^-]^2}, \quad (12)$$

а також (6) та (8). Отримані концентрації PtCl_2 і PtCl_3^- підставляли у рівняння (5) разом із величинами $k_2 = 6,6 \cdot 10^{-2}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$, $k_3 = 7,9 \cdot 10^{-3}$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [13]. Розраховані таким чином значення k порівнювали з експериментальною k_{oxid} для C_6H_{12} у системі А при 371 К і підбирали величину K_6 , яка приводить до збігу k із k_{oxid} .

У літературі наявні такі експериментальні значення k_{oxid} для C_6H_{12} у системі А при 371 К: $2,81 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [22]; $2,95 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [5, 10]; $3,00 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [5, 10, 23]. Їм відповідають наступні величини K_6 , розраховані у вищеописаний спосіб: 20 л/моль; 36 л/моль; 45 л/моль. Використовуючи середнє з наведених значень $k_{\text{oxid}} = 2,92 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ у системі А, отримуємо $K_6 = 32 \text{ л/моль}$, що добре збігається з результатом аналогічних розрахунків для системи Б: $K_6 = 33 \text{ л/моль}$. Отже, за даними з кінетики окисдації циклогексану в системах А та Б можна оцінити константу рівноваги 1-го ступеня активації PtCl_6^{2-} при 371 К: $K = 1/K_6 \approx 0,031 \text{ моль/л}$.

Точність цього результату залежить від надійності використаних даних по k_{oxid} , K_i , k_2 і k_3 , а також прийнятності припущень, що при 371 К: 1) величини K_i (рівняння (6)) у системах А, Б та В приблизно такі ж, як у середовищі $0,5 \text{ моль/л } \text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [21] (для системи В це прийнято у [5, 14]); 2) величини k_2 і k_3 у рівнянні (5) для систем А та Б приблизно такі ж, як для системи В (див. [13]); 3) утворенням гідросокомплексів платини у системах А, Б, В можна знехтувати. Ці припущення ґрунтуються на даних про незалежність швидкості активації циклогексану в системі А від добавок до 4 моль/л HClO_4 [10] та у системі В – від варіювання концентрації D_2SO_4 у межах $0 \div 5 \text{ моль/л}$ і заміни D_2SO_4 на DClO_4 [14], а також про відсутність кінетичного ізотопного ефекту середовища ($\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$) в активації алканів хлоридами платини(II) [24] при 371 К: як уже відзначено вище, здатність комплексів $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_i^{2-i}$ до реакції з алканами різна залежно від i , тому суттєва зміна співвідношення концентрацій цих комплексів або величин k_2 і k_3 мала б приводити до зміни спостережуваної швидкості активації алкану. Рівняння (10) є орієнтовним, але можлива похибка у визначенні K_5/K_6 мало впливає на результати: якщо прийняти $K_5/K_6 \approx 30$ (замість 44) тільки за даними [16], це збільшує розраховану величину K_6 на 3 %, якщо ж узагалі знехтувати рівновагою (7), знайдена K_6 зменшується на 5 %. Відзначимо, що аналогічні розрахунки з величинами $k_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ і $k_3 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, узятими з [14] (замість знайдених у [13] для тих же умов), ведуть до $K_6 \rightarrow \infty$.

На рисунку наведений графік Вант-Гоффа для константи рівноваги (2) за наявними у літературі та отриманими у цій роботі даними. Їх лінійна апроксимація методом найменших квадратів ($r = 0,95$, довірчий рівень 95 %):

$$\ln K_6 = -(7 \pm 1) + (3500 \pm 400)/T \quad (13)$$

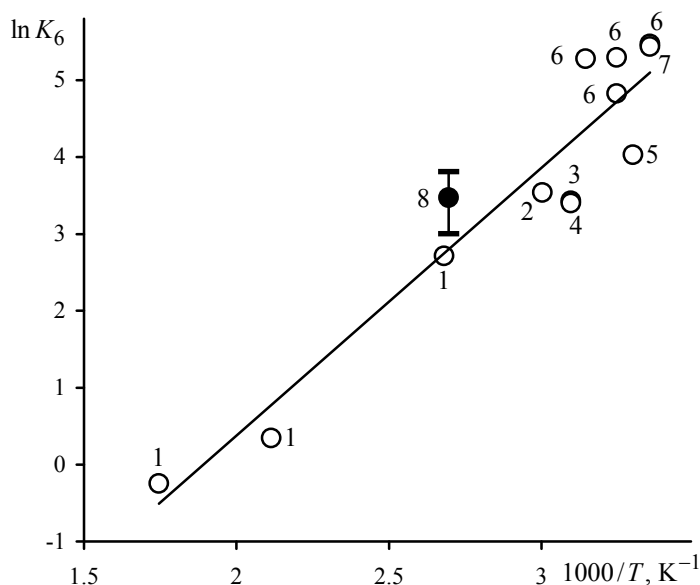


Рис. Температурна залежність константи рівноваги (2) у водних середовищах за літературними даними ([15] – точки 1, [26] – 2, [27] – 3, [28] – 4, [29] – 5, [16] – 6, [30] – 7) та результатами цієї роботи (точка 8); лінія – апроксимація (13).

дає $\Delta S^\circ = -55 \pm 9$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, $\Delta H^\circ = -29 \pm 3$ кДж·моль⁻¹ для рівноваги (2) у водних середовищах. Близька величина $\Delta H^\circ = -31$ кДж·моль⁻¹ знайдена при 298 ÷ 333 К у розчинах 3 моль/л H₂SO₄ [17], де показана лінійність залежності $\ln K_6$ від $1/T$. Відхилення експериментальних даних на рисунку від прямої (13) можуть бути наслідком різних умов вимірів (кислотність, склад розчинів, наближення до рівноваги та ін.), здатних вплинути на стан комплексів платини(IV) і не завжди контрольованих [25].

За рівнянням (13) знаходимо значення K_6 в умовах [10, 11, 22, 23] окисації алканів у системах А та Б і далі у вищеописаний спосіб – концентрації комплексів платини у цих системах, наведені в таблиці; при цьому враховуємо, що H₂PtCl₆ у водному розчині повністю дисоціює як двоосновна кислота [25].

Таблиця

Значення K_6^* (л/моль) і концентрації** (моль/л) металокомплексів у розчинах K₂PtCl₄ (0,05 моль/л) – H₂PtCl₆ – H₂O при температурах T

Система	[Pt ^{IV}] (сумарна)	T , К	K_6	[PtCl ⁺] · 10 ⁶	[PtCl ₂] · 10 ³	[PtCl ₃] · 10 ²	[PtCl ₄ ²⁻] · 10 ²	[PtCl ₄] · 10 ⁴	[PtCl ₅] · 10 ³	[PtCl ₆ ²⁻] · 10 ³	[PtCl ₃]/[PtCl ₂]
А	0,02	371	16	10	1,6	2,2	2,7	4,4	12	7,5	14
Б	0,018	371,4	16	11	1,7	2,2	2,6	4,0	11	6,4	13
Б	0,018	347,4	31	8,3	1,4	2,1	2,8	2,2	8,6	8,7	14

* Розрахунок за рівнянням (13).

** Розрахунок за рівняннями (6), (8)–(12); акваліганди у комплексах випущені.

Згідно з рівнянням (5), загальна швидкість v активації циклогексану в системах А, Б, В складається з двох доданків:

$$v = -d[C_6H_{12}]/dt = v_2 + v_3, \quad (14)$$

де $v_2 = k_2[PtCl_2][C_6H_{12}]$, $v_3 = k_3[PtCl_3^-][C_6H_{12}]$ – швидкості реакції алкану з відповідними комплексами платини(II), звідки:

$$\frac{v_2}{v} = \frac{1}{1 + \frac{k_3[PtCl_3^-]}{k_2[PtCl_2]}}; \quad \frac{v_3}{v} = \frac{1}{1 + \frac{k_2[PtCl_2]}{k_3[PtCl_3^-]}}. \quad (15)$$

Підставляючи у (15) величину $k_2/k_3 = 8,3$ при 371 К [13] і значення $[PtCl_3^-]/[PtCl_2]$ з таблиці, знаходимо відношення швидкостей $v_2/v = 0,38$ і $v_3/v = 0,62$ для систем А при 371 К та Б при 371,4 К. Якщо замість наведеної в таблиці величини $K_6 = 16$ л/моль використати значення 32 л/моль, знайдене (див. вище) з кінетичних даних, результат розрахунку v_2/v збільшується на 0,015. Варіювання K_6 у межах, визначених похибками апроксимації (13), приводить до зміни знайдених відношень швидкостей v_2/v і v_3/v у межах $\pm 0,04$. Можливі похибки розрахунку K_5/K_6 за рівнянням (10) мало впливають на результати: прийняття $K_5/K_6 \approx 30$ (замість 44) тільки за даними [16] або нехтування рівновагою (7) змінює знайдені величини v_2/v і v_3/v у системах А (при 371 К) та Б (при 371,4 К) лише у межах $\pm 0,003$.

Розрахунки складу системи Б свідчать, що при зниженні температури відношення концентрацій $[PtCl_3^-]/[PtCl_2]$ у ній зростає (таблиця). На жаль, експериментальні дані щодо температурної залежності відношення констант швидкості k_2/k_3 зараз відсутні. Результати квантово-хімічних розрахунків [6] для активації метану платиною(II) у водному розчині передбачають, що значення k_2/k_3 не збільшується при зниженні температури від 371 К до 347 К (є майже сталою величиною для дисоціативного механізму координації алкану і зменшується для асоціативного механізму). Якщо це так і для циклогексану, відносна швидкість його реакції з $PtCl_3^-$ (v_3/v) у системі Б при зниженні температури від 371 К до 347 К має зростати. Припускаючи, що рівняння (4) у цій системі правильне і при 347 К, а кінетичний ізотопний ефект активації C₆H₁₂/C₆D₁₂ для комплексу $PtCl_3^-$ не менший, ніж для більш активного $PtCl_2$, приходимо до висновку, що причиною зменшення спостережуваного [11] КІЕ в системі Б при зниженні

температури не повинна бути зміна складу цієї системи. Але останній висновок виходить за межі точності квантово-хімічних розрахунків, ґрунтується на гіпотетичних припущеннях і тому є попереднім.

Висновки. Виходячи з літературних даних про константи рівноваги аквації хлоридних комплексів платини(II), константи швидкості взаємодії комплексів $\text{PtCl}_2(\text{D}_2\text{O})_2$ і $\text{PtCl}_3(\text{D}_2\text{O})^-$ з циклогексаном та кінетику оксидації останнього у розчині K_2PtCl_4 (0,05 моль/л) – H_2PtCl_6 (0,02 моль/л) – H_2O оцінена константа рівноваги аквації гексахлороплатинат(IV)-іона у цьому розчині при 371 К:

$$K = [\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-][\text{Cl}^-]/[\text{PtCl}_6^{2-}] \approx 0,031 \text{ моль/л.}$$

За отриманими результатами та літературними даними для температур $T = 298 \div 573$ К знайдена залежність: $\ln K = (7 \pm 1) - (3500 \pm 400)/T$.

З використанням отриманих результатів та літературних даних розраховані концентрації комплексів платини, присутніх у розчинах K_2PtCl_4 (0,05 моль/л) – H_2PtCl_6 (0,02 моль/л) – H_2O (при 371 К) та K_2PtCl_4 (0,05 моль/л) – H_2PtCl_6 (0,018 моль/л) – H_2O (при 371,4 К та 347,4 К). Знайдено, що у цих розчинах при 371 К активація циклогексану перебігає на ~ 62 % за рахунок реакції алкану з комплексом $\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$ і на ~ 38 % – з $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. При зниженні температури відношення концентрацій цих комплексів зростає.

РЕЗЮМЕ

Исходя из литературных данных найдена температурная зависимость константы равновесия K (моль/л) аквации гексахлороплатинат(IV)-иона: $\ln K = (7 \pm 1) - (3500 \pm 400)/T$ при $T = 298 \div 573$ К. Результаты использованы для расчета концентраций металлокомплексов в водных растворах тетрахлороплатината(II) калия (0,05 моль/л) и платинохлористоводородной кислоты (0,018 или 0,02 моль/л). Найдено, что в этих растворах при 371 К активация циклогексана протекает на ~ 62 % за счет реакции алкана с трихлороакваплатинатом(II) и на ~ 38 % – с дихлородиакваплатиной(II).

Ключевые слова: платина(IV), платина(II), хлоридные комплексы, аквация, активация, циклогексан.

SUMMARY

On the basis of literature data the temperature dependence of the equilibrium constant K (M) of hexachloroplatinate(IV) ion aquation is established: $\ln K = (7 \pm 1) - (3500 \pm 400)/T$ at $T = 298 \div 573$ K. The results are used for calculation of metal complexes concentrations in potassium tetrachloroplatinate(II) (0,05 M) and chloroplatinic acid (0,018 or 0,02 M) aqueous solutions. It is found that in these solutions at 371 K cyclohexane activation occurs at ~ 62 % due to the alkane reaction with trichloroquauplatinate(II) and at ~ 38 % – with dichlorodiaquaplatinum(II).

Keywords: platinum(IV), platinum(II), chloride complexes, aquation, activation, cyclohexane.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Crabtree R. H. Introduction to selective functionalization of C–H bonds / R. H. Crabtree // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110, No 2. – P. 575.
- Methane-to-methanol conversion / B. G. Hashiguchi, C. H. Hövelmann, S. M. Bischof [et al.] // Energy production and storage: inorganic chemical strategies for a warming world. – Chichester : John Wiley & Sons, 2010. – P. 101-141.
- Реакции алканов в растворах хлоридных комплексов платины / Н. Ф. Гольдшлегер, В. В. Еськова, А. Е. Шиллов, А. А. Штейнман // Журн. физ. химии. – 1972. – Т. 46, № 5. – С. 1353-1354.
- Shilov A. E. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes / A. E. Shilov, G. B. Shul'pin. – Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publishers, 2000. – 548 p.
- 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.
- 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, No 21. – P. 4486-4497.
- Vedernikov A. N. Recent advances in the platinum-mediated CH bond functionalization / A. N. Vedernikov // Curr. Org. Chem. – 2007. – Vol. 11, No 16. – P. 1401-1416.
- Balcells D. C–H bond activation in transition metal species from a computational perspective / D. Balcells, E. Clot, O. Eisenstein // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110, No 2. – P. 749-823.
- Reactions of C–H bonds in water / C. I. Herrerias, X. Yao, Z. Li, C.-J. Li // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107, No 6. – P. 2546-2562.
- 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.
- Попов В. Г. Аномалія температурної залежності кінетичного ізотопного ефекту в активації алканів платиною(II) / В. Г. Попов, Є. С. Рудаков, В. П. Третьяков // XII конф. «Львівські хімічні читання – 2009» : зб. наук. праць,

- Львів, 1-4 черв. 2009 р. / М-во освіти і науки України, Львів. нац. університет ім. І. Франка. – Львів : Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2009. – С. Ф55.
12. Labinger J. A. Selective hydroxylation of hydrocarbons by platinum salts in aqueous media / J. A. Labinger, A. M. Herring, J. E. Bercaw // *Adv. Chem. Ser.* – 1992. – Vol. 230. – P. 221-232.
 13. Попов В. Г. Активность комплексов $PtCl_2$ и $PtCl_3^-$ как катализаторов окисления и H/D-обмена циклогексана в водном растворе / В. Г. Попов, Т. Б. Полищук // *Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки.* – 2010. – № 1. – С. 204-207.
 14. Mechanism of competitive oxidation and H–D exchange of cyclohexane in the $Pt^{II} - Pt^{IV} - Cl^- - D_2O - D_2SO_4$ system / V. P. Tretyakov, E. S. Rudakov, S. A. Mitchenko [et al.] // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1981. – Vol. 17, No 3 - 4. – P. 197-201.
 15. Gammons C. H. Experimental investigations of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: IV. The stoichiometry of Pt(IV) and Pd(II) chloride complexes at 100 to 300°C / C. H. Gammons // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1995. – Vol. 59, No 9. – P. 1655-1667.
 16. Николаева Н. М. Гидролиз хлороплатината калия / Н. М. Николаева, Б. В. Птицын, Е. Д. Пастухова // *Журн. неорг. химии.* – 1965. – Т. 10, № 5. – С. 1058-1061.
 17. Кравцов В. И. Применение хлорного электрода для определения устойчивости хлоридных комплексов четырехвалентной платины / В. И. Кравцов, Л. Я. Смирнова, Н. А. Запускалова // *Вестник Ленинградского университета.* – 1972. – Вып. 4, № 22. – С. 115-119.
 18. Третьяков В. П. О механизме действия хлоридных комплексов Pt(II) и Pt(IV) в реакциях с алканами в водных растворах / В. П. Третьяков, Л. Н. Арзамаскова // *Кинетика и катализ.* – 1976. – Т. 17, № 1. – С. 119-122.
 19. Weinberg D. R. Competitive oxidation and protonation of aqueous monomethylplatinum(II) complexes: a comparison of oxidants / D. R. Weinberg, J. A. Labinger, J. E. Bercaw // *Organometallics.* – 2007. – Vol. 26, No 1. – P. 167-172.
 20. Буслаева Т. М. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий / Т. М. Буслаева, С. А. Симанова // *Коорд. химия.* – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 165-176.
 21. 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, No 5. – P. 1527-1540.
 22. Конкуренция реакций окисления и дейтериеводородного обмена при взаимодействии алканов с хлоридами $Pt^{II} - Pt^{IV}$ в среде $D_2O - CF_3COOD$ / В. П. Третьяков, Е. С. Рудаков, А. В. Богданов [и др.] // *Докл. АН СССР.* – 1979. – Т. 249, № 4. – С. 878-881.
 23. Кинетика окисления насыщенных углеводородов в водных растворах хлоридов Pt^{II} и Pt^{IV} . Селективность, пространственные препятствия, возможность S_E2 -механизма / В. П. Третьяков, Е. С. Рудаков, А. А. Галенин, Р. И. Рудакова // *Докл. АН СССР.* – 1975. – Т. 225, № 3. – С. 583-586.
 24. 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.
 25. Генезис предшественника активного компонента в процессе синтеза катализатора Pt / Al_2O_3 I. Трансформация комплекса $PtCl_6^{2-}$ при взаимодействии раствора платинохлористоводородной кислоты с поверхностью $\gamma-Al_2O_3$ / О. Б. Бельская, Р. Х. Карымова, Д. И. Кочубей, В. К. Дуплякин // *Кинетика и катализ.* – 2008. – Т. 49, № 5. – С. 754-763.
 26. Ginstrup O. Emf measurements on the system platinum(IV)/platinum(II) in a chloride ion medium at 60°C / O. Ginstrup, I. Leden // *Acta Chem. Scand.* – 1968. – Vol. 22, No 4. – P. 1163-1170.
 27. Davidson C. M. Complexes formed between the platinum metals and halide ions. Part 3. – Hydrolysis of haloplatinate – potentiometric and spectrophotometric studies / C. M. Davidson, R. F. Jameson // *Trans. Faraday Soc.* – 1965. – Vol. 61, No 11. – P. 2462-2467.
 28. Elding L. I. Kinetics and mechanism for chloride anation of some platinum(IV) aqua complexes in the presence of platinum(II) / L. I. Elding, L. Gustafson // *Inorg. Chim. Acta.* – 1976. – Vol. 19. – P. 31-38.
 29. Kramer J. ^{195}Pt NMR study of the speciation and preferential extraction of Pt(IV)-mixed halide complexes by diethylene-triamine-modified silica-based anion exchangers / J. Kramer, K. R. Koch // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45, No 19. – P. 7843-7855.
 30. Кравцов В. И. Потенциометрическое определение ступенчатых констант устойчивости комплексов $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$ в растворах серной кислоты / В. И. Кравцов, Л. Я. Смирнова // *Электрохимия.* – 1970. – Т. 6, № 12. – С. 1813-1817.

Поступила в редакцию 28.02.2011 г.

СИНТЕЗ ЦИРКОНАТА БАРИЯ ИЗ ОКСАЛАТНОГО ПРЕКУРСОРА

В. В. Приседский, В. М. Погибко *

Донецкий национальный технический университет, г. Донецк

*НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, г. Донецк

Методами ДТА, ТГ, РФА, ИК-спектроскопии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (РФС) изучена последовательность реакций термического разложения оксалатного прекурсора $BaZrO_3$ – гидрата триоксалато-цирконата бария $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$. Прекурсор разлагается по нескольким параллельным ветвям, что приводит к его фазовой сегрегации и протеканию процесса синтеза перовскитовой фазы $BaZrO_3$ в широком интервале температур, включающем области ускоренного синтеза в низко- и высокотемпературной частях.

Ключевые слова: цирконат бария, структура перовскита, оксалатный прекурсор, термолиз, синтез.

Введение. Карбацидосоединения *d*-элементов интенсивно изучаются в связи со значительным многообразием их структурной организации и свойств. Такие карбоксилато-лиганды как оксалат-анион проявляют полидентатность и различные способы координации металлов, создавая возможности синтеза материалов с широким диапазоном свойств [1, 2].

Значительный интерес представляет использование смешанных оксалатных комплексов в качестве прекурсоров для синтеза сложных оксидов со структурой перовскита [3 – 5]. Оксалатный метод позволяет получать нанокристаллические порошки перовскитовых оксидов [6,7].

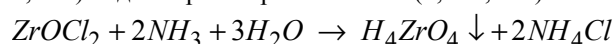
Наибольшее внимание в литературе уделено синтезу и термическому разложению оксалатного прекурсора $BaTiO_3$ – титанилоксалата бария $Ba[TiO(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$. Предложенные схемы превращений при термолизе оксалатных прекурсоров, предполагающие сохранение заданного соотношения металлов на атомном уровне, не могут объяснить многие особенности синтеза перовскитовых фаз [7]. Так, ряд авторов предполагают, что образуются промежуточные соединения $Ba[TiO(CO)_2]$, $BaTiO_5$, $Ba[TiO_3(CO)]$, $Ba_2Ti_2O_5(CO_3)$ и др. [8, 9], существование которых экспериментально не доказано, а структуру в ряде случаев трудно объяснить.

В этой ситуации природа таких рентгеноаморфных фаз как «оксикарбонат» $Ba_2Ti_2O_5(CO_3)$ стала объектом многих гипотетических интерпретаций. Детальные исследования методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) высокого разрешения и спектроскопии энергетических потерь выявили в промежуточных продуктах разложения сегрегацию на фазы, богатые титаном и барием [10].

Значительно меньшее внимание в литературе уделено исследованию термического разложения оксалатных прекурсоров цирконата бария, привлекающего внимание как компонент твердых растворов $BaTiO_3$ – $BaZrO_3$, перспективных как релаксаторные материалы, не содержащие свинец [1, 2, 11]. Сообщается о стадийной дегидратации оксалатоцирконатов бария, но дается лишь суммарная недетализированная схема синтеза цирконата бария [1, 2].

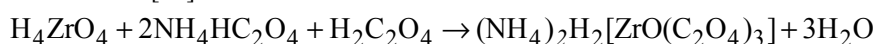
Цель работы – изучение механизма термического разложения оксалатного прекурсора цирконата бария методами гравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического (ДТА) анализов, рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС).

Экспериментальная часть. На первой стадии синтеза осаждали гидроксид циркония из раствора оксихлорида циркония (1–1,5 М) водным раствором аммиака (4,4–4,5 М):

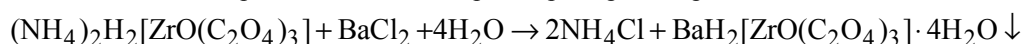


Полученный влажный осадок (80–85 % H_2O) отмывали от электролита дистиллированной водой в слое на воронке Бюхнера под вакуумом до отсутствия ионов Cl^- по пробе с $AgNO_3$.

Гидроксид циркония полностью растворяется в щавелевокислых растворах лишь при образовании трехлигандного комплекса [12]:



Величину *pH* поддерживали на уровне 3,5–4,5 с помощью раствора аммиака. В отфильтрованный раствор оксалатного комплекса – дигидротриоксалатоортоцирконата аммония – приливали при температуре 80 °С и интенсивном перемешивании 1,5 М раствор хлорида бария:



Полученный после фильтрации осадок отмывали на вакуумном фильтре дистиллированной водой до отсутствия хлорид-ионов (проба с AgNO_3) и сушили в вакууме при 100°C и $\Delta P = 0,7 \cdot 10^5$ Па. Измерение потери массы образца в реакции полной термодеструкции:



позволило заключить, что синтезированный прекурсор в результате частичной дегидратации после вакуумной сушки имеет состав $\text{Ba}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3,36\text{H}_2\text{O}$ – гидрат триоксалатометацирконата бария (ТОЦ).

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном $\text{Cu K}\alpha$ излучении. ИК-спектры снимали на спектрометре Brucker Tenzor № 27. Термический анализ (ДТА и ТГ) проводили на дериватографе Paulic-Paulic-Erdei. Рентгенфлуоресцентные спектры снимали на приборе СПРУТ-В, в качестве эталона использовали порошок циркония чистотой 99,99 % и ZrO_2 реактивной квалификации ОСЧ 5-3.

Результаты и их обсуждение. Результаты дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) анализов оксалатного прекурсора BaZrO_3 (ТОЦ) при двух скоростях нагрева показаны на рис. 1. Отчетливые перегибы на кривых ТГ (обозначенные буквами А-Ж), позволяют разделить процесс термического разложения ТОЦ на шесть стадий. Стадии АБ, БВ, а также начальная часть стадии ВГ сопровождаются эндотермическими эффектами, а при 625 и 885°C наблюдаются экзотермические эффекты.

Обращает на себя внимание заметное внешнее различие более низкотемпературной (АГ, 100 – 450°C) и высокотемпературной (ГЖ, 450 – 1100°C) частей процесса. Если низкотемпературная часть отличается большими скоростями потери массы и эндотермическими эффектами, свидетельствующими о доминировании процессов разрыва химических связей, характерных для реакций термического разложения, то вторая, высокотемпературная часть протекает замедленно, растягивается на значительные интервалы температур, чем напоминает скорее диффузионно контролируемые твердофазные реакции синтеза.

На рис. 2 ИК-спектры $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3,36\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его термического разложения сопоставлены для их более наглядной интерпретации со спектрами специально синтезированных ZrOC_2O_4 , $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$, $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3]$: 1 – ZrOC_2O_4 , 2 – $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$, 3 – $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3]$, 4 – прекурсора $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3,36\text{H}_2\text{O}$; продукты термолита $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ при температуре: 5 – 430°C ; 6 – 620°C .

При 430°C (в конце низкотемпературной части процесса) в продукте термолита исчезают полосы поглощения оксалат-ионов при 1650 , 1310 и 990 см^{-1} и видны неперекрывающиеся полосы карбонат-ионов при 1750 и 1080 см^{-1} . При 1450 см^{-1} видна сильная полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию $\text{Zr}-\text{O}$ в октаэдре ZrO_6 .

Подобный характер ИК-спектра не изменяется при дальнейшем повышении температуры до 620°C (рис. 2). Таким образом, уже по окончании этапа АГ процесса термолита в образце не остается оксалат-ионов, появляется цирконатная перовскитовая фаза и остаются карбонат-ионы.

Этот вывод подтверждается и результатами рентгеновских исследований (рис. 3): рентгеновские дифрактограммы продуктов термолита $\text{Ba}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ при температуре, $^\circ\text{C}$: 1 – 430 ; 2 – 620 ; 3 – 750 ; 4 – 1100 . Пики перовскита указаны индексами Миллера, А – пики BaCO_3 , В – пики ZrO_2 . При 430°C

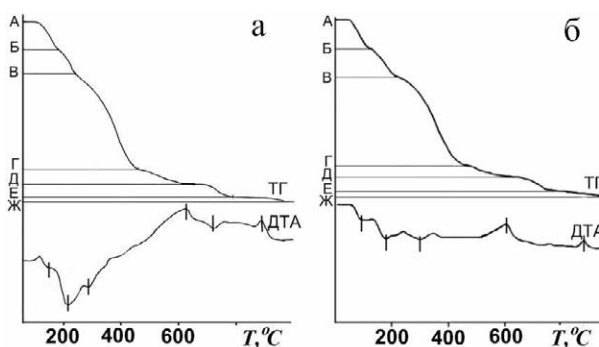


Рис. 1. ДТА и ТГ прекурсора-гидрата триоксалатометацирконата бария. Скорость нагрева: а – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$; б – $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

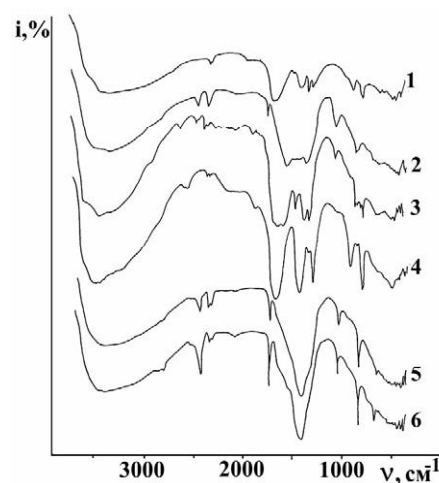


Рис. 2. ИК-спектры.

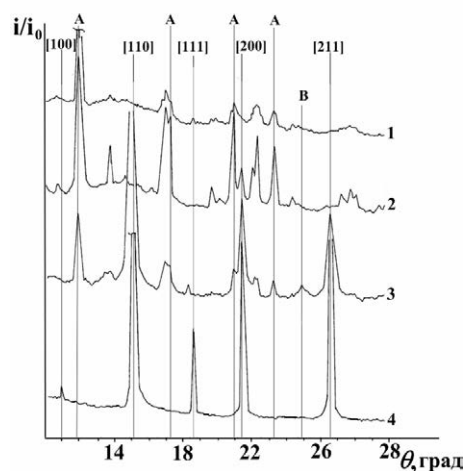


Рис. 3

отмечены дифракционные пики $\alpha - BaCO_3$, при 620 °C они усиливаются и появляются слабые отражения от перовскитовой фазы, при 750 °C пики перовскита доминируют на дифрактограмме, но остаются достаточно сильные пики $\alpha - BaCO_3$ и замечены дифракционные отражения от $\alpha - ZrO_2$. Однофазный перовскит $BaZrO_3$ фиксируется на дифрактограмме при 1100 °C.

В табл. 1 и 2 представлены результаты количественных расчетов составов продуктов термического разложения ТОЦ по данным термогравиметрии (рис. 1) с учетом результатов РФА и ИК-спектроскопии.

Таблица 1
Составы промежуточных продуктов термолитиза $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$ при скорости нагрева 10 °C/мин

Точка на ТГ	$T, ^\circ C$	$m, \text{мг}$	M_{np}	Состав
А	20	204	553,1	$Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$
Б	152	188,6	511,4	$Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 1,044H_2O$
В	216	174,7	473,5	$0,32 Ba[Zr(C_2O_4)_3] + 0,68 Ba[Zr(C_2O_4)_2CO_3]$
Г	455	120,2	325,8	$\alpha - BaCO_3 + 0,762 ZrO_2(am.) + 0,119 Zr_2O_3CO_3$
Д	654	113,1	306,9	$0,371 BaZrO_3 + 0,629 \alpha - BaCO_3 +$ $+0,391 \alpha - ZrO_2 + 0,0595 Zr_4O_7CO_3$
Е	860	105,3	286,1	$0,741 BaZrO_3 + 0,259 \beta - BaCO_3 + 0,259 \beta - ZrO_2$
Ж	1055	102,0	276,6	$BaZrO_3$

Таблица 2
Составы промежуточных продуктов термолитиза $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$ при скорости нагрева 5 °C/мин

Точка на ТГ	$T, ^\circ C$	$m, \text{мг}$	M_{np}	Состав
А	20	196	553,1	$Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$
Б	145	181,3	511,5	$Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 1,048H_2O$
В	212	164,8	465,0	$0,014 Ba[Zr(C_2O_4)_3] + 0,986 Ba[Zr(C_2O_4)_2CO_3]$
Г	450	118,1	326,7	$\alpha - BaCO_3 + 0,721 ZrO_2(am.) + 0,1395 Zr_2O_3CO_3$
Д	635	112,5	311,0	$0,286 BaZrO_3 + 0,714 \alpha - BaCO_3 +$ $+0,435 \alpha - ZrO_2 + 0,06975 Zr_4O_7CO_3$
Е	845	102,3	288,7	$0,709 BaZrO_3 + 0,291 \beta - BaCO_3 + 0,291 \beta - ZrO_2$
Ж	1040	100,0	276,6	$BaZrO_3$

Для удобства определения составов продуктов рассчитывали приведенную массу M_{np} – массу образца прекурсора или продуктов его разложения, соответствующую одному молю конечного продукта синтеза – цирконата бария:

$$M_{np} = m \frac{M_{np,k}}{m_k}$$

где m и m_k – текущее и конечное значение массы образца, г; $M_{np,k} = M(BaZrO_3) = 276,55$ г/моль.

Приведенная масса образца равна молярной массе однофазного продукта разложения (в расчете на один моль Ba и Zr), а для смеси веществ легко определяется по правилу аддитивности молярных масс:

$$M_{np} = \sum_{i=1}^n M_i x_i$$

где x_i – молярная доля i -го компонента смеси (по отношению к одному молю $BaZrO_3$). Сопоставление величины M_{np} с молярными массами предполагаемых продуктов разложения позволяет наглядно анализировать возможные механизмы термического распада прекурсора [7].

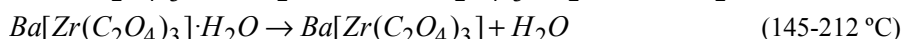
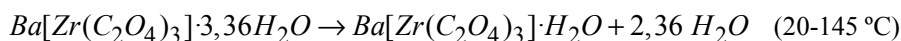
При количественном анализе данных термогравиметрии учитывали, что при термодеструкции оксалатных прекурсоров в твердой фазе образуются оксалаты, карбонаты, их оксипроизводные и оксиды, а в газовой фазе – вода, моно- и диоксид углерода [6 – 9,13]. Поэтому при анализе в продуктах термодеструкции искали соединения, представленные в табл. 3.

Таблица 3

Возможные промежуточные продукты
термического распада $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$

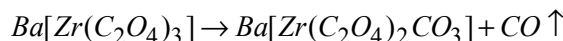
Соединение	Молярная масса, г/моль
$Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$	510,62
$Ba[Zr(C_2O_4)_3]$	492,61
$Ba[Zr(C_2O_4)_2CO_3]$	464,60
$Ba[ZrO(C_2O_4)_2]$	410,59
$Ba[ZrO(C_2O_4)CO_3]$	392,58
$BaC_2O_4 + \frac{1}{2}Zr_2O_3CO_3$	370,58
$Ba[ZrO(CO_3)_2]$ или $(BaCO_3 + ZrOCO_3)$	364,57
$Ba[ZrO_2C_2O_4]$ или $(BaO + ZrOC_2O_4)$	348,58
$BaCO_3 + \frac{1}{2}Zr_2O_3CO_3$	342,57
$BaCO_3 + \frac{1}{4}Zr_4O_7CO_3$	331,57
$Ba[ZrO_2CO_3]$ или $BaCO_3 + ZrO_2$	320,56
$BaZrO_3$	276,55

Из результатов термогравиметрии видно, что удаление воды из образца протекает в две стадии, АБ и БВ:

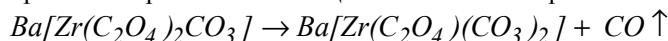


Этот вывод соответствует результатам структурных исследований [1,2], согласно которым молекулы воды в триоксалатоцирконатах ЦЗЭ по-разному координируются между и внутри слоев, образованных полиэдрами ZrO_8 и MeO_8 .

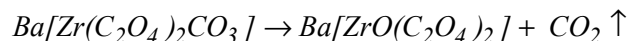
На стадии БВ одновременно происходит также разложение одной из трех оксалато-групп:



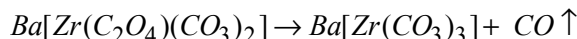
Стадия ВГ (212-450 °C) охватывает большую часть потери массы прекурсора (ТОЦ) в результате удаления или превращения групп лигандов. Как оксалат-ионы, так и образующиеся при их распаде карбонат-ионы координированы через атомы кислорода, образуя однотипные атомные цепочки $Zr-O-C-$. Поэтому вероятности распада координированных ионов $C_2O_4^{2-}$ и CO_3^{2-} сопоставимы, что создает условия для протекания разложения ТОЦ по нескольким параллельным реакциям.



или



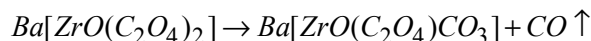
Термическое разложение $Ba[ZrC_2O_4(CO_3)_2]$ происходит по двум параллельным реакциям:



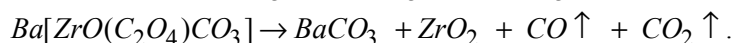
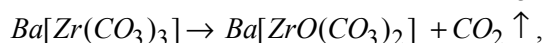
или



Такой же продукт дает разложение промежуточного $Ba[ZrO(C_2O_4)_2]$:



Дальнейший распад приводит к образованию $BaCO_3$, $ZrOCO_3$ и ZrO_2 . Представленная ниже схема превращений экспериментально подтверждена нами гравиметрическим изучением термолиза специально синтезированных промежуточных продуктов $Ba[ZrO(C_2O_4)CO_3]$ и $Ba[ZrO(CO_3)_2]$.

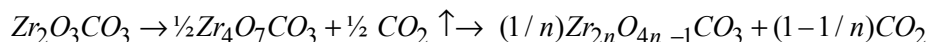


Именно на этой стадии происходит сегрегация на барий и цирконий содержащие фазы. С химической точки зрения принципиальное отличие состоит в том, что теперь CO_3^{2-} – единственный источник летучих продуктов в дальнейшем разложении – находится не в ковалентно координированном состоянии, а входит в ионную кристаллическую решетку. Именно с этим связано резкое замедление дальнейшего протекания процесса термического распада.

В точке Г кривой ТГ весь барий по данным гравиметрии, рентгенографии и ИКС находится в виде карбоната, а цирконий более чем на 70 % находится в виде ZrO_2 . Раствор после выщелачивания образца имеет $pH = 7,5$. Значение pH указывает на то, что в продукте распада отсутствует свободный оксид бария. Приведенная масса продукта разложения ТОЦ в точке Г составляет $M_{np} = 325,8$ г/моль. Это значение находится между приведенными массами $(BaCO_3 + ZrO_2)$ и $(BaCO_3 + \frac{1}{2}Zr_2O_3CO_3)$, что свидетельствует о возможности потери CO_2 за счет дальнейшего разложения оксикарбонатов:



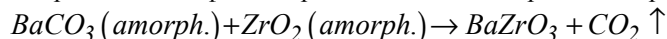
и далее:



Существование подобных оксикарбонатов циркония, которые аналогичны оксикарбонатам титана, найденным в продуктах термолиза титанилоксалата $TiOC_2O_4$ [7], установлено экспериментально [13].

Низкая интенсивность линий ромбического $\alpha - BaCO_3$ и отсутствие линий ZrO_2 на рентгенограммах продуктов распада при 430 °С (рис.3) указывает на то, что на этой стадии эти вещества находятся преимущественно в рентгеноаморфном состоянии. Не исключено и частичное образование аморфной перовскитовой фазы. Термический распад комплексного соединения прекурсора сменяется реакцией синтеза перовскитовой фазы.

На второй, растянутой по температуре части (ГЖ) процесса термолиза ТОЦ выделяются две волны более быстрой потери массы (рис.1). На стадии ГД, при сравнительно низких температурах происходит быстрое образование перовскитовой фазы – кристаллического цирконата бария:



Значительная скорость реакции объясняется малым размером частиц. Выход $BaZrO_3$ при 650 °С составляет 27 и 39 % при разных скоростях нагрева, причем больший выход наблюдается при более высокой скорости нагрева. Повышение температуры еще на ~200 °С (на стадии ДЕ) приводит к увеличению выхода $BaZrO_3$ 70–74 %, т.е. примерно на столько же, как и в предыдущем 200-градусном интервале. Однако и на этой стадии, в области 700–750 °С наблюдается заметное ускорение термолиза (рис.1).

РФА (рис.3) показывает, что до 750 °С происходят фазовые переходы: $\alpha - BaCO_3 \rightarrow \beta - BaCO_3$ (ромбический $\rightarrow$ гексагональный) и $\alpha - ZrO_2 \rightarrow \beta - ZrO_2$ (псевдокубический $\rightarrow$ тетрагональный). Повышение подвижности компонентов кристаллической решетки вблизи температуры фазовых переходов приводит к увеличению скорости диффузионного переноса, что объясняет ускорение реакции синтеза перовскита при 700–750 °С.

Наблюдаемые температуры фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta$ в $BaCO_3$ и особенно в ZrO_2 значительно ниже справочных величин для крупно кристаллических образцов (1172 °С для ZrO_2 [14]). Снижение температуры перехода вызывается мелко кристаллическим (или аморфным) состоянием вещества. Согласно [15] размер частиц с пониженной температурой перехода можно оценить по уравнению:

$$d = \frac{3\pi}{4(1 - T_d/T_\infty)k_\infty}$$

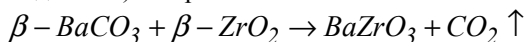
где T_d и T_∞ – температуры фазового перехода для кристалла размером d и для бесконечного кристалла соответственно, k_∞ – волновое число собственных колебаний атомной цепочки $-Zr-O-Zr-O-$ для бесконечного кристалла:

$$k_\infty = \left(6\pi^2 N_A / V_M \right)^{1/3}$$

где V_M – молярный объем кристалла. Оценка размеров частиц в продукте термолиза ТОЦ при 750 °С лежит в нанодиапазоне: 5 нм ($BaCO_3$) и 2,5 нм (ZrO_2).

На стадии ДЕ (650–860°С) в продукте термолиза остаются, кроме конечного продукта синтеза $BaZrO_3$, только $BaCO_3$ и ZrO_2 . Рост зерен $BaCO_3$ и ZrO_2 при дальнейшем повышении температу-

ры приводит к снижению их химической активности, увеличению диффузионных путей через слой продукта реакции [16] и снижает скорость твердофазного синтеза перовскитовой фазы. В результате полный синтез цирконата бария (стадия ЕЖ) завершается выше 1000 °С:



Общая схема термического разложения оксалатного прекурсора и синтеза цирконата бария представлена на рис. 4.

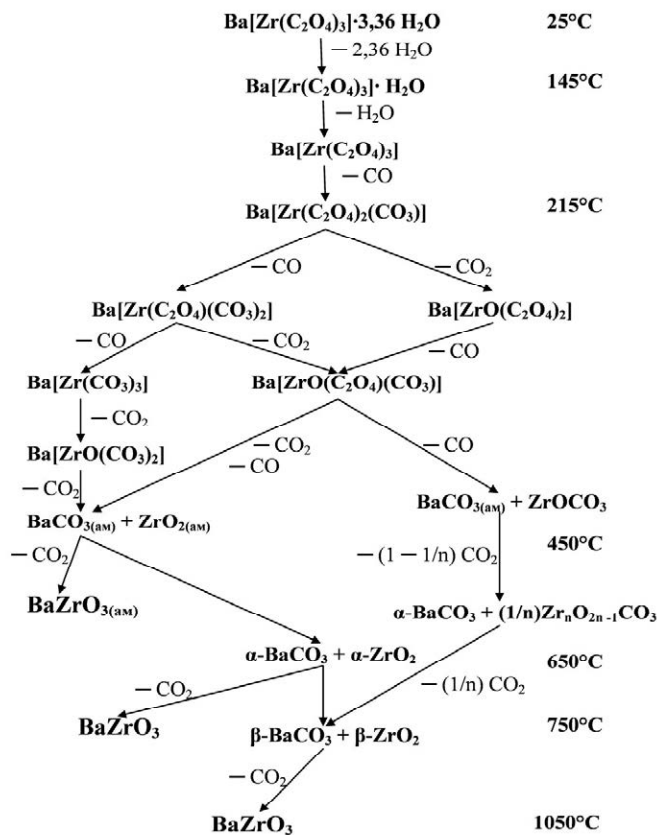


Рис. 4. Схема термического распада прекурсора $\text{Ba}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3,36\text{H}_2\text{O}$ и синтеза BaZrO_3 .

Выводы. Таким образом, термическое разложение оксалатного прекурсора цирконата бария – гидрата триоксалатоцирконата бария – протекает в политермическом режиме по нескольким параллельным путям и приводит к фазовой сегрегации прекурсора. Синтез перовскитовой фазы начинается при значительно более низких температурах, чем при традиционной керамической технологии, однако завершение синтеза может затягиваться до значительно более высоких температур. Полное использование преимуществ оксалатного синтеза связано с поиском возможности существенного увеличения выхода целевого продукта – перовскитовой фазы по низкотемпературной ветви.

РЕЗЮМЕ

Методами ДТА, ТГ, РФА, ІЧ-спектроскопії та рентгенівської флуоресцентної спектроскопії (РФС) досліджено послідовність реакцій термічного розкладання оксалатного прекурсору BaZrO_3 – гідрату триоксалатоцирконату барію $\text{Ba}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3,36\text{H}_2\text{O}$. Прекурсор розкладається за декількома паралельними гілками, що призводить до його фазової сегрегації та перебігу процесу синтезу перовскітової фази BaZrO_3 у широкому інтервалі температур, який включає області прискореного синтезу у низько- та високотемпературній частинах.

Ключові слова: цирконат барію, структура перовскіту, оксалатний прекурсор, термоліз, синтез.

SUMMARY

By means of differential thermal analysis, thermogravimetry, X-ray diffraction, X-ray fluorescent and IR spectroscopies the mechanism of thermal decomposition of BaZrO_3 oxalate precursor, barium trioxalatoorthozirconate hydrate $\text{Ba}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3,36\text{H}_2\text{O}$ has been studied. Precursor decomposes via several parallel mechanisms resulting in barium and zirconium phase separation and partitioning of the process of the perovskite phase BaZrO_3 synthesis into low and high temperature parts.

Key words: barium zirconate, perovskite structure, oxalate precursor, thermolysis, synthesis.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Gavilan E. A new series of mixed oxalates $MM'(C_2O_4)_3(H_2O)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Cd, Hg, Pb; M' = Zr, Hf$) based on eight-fold coordinated metals: Synthesis, crystal structure from single-crystal and powder diffraction data and thermal behaviour. / E. Gavilan, N. Audebrand, E. Jeanneau // Solid State Sci. – 2007. – No 9. – P. 985.
2. New alkaline earth-zirconium oxalates $M_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$. / B. Chapelet-Arab, G. Novogrocki, F. Abraham, S. Grandjean // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol. 177. – P. 4269-4281.
3. Clabaugh W. S. Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity / W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard, R. Gilchrist // J. Res. Natl. Bur. Std. – 1956. – Vol 56, No 5. – P. 289-291.
4. Термическое разложение некоторых оксалатов / Н. В. Юнусова, В. П. Осачев, А. И. Шейнкман, Г. В. Клещев // Ж. неорган. химии. – 1973. – Т. 28, № 8. – С. 2096-2099.
5. Thermal decomposition process of barium titanyl oxalate tetrahydrate. / J. Xu, S. Tsutai, S. Hayashi, Z. Nakagawa // J. Ceram. Soc. Japan. – 1999. – Vol. 107, No 1241. – P. 27-30.
6. Рагуля А. В. Синтез и спекание нано-кристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. I. Управление дисперсностью титаната бария в процессе его синтеза из титанил-оксалата бария. / А. В. Рагуля, О. О. Василькив, В. В. Скороход // Порошк. металлургия. – 1997. – № 3/4. – С. 59-65.
7. Погибко В. М. Исследование механизмов термического распада оксалатного прекурсора титаната бария / В. М. Погибко, В. В. Приседский, И. Л. Сидак // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 1. – С. 110-115.
8. Gallagher P. K. Thermal decomposition of some substituted barium titanyl oxalates and its effect on the semi-conductional properties of the dropped materials / P. K. Gallagher, F. Schrey // J. Amer. Ceram. Soc. – 1963. – Vol. 46, No 12. – P. 567-573.
9. Simplified chemical route for the synthesis of barium titanyl oxalate (BTO) / H. S. Potdar, S. B. Deshpande, A. S. Deshpande, et al. // Intern. J. Inorgan. Materials. – 2001. – No 3. – P. 613-623.
10. Barium titanate via thermal decomposition of Ba , Ti -precursor complexes: The nature of the intermediate phases / V. Ischenko, E. Pippel, R. Köferstein, et al. // Solid State Sciences. – 2007. – Vol. 9. – P. 21-26.
11. Dash M. S. Study on phase formation and sintering kinetics of $BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O_3$ powder synthesized through modified chemical route / M. S. Dash, J. Bera, S. Ghosh // Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 430. – P. 212-217.
12. Лимарь Т. Ф. Об условиях образования цирконилоксалата аммония в водных растворах. / Т. Ф. Лимарь, Е. М. Азарова // Ж. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, № 2. – С. 398-402.
13. Блюменталь У. Б. Химия циркония / У. Б. Блюменталь – М.: Иностранная литература. – 1962. – 342 с.
14. Химическая энциклопедия / Под ред. Н. С. Зефиоров – М.: Большая Рос. энциклопедия. – Т. 5. – 387 с.
15. Петров Ю. И. Физика малых частиц / Ю. И. Петров – М.: Наука. – 1982. – 369 с.
16. Гусакова Л. Г. Механизм развития реакционной зоны при твердофазном синтезе необатов свинца / Л. Г. Гусакова, В. В. Приседский, В. В. Климов // Ж. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 9. – С. 2335.

Поступила в редакцию 04.04.2011 г.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ РЕАКЦІЇ АРАЛКІЛЬНИХ ГІДРОПЕРОКСИДІВ З БРОМІДОМ ТЕТРАЕТИЛАМОНІЮ. МОЛЕКУЛЯРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

О. В. Ракша, О. М. Пастернак, М. А. Туровський, Н. О. Голубицька*, О. В. Остапенко

*Національний медичний університет ім. О. О. Богомольця, м. Київ

Методами молекулярного моделювання досліджено асоціативну взаємодію гідропероксидів аралкільного ряду з бромідом тетраетиламонію (Et_4NBr). Запропоновано структуру реакційного комплексу гідропероксид – каталізатор, що включає молекулу гідропероксиду, бромід-аніон, тетраалкіламонієвий катіон, молекулу ацетонітрилу. Показано, що структурна реорганізація гідропероксидного фрагменту в комплексі є ключовим фактором хімічної активації $\text{O}-\text{O}$ зв'язку. Експериментально визначена енергія активації каталітичного розпаду гідропероксидів лінійно корелює з розрахованою квантовохімічно енергією дисоціації пероксидного зв'язку гідропероксиду, зв'язаного у комплекс з Et_4NBr .

Ключові слова: аралкільні гідроперокси, онієві солі, молекулярне моделювання, хімічна активація

Вступ. Гідроперокси є ключовими реагентами багатьох вільно-радикальних процесів окиснення органічних сполук, які використовуються у промислових масштабах [1, 2] для синтезу цінних кисневмісних речовин. У сучасній хімії органічних пероксидних сполук можна виділити наступні каталізatori розпаду гідропероксидів радикальним шляхом: супрамолекулярні металокомплексні каталізatori [3, 4], які успішно конкурують з солями металів змінної валентності [5], та органічні супрамолекулярні системи на основі четвертинних онієвих солей з простими [6] та комплексними аніонами [7]. Кінетичні дослідження активованого розпаду гідропероксидних сполук як у присутності солей металів змінної валентності [5], так і в присутності четвертинних онієвих солей [6, 8] показали, що ключовою стадією процесу є утворення проміжної комплексної сполуки між молекулами гідропероксиду та частинками каталізатору. Комплекси гідропероксидів ізопропілбензолу і *трет*-бутилу з $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ складу 1 : 1 були виділені з розчину бензолу [9]. Експериментально отримані та досліджені комплекси тетрафенілонієвих солей з пероксидом водню [10]: $\text{Ph}_4\text{X}^+\text{Hal}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}_2$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 0,98 - 1,90$). У кристалічній структурі таких комплексів між сусідніми ланцюгами катіонів Ph_4X^+ знаходяться асоціати галогенід-аніонів з H_2O_2 . При цьому у комплексах не спостерігається видовження пероксидного зв'язку та зміна конформації пероксиду, тобто активація пероксидного зв'язку відсутня.

Для встановлення наявності проміжної комплексної частинки в системі гідропероксид – каталізатор використовують кінетичні підходи [6, 11, 12] або спектроскопічні методи [13, 14]. Для дослідження структурних особливостей будови органічних пероксидів, а також їх асоціатів зі сполуками різних класів широко використовуються квантово-хімічні методи. Відомі дослідження будови та реакційної здатності пероксидів напівемпіричними [15, 16] та неемпіричними [17, 18] методами. Можливості комп'ютерної хімії використовуються для отримання додаткової структурної інформації про механізм активації пероксидного зв'язку під дією ензимів [19], про перерозподіл електронної густини у процесах, де пероксидний зв'язок є реакційним центром [20]. Серед нечислених представлених в літературі моделей активації пероксидних сполук солями четвертинного амонію можна виділити наступні.

Модель Л. Барріо [21]. Введення в систему четвертинної амонієвої солі може приводити до утворення різних за природою частинок типу гідропероксид-каталізатор. Результатом утворення комплексу гідропероксид – катіон є послаблення $\text{C}-\text{O}^\alpha$ – зв'язку, яке виражається у його видовженні та зменшенні електронної густини у критичній точці зв'язку. Аніон взаємодіє з атомом водню гідропероксидної групи, наслідком чого є послаблення $\text{O}^\beta-\text{H}$ – зв'язку порівняно з незв'язаним у комплекс гідропероксидом. У випадку сумісної дії катіона та аніона каталізатора автори спостерігають сильнішу взаємодію між компонентами в асоціаті. При цьому послаблюються зв'язки $\text{C}-\text{O}^\alpha$ і $\text{O}^\beta-\text{H}$, а зв'язок $\text{O}^\alpha-\text{O}^\beta$ навпаки зміцнюється. Згідно наведеної моделі, комплексоутворення між гідропероксидом та іонами амонієвої солі сприяє послабленню зв'язків у структурі гідропероксидного фрагменту. Однак комплексоутворення веде не до активації, а до стабілізації пероксидного зв'язку.

Модель Л. Ксаная [22]. Результати молекулярного моделювання комплексів гідропероксиду *трет*-бутилу з іонами Nex_4NCl показали, що катіон взаємодіє з α -атомом кисню *трет*-бутилгідропероксиду ($\text{RO}^\alpha-\text{O}^\beta\text{H}$) і ця взаємодія має електростатичну природу. Ефективність дії катіона залежить від вели-

чини позитивного заряду на четвертинному атомі азоту, яка контролюється електронегативністю, розміром і поляризованістю аніона. Самостійна дія катіона Hex_4N^+ як на атом O^α , так і на атом O^β пероксидного зв'язку не викликає структурних змін пероксидного фрагменту. Активація пероксидного зв'язку (видовження на 0.05 Å) спостерігається лише при врахуванні сумісної дії іонів у вигляді іонної пари на пероксид: катіон орієнтується на α -атом кисню, аніон зв'язаний водневим зв'язком з гідропероксидною групою. Невизначеною лишається роль молекули води у цій системі, оскільки наведені у роботі результати показали відсутність явних міжмолекулярних зв'язків між молекулою води та структурними фрагментами гідропероксиду. Таким чином, структурна концепція активації пероксидного зв'язку Л. Ксаная принципово узгоджується з концепцією пріоритету дії онієвого катіона К. Фукуї та К. Окубо [23]. З точки зору авторів, саме амонієвому катіону належить домінуюча роль в активації зв'язку $-\text{O}-\text{O}-$, хоча необхідним є врахування дії аніона, роль якого є вторинною.

Модель субстраторозділеної іонної пари [15, 24, 25]. Для пояснення хімізму каталітичної дії галогенідів тетраалкіламонію на розпад пероксидних сполук (ROOR') пропонується модель субстраторозділеної іонної пари $\text{Q}^+ \dots \text{ROOR}' \dots \text{X}^-$. Її особливістю є те, що при такому типі асоціації молекула пероксиду розташована у просторі між катіоном і аніоном, отже потрапляє у сильне електростатичне поле, яке створюють два протилежні іони. Це призводить до значних просторових змін у будові пероксиду, які порушують внутрішньомолекулярні стабілізуючі невалентні зв'язки, також відбувається зарядова переполаризація системи. При цьому спостерігається активація реакційного центру - пероксидного зв'язку, полегшується його гомолітичний розрив.

Таким чином, використання методів комп'ютерної хімії є джерелом додаткової інформації щодо структурних аспектів активації гідропероксидів у присутності каталізаторів. Усі наведені моделі структурно-хімічної активації гідропероксидів у присутності онієвих солей передбачають найбільшу хімічну активацію у випадку сумісної дії катіона і аніона солі. Але для наведених моделей спостерігається активація різних хімічних зв'язків гідропероксидного фрагменту. Тому питання про структуру комплексів гідропероксид – онієва сіль і причини активації О-О зв'язку при їх утворенні лишається відкритим.

Метою данної роботи стало встановлення можливої структури комплексів гідропероксид – онієва сіль та виявлення причин хімічної активації гідропероксидів солями четвертинного амонію. У роботі використані *трет*-бутилгідропероксид $\text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{OOH}$ (VII) і гідропероксидні сполуки аралкільного ряду з різною віддаленістю гідропероксидної групи від фенільного кільця молекули:

гідроперокси диметилбензилметилу $\text{Ph} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{OOH}$ (I),

1,1-диметил-3-фенілпропілу $\text{Ph} - (\text{CH}_2)_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{OOH}$ (II),

1,1-диметил-3-фенілбутилу $\text{Ph} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{OOH}$ (III),

1,1,3-триметил-3-(*p*-метил-феніл)-бутилу $p - \text{CH}_3 - \text{Ph} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{OOH}$ (IV)

та ізопропілбензолу $\text{Ph} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{OOH}$ (VIII).

Експериментальна частина. Квантовохімічні розрахунки молекулярної геометрії та електронної будови молекул гідропероксидів, іонів солі та відповідних комплексів виконано за допомогою пакету програм МОРАС 2009 [26] напівемпіричним методом AM1 із використанням RHF - гамільтоніану. При оптимізації структурних елементів молекул гідропероксидів, радикалів, іонів солей четвертинного амонію та їх комплексів з гідропероксидами використано процедуру Eigenvector Following. Параметри молекулярної геометрії розраховано з граничною нормою градієнта 0,01. Вибір методів розрахунку базується на аналізі літературних даних, присвячених моделюванню властивостей молекул органічних пероксидів та гідропероксидів. Можливості обраного методу AM1 дозволяють відтворити структурні параметри гідропероксидних об'єктів та галогенідів четвертинного амонію, результати розрахунку добре узгоджуються з відомими експериментальними параметрами (табл. 1).

Таблиця 1
Структурні параметри гідропероксиду *трет*-бутилу

Параметри	Квантовохімічний розрахунок			Експеримент [27]
	AM1	PM3	PM6	
$\text{C} - \text{O}_\alpha - \text{O}_\beta - \text{H}$	92.21	179.67	114.78	114
$\text{O}_\alpha - \text{O}_\beta - \text{H}$	107.86	94.19	99.39	99.6
$\text{O}_\alpha - \text{O}_\beta$	1.285	1.515	1.419	1.443
$\text{O}_\beta - \text{H}$	0.985	0.943	1.002	0.67
μ, D	2.157	0.550	2.073	1.82

Квантовохімічні розрахунки виконані як в наближенні ізольованої молекули, так і з врахуванням впливу розчинника. Для цього використано модель COSMO [28], основні параметри якої є складовою комплексного пакету для молекулярного моделювання МОРАС 2009.

Результати та їх обговорення. Експериментальні дослідження розпаду гідропероксидних сполук у присутності бромідів четвертинного амонію виявили каталітичні властивості онієвих солей у вказаній реакції. Показано, що реакція включає дві основні стадії – утворення та розпад комплексної сполуки між гідропероксидом і каталізатором. Відкритими на сьогодні лишаються питання про структуру комплексу гідропероксид – онієва сіль, причини та механізм активації пероксидного зв'язку при утворенні такого асоціату. Оскільки активаційні параметри каталітичного розпаду гідропероксидних сполук визначаються природою аніона [6], катіона [29] і розчинника [30], то ці частинки мають брати участь в утворенні перехідного стану реакції розпаду гідропероксиду. Таким чином, на основі наведених експериментальних фактів, при моделюванні структури можливого реакційно-активного комплексу гідропероксид – бромід тетраетиламонію розглядаємо участь аніона, катіона солі і розчинника. Однією із можливих реалізацій сумісної дії аніона і катіона солі є модель субстраторозділеної іонної пари, коли молекула гідропероксиду розташована у просторі між двома іонами. Для симетричних молекул пероксиду бензоїлу [24], пероксиду лауроїлу [25] і дигідроксидициклогексилпероксиду [11] сумісна атака катіона і аніона пропонується вздовж напрямку дипольного моменту пероксиду, який проходить перпендикулярно до пероксидного зв'язку. Гідроперокси є несиметричними системами, тому можливі інші напрямки атаки іонів при їх співдії. Вплив розчинника можна врахувати шляхом безпосереднього введення до структурної моделі комплексу молекули ацетонітрилу. Для бромід-аніонів в ацетонітрилі показана [31 – 33] наявність взаємодій аніон-розчинник з утворенням асоціатів $CH_3CN \dots Br^-$ (енергія зв'язування складає $13,4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$)

[32] та кластерів $[Br(CH_3CN)_n]^-$ з кількістю молекул розчинника $n=1 \div 9$ [33]. Тому вплив розчинника можна врахувати, розглядаючи сольватований аніон, у найпростішому випадку у вигляді асоціату з молекулою ацетонітрилу. З іншого боку сучасні методи комп'ютерної хімії дозволяють проводити розрахунок з врахуванням дії розчинника в рамках моделей діелектричного континуума [27]. Каталітична дія бромідів тетраалкіламонію у реакції розпаду гідропероксидів може бути наслідком хімічної активації $ROOH$ у присутності Et_4NBr . Активация молекули передбачає модифікацію її електроноядерної будови, що призводить до зміни, зокрема до підвищення її реакційної здатності. Для гідропероксиду *трет*-бутилу та аралкільних гідропероксидів отримані структурні моделі комплексів з Et_4NBr за типом субстраторозділеної іонної пари (рис. 1).

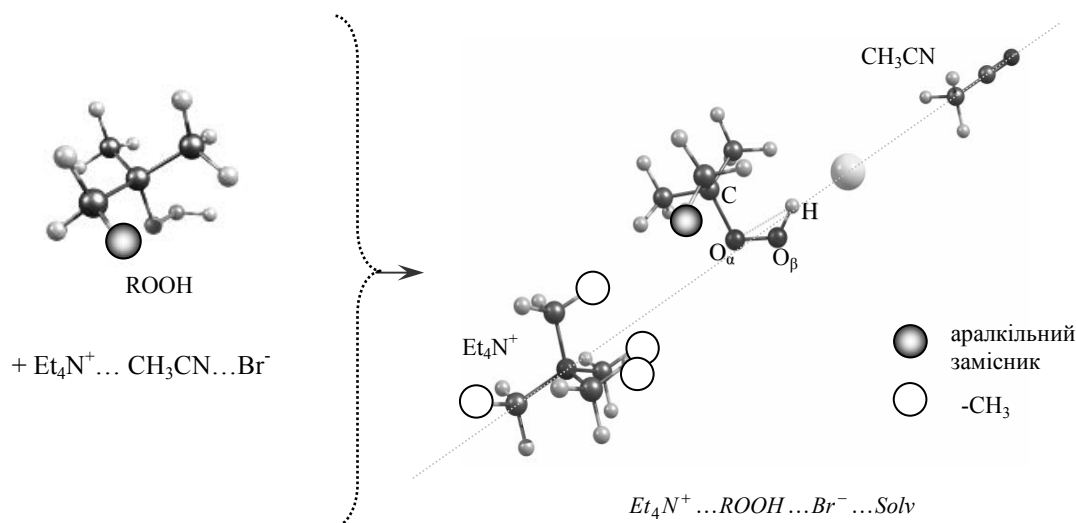


Рис. 1. Типова структурна модель комплексів гідропероксидів ($ROOH$) з Et_4NBr при сумісній дії катіона, аніона і розчинника.

Дослідження асоціатів гідропероксидів з Et_4NBr показало, що утворення комплексів у вигляді субстраторозділеної іонної пари ($Et_4N^+ \dots ROOH \dots Br^- \dots Solv$) супроводжується наступними структурними ефектами (табл. 2):

- видовження пероксидного зв'язку на $0,02 \text{ \AA}$ порівняно з величиною для незв'язаного у комплекс гідропероксиду;
- зміною конфігурації $COOH$ -фрагмента від клинальної у незв'язаному гідропероксиді до син-перипланарної у комплексі;

- видовженням О-Н зв'язку гідропероксидної групи на 0,07 Å;
- перерозподілом електронної густини на атомах гідропероксидного фрагмента: збільшується величина позитивного заряду на атомі водню, величини від'ємних зарядів на атомах кисню пероксидного зв'язку також зростає.

Одержана рівноважна геометрія гідропероксидних асоціатів з Et_4NBr в наближенні COSMO. Показано, що врахування впливу розчинника в рамках моделі діелектричного континуума не впливає на характер структурних змін при утворенні комплексів у вигляді субстраторозділеної іонної пари. Але при цьому в меншому ступені відбувається часткове перенесення електронної густини з бромід-аніон на пероксидний зв'язок (табл. 2). Для представлених комплексів спостерігається участь гідропероксидного фрагменту в утворенні іон-молекулярного водневого зв'язку типу $\text{O}-\text{H}\dots\text{Br}^-$. Для отриманих асоціатів відстані $(\text{O})\text{H}\dots\text{Br}^-$ складають $\sim 2,03 \div 2,16$ Å, величина кута $\text{O}-\text{H}\dots\text{Br}^-$ є значно більшою за 90° і складає $170 \div 180^\circ$ в залежності від структури аралкільного гідропероксиду. Таким чином, взаємодію бромід-аніона з протоном гідропероксидної групи можна розглядати як водневий зв'язок.

Таблиця 2

Характеристики аралкільних гідропероксидів та їх комплексів з Et_4NBr

параметр		I	II	III	IV	V	VI	VII
$l_{\text{O-O}}, \text{Å}$	1	1,283	1,284	1,285	1,285	1,285	1,283	1,285
	2	1,292	1,290	1,285	1,285	1,285	1,292	1,290
	3	1,291	1,294	1,284	1,284	1,284	1,290	1,295
$l_{\text{O-H}}, \text{Å}$	1	0,986	0,985	0,985	0,985	0,985	0,986	0,985
	2	1,029	1,050	1,050	1,048	1,047	1,031	1,052
	3	1,011	1,014	1,026	1,016	1,016	1,012	1,014
$l_{\text{C-O}}, \text{Å}$	1	1,471	1,471	1,471	1,476	1,481	1,470	1,467
	2	1,472	1,475	1,475	1,481	1,486	1,471	1,468
	3	1,465	1,471	1,472	1,477	1,481	1,463	1,465
$\text{OOH}, ^\circ$	1	107,9	107,9	107,9	107,9	107,8	107,8	107,8
	2	113,3	112,6	112,8	112,8	112,8	113,4	112,6
	3	113,4	112,3	112,7	112,6	112,8	113,5	112,3
$\text{COOH}, ^\circ$	1	91,5	91,2	92,5	91,8	92,9	95,4	92,2
	2	1,9	0,3	0,9	1,4	1,6	0,9	0,2
	3	2,3	-0,8	0,8	1,8	0,0	0,6	1,1
$q(\text{H}), e$	1	0,194	0,188	0,188	0,188	0,188	0,196	0,188
	2	0,287	0,295	0,295	0,294	0,293	0,287	0,295
	3	0,261	0,260	0,261	0,259	0,261	0,261	0,260
$q(\text{O}_\alpha), e$	1	-0,139	-0,150	-0,147	-0,151	-0,155	-0,136	-0,145
	2	-0,229	-0,245	-0,240	-0,243	-0,246	-0,224	-0,239
	3	-0,173	-0,191	-0,190	-0,193	-0,193	-0,169	-0,188
$q(\text{O}_\beta), e$	1	-0,193	-0,187	-0,190	-0,190	-0,190	-0,192	-0,190
	2	-0,283	-0,317	-0,318	-0,315	-0,314	-0,284	-0,321
	3	-0,299	-0,290	-0,293	-0,293	-0,297	-0,296	-0,295
$q(\text{C}), e$	1	0,082	0,048	0,043	0,047	0,053	0,078	0,040
	2	0,104	0,074	0,066	0,071	0,076	0,098	0,060
	3	0,091	0,056	0,053	0,059	0,063	0,085	0,049
$\text{H}\dots\text{Br}^-, \text{Å}$	1	—	—	—	—	—	—	—
	2	2,167	2,051	2,049	2,061	2,067	2,151	2,038
	3	2,182	2,197	2,197	2,191	2,183	2,173	2,186
$\text{O-H}\dots\text{Br}^-, ^\circ$	1	—	—	—	—	—	—	—
	2	172,7	179,4	178,8	178,1	177,8	173,5	179,2
	3	161,0	170,2	173,8	170,2	168,7	162,3	168,8
$q(\text{Br}^-), e$	1	—	—	—	—	—	—	—
	2	-0,814	-0,817	-0,82	-0,821	-0,824	-0,803	-0,817
	3	-0,899	-0,918	-0,920	-0,919	-0,921	-0,892	-0,920

Примітка:

1 – гідропероксид в наближенні ізольованої молекули;

2 - комплекс гідропероксиду з Et_4NBr в наближенні ізольованої молекули;3 - комплекс гідропероксиду з Et_4NBr в наближенні COSMO;

Внаслідок асоціативних взаємодій гідропероксиду з Et_4NBr спостерігається зменшення міцності пероксидного зв'язку ($D_{\text{O-O}}$), мірою якої є величина енергії його гомолітичного розриву. Величину

D_{O-O} для гідропероксидів розраховували відповідно рівняння (1), а для комплексів гідропероксидів з Et_4NBr – за рівнянням (2):

$$D_{O-O} = (\Delta_f H^0(RO\bullet) + \Delta_f H^0(\bullet OH)) - \Delta_f H^0(ROOH), \quad (1)$$

$$D_{O-O} = (\Delta_f H^0(RO\bullet) + \Delta_f H^0(\bullet OH)) - \Delta_f H^0(ROOH_{comp}), \quad (2)$$

де $\Delta_f H^0(RO\bullet)$ – стандартна ентальпія утворення відповідного окси-радикалу; $\Delta_f H^0(\bullet OH)$ – стандартна ентальпія утворення частинки $\bullet OH$; $\Delta_f H^0(ROOH)$ – стандартна ентальпія утворення гідропероксиду; $\Delta_f H^0(ROOH_{comp})$ – стандартна ентальпія утворення конфігурації гідропероксиду в комплексі. Величини D_{O-O} для конфігурації гідропероксиду, що відповідає комплексу, є меншою порівняно з незв'язаним у комплекс гідропероксидом на величину $\Delta D_{O-O} = (43 \pm 5)$ кДж·моль⁻¹ (табл. 3), і узгоджується зі спостережуваним експериментально пониженням активаційного бар'єру реакції у присутності Et_4NBr : $\Delta E_a = (40 \pm 3)$ кДж·моль⁻¹ [16, 34]. Спостерігаємо лінійну залежність між експериментально визначеною енергією активації розпаду комплексу $R\bullet OOH$ з Et_4NBr та розрахованою величиною ΔD_{O-O} , яка характеризує послаблення міцності пероксидного зв'язку при утворенні комплексу (рис. 2, а). Таким чином, зміна конфігурації гідропероксидного фрагмента при утворенні комплексу призводить до дестабілізації пероксидного зв'язку, зменшенню його міцності та підвищенню реакційної здатності.

Таблиця 3

Величини $\Delta_f H^0(ROOH)$, $\Delta_f H^0(ROOH_{comp})$, ΔD_{O-O} і $\Delta_r H^0$
для аралкільних гідропероксидів, розраховані методом AM1

$ROOH$	$\Delta_f H^0(ROOH)$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f H^0(ROOH_{comp})$, кДж·моль ⁻¹	ΔD_{O-O} , кДж·моль ⁻¹	$\Delta_r H^0$, кДж·моль ⁻¹
VIII	-34,3	13,0	47,3	178,4
I	-69,3	-31,2	38,1	194,2
II	-99,0	-59,7	39,1	201,0
III	-107,9	-66,9	41,0	200,5
IV	-128,7	-84,7	44,0	197,3
V	-409,4	-360,9	48,5	181,2

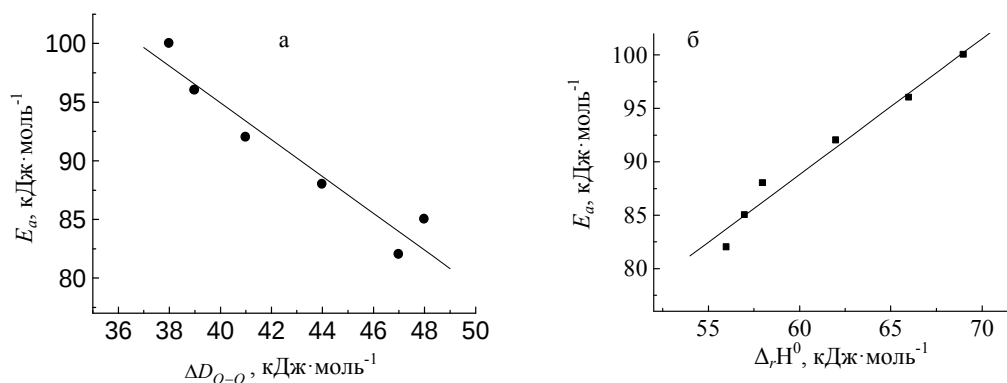


Рис. 2. Взаємозв'язок між E_a розпаду гідропероксидів, активованого Et_4NBr , та (а) – зміною міцності пероксидного зв'язку (ΔD_{O-O}) при утворенні комплексу гідропероксиду з Et_4NBr , розрахованою квантовохімічно; (б) – величиною $\Delta_r H^0$ для реакції (3)

Для комплексів аралкільних гідропероксидів $Et_4N^+ \dots ROOH \dots Br^- \dots Solv$ розраховані величини зміни стандартної ентальпії ($\Delta_r H^0$) реакції (3) їх розпаду з утворенням вільних радикалів внаслідок розриву О-О зв'язку з врахуванням розчинника в рамках наближення COSMO (табл. 3).



Спостерігається лінійна залежність між експериментально визначеною енергією активації розпаду комплексу $ROOH$ з Et_4NBr та величиною $\Delta_r H^0$ для реакції (3) (рис. 2, б).

Утворення комплексу наведеного типу для аралкільних гідропероксидів є процесом екзотермічним. Частина енергії, що при цьому виділяється, може витрачатися на структурну реорганізацію гідропероксиду (конформаційна зміна $COOH$ -фрагмента). Це веде до відповідної електронної перебудови реакційного центру системи. Наслідком цього є підвищення реакційної здатності гідропероксиду при зв'язуванні в комплекс. Таким чином, в результаті взаємодії гідропероксидів з бромідом тетраетиламонію відбувається хімічна активація гідропероксидів, що сприяє їх розпаду в більш м'яких умовах.

В рамках представленої структурної моделі молекула гідропероксиду безпосередньо зв'язана у комплексі з аніоном і катіоном солі, що узгоджується з експериментальним фактом впливу природи обох іонів на кінетичні параметри реакції активованого розпаду гідропероксиду. Використання сольватованого аніона дозволяє безпосереднє врахування впливу розчинника при вивченні реакційної здатності зв'язаних у комплекс гідропероксидів. Таким чином, представлена модель не суперечить експериментальним фактам.

Висновки. Запропоновано структурну модель реакційно-активного комплексу гідропероксид – бромід тетраалкіламонію, яка включає молекулу гідропероксиду, катіон, аніон солі, молекулу розчинника. Показано, що структурна реорганізація гідропероксидного фрагменту в результаті утворення комплексу є ключовим фактором хімічної активації реакційного центру системи – $O-O$ зв'язку. Експериментально визначена енергія активації каталітичного розпаду гідропероксидів лінійно корелює з розрахованою квантовохімічно енергією дисоціації пероксидного зв'язку гідропероксиду, зв'язаного у комплекс з Et_4NBr .

РЕЗЮМЕ

Квантовохімічно досліджено асоціативне взаємодіє гідропероксидів аралкільного ряду з бромідом тетраетиламонію (Et_4NBr). Предложена структура реакционного комплекса гидропероксид – катализатор, которая включает молекулу гидропероксида, бромид-анион, тетраэтиламмониевый катион, молекулу ацетонитрила. Показано, что структурная реорганизация гидропероксидного фрагмента в комплексе является ключевым фактором химической активации $O-O$ связи. Экспериментальная энергия активации каталитического распада гидропероксидов линейно коррелирует с рассчитанной квантовохимически энергией диссоциации пероксидной связи гидропероксида, связанного в комплекс с Et_4NBr .

Ключевые слова: аралкільні гідропероксида, онієві солі, молекулярне моделювання, хімічна активація

SUMMARY

Associative interactions between aralkyl hydroperoxides and tetraethylammonium bromide (Et_4NBr) have been investigated by quantum chemical methods. Structure of the reactive hydroperoxide – catalyst complex has been proposed that included hydroperoxide molecule, bromide-anion, tetraalkylammonium cation, acetonitrile molecule. The structural reorganization of the hydroperoxide moiety has shown to be the key factor in the chemical activation of the peroxide bond. Experimental activation energy of the catalytic hydroperoxide decomposition has shown to correlate with quantum chemically estimated peroxide bond dissociation energy of the complex bonded hydroperoxide molecule.

Key words: aralkyl hydroperoxides, onium salts, molecular modelling, chemical activation

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антоновский В. Л. Физическая химия органических пероксидов / В. Л. Антоновский, С. Л. Хурсан. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 391 с.
2. Denisov E. T. Handbook Of free Radical Initiators / E. T. Denisov, T. G. Denisova, T. S. Pokidova. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2003. – 879 p.
3. Wilkinson M. J. New directions in supramolecular transition metal catalysis / M. J. Wilkinson, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek // Org. Biomol. Chem. – 2005. – No 3. – P. 2371-2383.
4. Матиенко Л. И. Селективное каталитическое окисление углеводородов. Новые перспективы / Л. И. Матиенко, Л. А. Мосолова, Г. Е. Заиков // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 3. – С. 227-247.
5. Скибида И. П. Кинетика и механизм распада органических гидроперексидов в присутствии соединений переходных металлов / И. П. Скибида // Успехи химии. – 1975 – Т. 44, № 10 – С. 1729-1740.
6. Влияние ониевых солей на кинетику распада гидропероксида кумила / Н. А. Туровский, В. Л. Антоновский, И. А. Опейда и др. // Хим. физика. – 2001. – Т. 20, № 2. – С. 41-45.
7. Oxidation of hydrocarbons by O_2 in the presence of onium salts and onium ion-pair complexes as catalyst / L. J. Csanyi, K. Jaky, Z. Kota et al. // J. Mol. Cat. A: Chem. – 2004. – Vol. 209. – P. 59-68.
8. Розпад кумілгідропероксиду в присутності броміду тетраетиламонію / М. А. Туровський, А. М. Ніколаєвський, Й. О. Опейда та ін. // Доповіді НАН України. – 2000. – № 8. – С. 151-155.
9. Сокалов Н. А. О взаимодействии солей замещенного аммония с гидропероксидами и их щелочными солями / Н. А. Сокалов, Г. Я. Перчугов // Труды по хим. и хим. технол. – 1973. – Вып. 2 (33). – С. 29-30.

10. Churakov A. V. The preparation and crystal structures of novel perhydrates $\text{Ph}_4\text{X}^+\text{Hal}^-\cdot n\text{H}_2\text{O}_2$: anionic hydrogen-bonded chains containing hydrogen peroxide / A.V. Churakov, P.V. Prikhodchenko, J.A.K. Howard // Cryst. Eng. Comm. – 2005. – Vol 7. – P. 664-669.
11. Супрамолекулярная активация диоксициклогексилпероксида бромидом тетраэтиламмония / Н. А. Туровский, И. А. Опейда, Е. Н. Туровская и др. // Химическая и биологическая кинетика. Новые горизонты. – Т. 1. – Москва: Химия, 2005. – С. 658-673.
12. Kozlov Yu. N. Alkane oxidation by the system 'tert-butyl hydroperoxide – $[\text{Mn}_2\text{L}_2\text{O}_3][\text{PF}_6]_2$ (L=1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononane)-carboxylic acid / Yu. N. Kozlov, G. V. Nizova // J. Phys. Org. Chem. – 2008. – Vol. 21. – P. 119-126.
13. Доказательство образования промежуточных комплексов в системе гидроперекись - катализатор методом ЯМР / Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик, И. П. Скибида и др. // ДАН СССР. – 1971. – Т. 199. – С. 376-380.
14. Syroezhko A. M. Complex formation of carbonyls, carboxylates, and acetylacetonates of main-group and transition metals with hydroperoxides and alcohols / A. M. Syroezhko, V. A. Proskuryakov // Russ. J. Appl. Chem. – 2004. – Vol. 72, No 12. – P. 1987-1993.
15. Шуфлетюк В. М. Квантовохімічна модель активації кумілгідропероксиду галогенідами тетраетил амонію / В. М. Шуфлетюк, М. А. Туровський // Вісник Донецького ун-ту. Сер. А. природничі науки. – 2001. – Вип. 1. – С. 146-151.
16. Molecular modelling of aralkyl hydroperoxides homolysis / M. A. Turovsky, O. V. Raksha, I. O. Opeida, O. M. Turovsky // Oxidation Communications. – 2007. – Vol. 30, No 3. – P. 504-512.
17. Bach R. D. Oxidation of Amines and Sulfides with Hydrogen Peroxide and Alkyl Hydrogen Peroxide. The Nature of the Oxygen-Transfer Step / R. D. Bach, M. D. Su, H. B. Schlegel // J. Am. Chem. Soc. – 1994. – Vol. 116. – P. 5379-5391.
18. Interaction between artemisinin and heme. A Density Functional Theory study of structures and interaction energies / J. Q. Araújo, J. W. de Mesquita Carneiro, M. T. de Araujo et al. // Bioorg. and Med. Chem. – 2008. – Vol. 16, Iss. 19. – P. 5021-5029.
19. Siegbahn P. E. M. Modeling Aspects of Mechanisms for Reactions Catalyzed by Metalloenzymes / P. E. M. Siegbahn // J. Comput. Chem. – 2001. – Vol. 22. – P. 1634-1645.
20. Ottolina G. Ab initio study of oxygen atom transfer from hydrogen peroxide to trimethylamine / G. Ottolina, G. Carrea // Chem. Commun. – 2001. – P. 1748-1749.
21. An experimental and theoretical study of the catalytic effect of quaternary ammonium salts on the oxidation of hydrocarbons / L. Barrio, P. P. Toribio, J. M. Campos-Martin et al. // Tetrahedron. – 2004. – Vol. 60, Iss. 50. – P. 11527-11532.
22. The role of onium salts in the oxidation of hydrocarbons by O_2 catalysed by cationic phase-transfer reagents / L. S. Csanyi, K. Jaky, I. Palinko et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 2. – P. 3801-3805.
23. Fukui K. The catalytic activity of onium compound in homogeneous liquid phase oxidation of cumene and α -pinene / K. Fukui, K. Ohkubo, T. Yamabe // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1969. – Vol. 42, No 2. – P. 312-318.
24. Туровський М. А. Квантовохімічний аналіз розпаду діацильних пероксидів, активованого хлоридними солями четвертинного амонію / М. А. Туровський, С. Ю. Целінський // Укр. хим. журн. – 1994. – Т. 60, № 1. – С. 16-19.
25. Turovskij N. A. Supramolecular decomposition of lauroyl peroxide activated by tetraalkylammonium bromides / N. A. Turovskij, E. N. Pasternak, E. V. Raksha et al. // in Success in Chemistry and Biochemistry: Mind's Flight in Time and Space. – Vol. 4. – Howell New York: Nova Science Publishers, Inc. – 2009. – P. 125-138.
26. Stewart J. J. P. *MOPAC2009*, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://OpenMOPAC.net>
27. Рентгеноструктурное и квантовохимическое исследование *трет*-бутилгидропероксида / А. Ю. Косников, В. Л. Антоновский, С. В. Линдеман и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 1989. – № 1. – С. 82-87.
28. Klamt A. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient / A. Klamt // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1993, №2. – P. 799-805
29. Туровский Н.А. Влияние катиона в реакции активированного распада гидропероксида 1-оксициклогексила в присутствии Alk_4NBr / Н. А. Туровский, Е. В. Ракша, Е. Н. Туровская // Вісник Донецького університету. Сер. А. Природничі науки. – 2006. – Вип. 2. – С. 218-221.
30. Влияние растворителя на скорость распада пероксида бензоила в присутствии Et_4NBr и Et_4NCl / С. Ю. Целинский, Н. А. Туровский, И. А. Опейда и др. / Теор. и эксперим. химия. – 1992. – Т. 28, № 4. – С. 324-327.
31. Hajime Tanida. Solvation structures for bromide ion in various solvents by extended X-ray absorption fine structure / Hajime Tanida, Hideto Sakane, Iwao Watanabe // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1994. – P. 2321-2326.
32. Photodetachment of Singly Solvated Halide Ions / Y. Yang, H. V. Linnert, J. M. Riveros et al. // J. Phys. Chem. A. – 1997. – Vol. 101, Iss. 13. – P. 2371-2378.
33. Theoretical Study of the Microsolvation of the Bromide Anion in Water, Methanol, and Acetonitrile: Ion-Solvent vs Solvent-Solvent / R. Ayala, J.M. Martinez, R.R. Pappalardo et al. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – Vol. 104, Iss. 12. – P. 2799-2807.
34. Ракша О. В. Розпад гідропероксидів, каталізований бромідами тетраалкіламонію: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.04 "Фізична хімія" / О. В. Ракша. – Донецьк, 2010. – 18 с.

Надійшла до редакції 07.04.2011 г.

ВЛИЯНИЕ БУРОУГОЛЬНЫХ ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ НА СНИЖЕНИЕ СТРЕССОВОЙ РЕАКЦИИ У РАСТЕНИЙ *FESTUCA PRATENSIS* HUDS.*И. А. Рыктор, Ю. Н. Зубкова, А. В. Бутюгин*

Изучены адаптивные реакции овсяницы луговой в зависимости от состава грунтосмесей породы Авдеевского коксохимического завода, породы террикона и буроугольных органо-минеральных удобрений. Установлено существование корреляционных связей изменения активности форм пероксидазы, содержания и соотношений фотосинтетических пигментов и прироста массы овсяницы в зависимости от состава грунтосмеси. Установлено, что буроугольные гуминовые органо-минеральные удобрения являются эффективными стимуляторами-адаптогенами при рекультивации промышленных отвалов.

Ключевые слова: адаптация, овсяница, пероксидаза, фотосинтетические пигменты, буроугольные удобрения, породы углеобогащения, рекультивация.

Введение. Проблема рекультивации техногенных ландшафтов особенно актуальна в Донбассе в силу интенсивности антропогенно-техногенной нагрузки и почвенно-климатических особенностей региона с частыми засухливо-суховейными явлениями и неравномерным распределением осадков на протяжении года с большими колебаниями их по годам [1, 2]. Одной из значимых проблем является рекультивация золошлаковых отвалов коксохимического производства и шахтных терриконов. Золошлаковые отвалы создают серьезные экологические проблемы, являясь сильнокислыми породами, содержащими тяжелые металлы и другие ксенобиотики и поллютанты в концентрациях, превышающих предельно допустимые на несколько порядков. Отвалы шахтных пород также являются давней экологической проблемой Донбасса. Одним из наиболее экологичных и действенных способов восстановления техногенных ландшафтов, снижения негативного влияния на среду и человека является фиторекультивация.

При фиторекультивации породных отвалов углеобогащения и шахтных терриконов растения подвергаются ряду стрессовых факторов: повышенная кислотность среды произрастания, токсическое воздействие ксенобиотиков, промышленных поллютантов, несбалансированность макро-, мезо- и микроэлементного питания, недостаточное и неравномерное увлажнение, перепады температур.

В связи с этим актуальным научно-практическим направлением является повышение адаптационных способностей растений. В НИО Донецкого национального университета ранее были проведены исследования, направленные на поиск и разработку методик быстрой и надежной оценки эффективности действия в стрессовых условиях новых гуматсодержащих препаратов, зарекомендовавших себя как эффективные и экологичные стимуляторы-адаптогены [3-5]. Проведен отбор растительных культур как тестовых объектов, а также выбор информативных биологических и биохимических показателей этих культур. Исследования опирались на научный опыт авторов разных школ [6-10], которыми было установлено, что совокупность симптомов, проявляемых растениями разных видов в ответ на действие различных стрессовых факторов биогенной и абиогенной природы, качественно сходна. Подтверждено также, что любые неблагоприятные факторы вызывают нарушение единых ключевых процессов метаболизма, в первую очередь - энергетических и синтетических (синтез белков-ферментов, нуклеиновых кислот, иных жизненно важных метаболитов). В связи с этим, в условиях действия стрессора сохранение жизнеспособности организма происходит путем повышения неспецифической сопротивляемости в результате проявления адаптационного синдрома как защитной реакции организма в состоянии стресса. Полученные экспериментальные данные являются основой для создания системы мероприятий экологической корректировки продуктивности агроэкосистем и рекультивации грунтов.

В настоящее время в НИО Донецкого национального университета решаются научно-практические задачи по использованию травянистых культур, таких как овсяница луговая (*Festuca pratensis* Huds.) и донник желтый *Melilotus officinalis* (L.) Pall. для фиторекультивации золошлаковых отвалов Авдеевского коксохимического завода (АКХЗ), а также задачи по созданию оптимальных условий произрастания данных растений путем снижения кислотности породы отвалов АКХЗ и подбора состава грунтосмеси при внесении пород террикона и буроугольных удобрений. Технологическое решение направлено на снижение уровня действия стрессовых факторов среды и повышение адаптивных возможностей растений [11].

Целью предлагаемой работы является изучение влияния состава грунтосмесей породы Авдеевского коксохимического завода и породы террикона, а также внесенных буроугольных органо-минеральных удобрений на биологические и биохимические показатели овсяницы луговой (*Festuca pratensis* Huds.) для оценки адаптивных реакций растений и выбора оптимальных составов грунтосмесей для фиторекультивации указанных породных отвалов.

Объекты и методы. В качестве объектов исследований были использованы: 1) гуминовый препарат – буроугомофоска (БГФ-1А – органо-минеральное удобрение на основе остаточного бурого угля - отхода производства гуматов аммония, с содержанием аммонийного азота 2%, оксида фосфора (V) 16%, оксида калия 14%) [12]; 2) породы отвала углеобогащения Авдеевского коксохимического завода (АКХЗ) и шахтного террикона, а также их смеси. Добавка гуминового препарата (БГФ-1А) составляла 2 г на 1 кг грунтосмеси. Порода углеобогащения АКХЗ имеет кислое значение pH (3,0-3,6). При таком значении pH рост и развитие растений невозможны. Поэтому была проведена предварительная нейтрализация данной породы мелом (до pH 5,5). В табл. 1,2 приведены характеристики пород и содержание питательных элементов и микроэлементов в породе углеобогащения АКХЗ [11].

Таблица 1

Характеристика пород отвала АКХЗ и террикона

Показатели	Исходная порода АКХЗ	Нейтрализованная порода АКХЗ	Порода террикона
Влажность, %	6,1	6,7	9,9
Зольность, %	76,7%	–	89,3
pH водной вытяжки	3,0-3,6	5,5	5,6

Таблица 2

Содержание питательных элементов и микроэлементов в породе углеобогащения АКХЗ

Наименование образца	мг/кг породы			мг/кг породы	
	азот	по Чирикову		марганец	цинк
		фосфор	калий		
№1 (кислая)	168	24	38	23	3,02
№2 (нейтр)	189	23	52	15	1,84

Растительный объект: овсяница луговая (*Festuca pratensis* Huds) [13], многолетний рыхлокустовой злак, достигающий высоты 30-100 см, образующий при разрастании мощный рыхлый куст. Овсяница луговая имеет мощную мочковатую корневую систему, нередко проникающую на глубину свыше 1,5 м. Однако основная масса корней расположена в верхнем слое почвы и хорошо расчленила ее на мелкие комочки. Растение умеренно теневыносливое, морозостойкое, под снежным покровом хорошо выдерживает зимние холода и поздние заморозки, подо льдом гибнет, хорошо переносит затопление талыми водами, в условиях засухи слабо кустится. Удовлетворительно засухоустойчивое. Устойчивое к заболеваниям. К почвам нетребовательное. Таким образом, данный растительный объект по биологическим характеристикам пригоден для использования в фиторекультивации.

Исследования проводили с помощью вегетационного метода в соответствии со стандартной методикой [14]. Использованы композиционные составы с различными соотношениями породы Авдеевского коксохимического завода и породы террикона без удобрений и с органо-минеральным удобрением БГФ-1А. Семена высаживали в емкости с грунтосмесями в трехкратной повторности. Выращивали растения в лабораторной теплице при искусственном освещении люминесцентными лампами (900ЛК) с фотопериодом 12 ч в течение 60 суток.

Влияние состава грунтосмеси и удобрения оценивали по сумме показателей: накоплению сырой и сухой зеленой массы и массы корней, содержанию пигментов (хлорофилл а, b и их сумма, а также сумма каротиноидов и ксантофилов), ферментативной активности цитоплазматической и ионосвязанной пероксидазы в тканевых экстрактах из листьев растений.

Содержание фотосинтетических пигментов (хлорофилл а, b и их сумма, а также сумма каротиноидов и ксантофилов) определяли фотоколориметрическим методом на КФК-3 по общепринятой методике, с использованием в качестве экстрагента ацетона [15].

Цитоплазматическую и ионосвязанную пероксидазу (КФ.1.11.17.; донор: H₂O₂-оксидоредуктаза) извлекали из гомогенизированной растительной ткани постадийным экстрагированием цитратно-фосфатным буфером (ЦФБ) с pH 4,8. Для извлечения цитоплазматической пероксидазы использовали ЦФБ с низкой ионной силой (0,05 М), для ионосвязанной пероксидазы использовали ЦФБ с высокой ионной силой (0,2 М ЦФБ с 1М хлористым калием). Экстрагирование проводили по общепринятой методике [16]. Активность цитоплазматической и ионосвязанной пероксидазы в грубых тканевых экстрактах из растений определяли фотоколориметрическим методом на КФК-3 с использованием в качестве субстрата 3,3',5,5'-тетраметилбензидина. За основу взята методика, применяемая в микроанализе [17], которую мы модифицировали с учетом специфики наших исследований.

Для расчета удельной активности пероксидазы определяли содержание белка в анализируемых тканевых экстрактах из растений, проявляющих пероксидазную активность. Содержание белка определяли по методу Бредфорда [18] с Cummassi Brilliant Blue – 250 фирмы Serva на КФК-3 при $\lambda = 595$ нм.

Статистическую обработку результатов проводили методом дисперсионного двухфакторного анализа для равномерных комплексов с помощью статистического пакета STATISTICA 7, сравнение средних – с учетом НСР [14, 19].

Результаты и их обсуждение. Вегетационный опыт №1 по влиянию состава грунтосмеси и внесения буроугольных удобрений на накопление массы, активность пероксидазы и состояние пигментной системы овсяницы луговой (*Festuca pratensis* Huds.) проводили в декабре-январе 2009 года по схеме, представленной в табл. 3. Температурные условия вегетационного опыта: +17-19 °С.

Таблица 3

Схема вегетационного опыта по изучению влияния состава грунтосмеси на биологические показатели овсяницы

Вариант	Содержание породы АКХЗ, %	Содержание терриконтита, %	Внесение буроугольного удобрения
1	95	5	Без внесения
2	95	5	БГФ-1А
3	75	25	Без внесения
4	75	25	БГФ-1А

В результате проведенных исследований установлено влияние как породного состава грунтосмеси, так и внесения удобрения на накопление массы шестидневных растений овсяницы (табл. 4).

Таблица 4

Влияние состава грунтосмеси и буроугольных удобрений на биометрические показатели овсяницы

Содержание породы АКХЗ, %	Внесение буроугольных удобрений	Сырая зеленая масса, г	Сухая масса корней, г
95	Нет	11,75	0,62
95	БГФ-1А	18,80	0,40
75	Нет	11,16	0,67
75	БГФ-1А	20,56	0,20

При внесении буроугольных удобрений наблюдается увеличение сырой зеленой массы и снижение сухой массы корней (табл. 4). Но на более низком фоне содержания породы АКХЗ наблюдаются изменения в большей степени. Так на фоне 95 % содержания породы АКХЗ происходит увеличение зеленой массы на 60 % и снижение массы корней на 36 %, а на фоне 75 % породы в составе грунтосмеси эти показатели составляют 84 % и 70 % соответственно. Такой характер влияния удобрений на накопление зеленой массы и массы корней можно объяснить действием дополнительного внесения элементов минерального питания растений NPK, что способствует интенсификации синтетических процессов и снижает необходимость увеличения массы корневой системы в связи с большей доступностью минерального питания. Более высокая чувствительность к действию БГФ-1А при 75%-м содержании породы по сравнению с 95%-м, очевидно, связана, в первую очередь, с улучшением структурных, физико-химических свойств грунтосмеси (грунтосмесь с 75%-м содержанием породы АКХЗ более рыхлая), что обеспечивает лучшую аэрацию корней; во-вторых, со снижением токсического действия тяжелых металлов и иных токсикантов за счет перевода их в трудноусвояемые для растений формы путем химической модификации и физико-химических взаимодействий химических агентов двух разных пород в грунтосмеси. В результате снижается сила воздействия факторов стресса при 75%-м содержании породы АКХЗ и 25%-м содержании терриконтита.

Снижение содержания породы без внесения буроугольных удобрений вызвало снижение нарастания зеленой массы на 5 % и увеличение на 7 % массы корней. Эти различия, по нашему мнению, скорее обусловлены действием сторонних, а не исследуемых факторов (например, варибельность семян по всхожести и др.). Но на фоне БГФ-1А наоборот, наблюдается увеличение зеленой массы на 9 % и значительное снижение массы корневой системы - на 50 % при снижении содержания породы АКХЗ с 95% до 75% в грунтосмеси. Это говорит о том, что лимитирующим фактором роста овсяницы на грунтомесях порода АКХЗ+терриконтит является содержание основных элементов питания NPK. Содержание в нейтральной породе АКХЗ азота, фосфора, калия (табл. 2) более низкое, чем в бедных почвах [20]. При внесении легкодоступных NPK с буроугольным удобрением фактор дефицита питания снимается и лимитирующим становится фактор избытка содержания тяжелых металлов и других токсикантов, который уменьшается при снижении концентрации породы с 95 до 75 процентов. Баланс микро- и макроэлементного питания при этом оптимизируется, что снимает необходимость для растения увеличения массы корня и способствует стимуляции прироста зеленой массы растений.

Влияние состава грунтосмеси и буроугольных удобрений на пероксидазную активность овсяницы представлено в табл. 5.

Таблица 5

Влияние состава грунтосмеси и буроугольных удобрений на пероксидазную активность овсяницы

Содержание породы АКХЗ, %	Внесение буроугольных удобрений	Удельная активность пероксидазы, нкат/мг белка препарата			Отношение активности цитоплазматической пероксидазы к ионосвязанной
		цитоплазматической	ионосвязанной	совокупной	
95	Нет	29,84	9,82	39,66	3,04
95	БГФ-1А	20,57	6,98	27,55	2,95
75	Нет	24,12	7,97	32,08	3,03
75	БГФ-1А	17,15	5,87	23,02	2,92
НСР _{0,5}		0,80	0,25	1,01	0,06

При внесении буроугольных удобрений наблюдается снижение пероксидазной активности. Совокупная удельная активность фермента снижается на 31% при содержании в грунтосмеси 95% породы АКХЗ, и на 28% при содержании 75% породы. Однако степень снижения активности цитоплазматической пероксидазы (на 31 % при 95%-м содержании породы и на 29 % при 75%-м) выше, чем ионосвязанной (на 29 % и на 26 % соответственно).

Средние значения снижения пероксидазной активности при внесении БГФ1А (в процентах от вариантов без удобрения) по видовому фактору фермента отличаются достоверно на уровне 95 % в соответствии с тестом однородности групп LSD Фишера и составляют 30,0 % для цитоплазматической пероксидазы и 27,6 % для ионосвязанной. Это говорит о том, что цитоплазматическая пероксидаза более чувствительна к внесению буроугольных удобрений, чем ионосвязанная. И поэтому наблюдается уменьшение соотношения активностей цитоплазматической и ионосвязанной пероксидазы (на 3 % при 95%-м и на 3,5 % при 75%-м содержании породы). LSD тест Фишера на однородность групп величины отношения цитоплазматической и ионосвязанной пероксидазной активности на 95%-м уровне достоверности говорит о снижении показателя при внесении БГФ-1А. Так, среднее значение величины отношения активностей форм пероксидаз на вариантах без удобрения составляет 3,03 относительные единицы, а на вариантах с БГФ-1А – 2,94.

Понижение пероксидазной активности однозначно является индикатором снижения уровня «стрессовости» условий жизни при внесении удобрения. Уменьшение доли цитоплазматической пероксидазной активности также является показателем оптимизации условий произрастания овсяницы. Меньшая чувствительность этой формы фермента к внесению удобрения при более низком содержании породы АКХЗ и, соответственно, более высоком содержании терриконита в грунтосмеси объясняется снижением степени действия стрессовых факторов. На основании визуальной оценки установлено, что увеличение в грунтосмеси доли терриконита до 25% повышает рыхлость грунта, таким образом улучшается аэрация ризосферы. И, как уже говорили выше, также снижается токсическое действие тяжелых металлов и иных агрессивных компонентов исходных золошлаков АКХЗ. С другой стороны, общеизвестно, что в терриконовых породах содержатся не только токсические, но и потенциально ценные химические элементы. Выполненные исследования [2, 21] химического состава ряда породных отвалов шахт Донецкого региона дают представления о химическом составе терриконов. В 1 т породы терриконов Донбасса содержится (в кг): углерода – 16-62; азота – 0,2-12,1; фосфора – 0,4-9; калия – 4,7-37; кальция – 4,8-11,4; меди – 0,5-20; серы – 0,1-85; цинка – 0,1-20; молибдена – до 1; галлия – до 5; кремния – 35,7-740; алюминия – 54-43; титана – 2,0-21,4; никеля – 0,1-2; кобальта – 0,1-0,3; бария – 0,3-8; бериллия – 0,5-1; скандия – до 0,3; свинца – до 0,3; олова – до 0,3; хрома – 0,2-3; ванадия – 0,4-1; циркония – 0,1-3; стронция – 0,1-6; магния – 2-22,4; иттрия – 0,1-1; лантана – 0,1-0,5; железа – 14,5-156,8; натрия – 4-95 и др.

Снижение содержания породы АКХЗ в составе грунтосмеси также уменьшает активность цитоплазматической и ионосвязанной пероксидазы (на 19 % при отсутствии БГФ-1А и на 16 % на фоне внесения удобрения). Меньшая чувствительность фермента к доле породы в составе грунтосмеси на удобренном фоне, по-видимому, также связана с уменьшением степени стрессовости и оптимизацией минерального питания растений. При этом соотношение активностей форм фермента, не зависимо от фона внесения удобрения, практически не изменяется. То есть, снижение содержания породы в составе грунтосмеси от 95 % до 75 % при умеренных температурах выращивания овсяницы, является оптимизирующим фактором, но, не влияет на соотношение активностей форм пероксидазы, в отличие от внесения БГФ-1А. Следовательно, уменьшение доли цитоплазматической и увеличение доли ионосвязанной пероксидазной активности является следствием воздействия иного фактора, а именно, буроугольного удобрения, которое является источником оптимизации макроминерального питания и действия других активных компонентов именно БГФ-1А.

Влияние состава грунтосмеси и буроугольных удобрений на пигментный состав овсяницы представлены в табл. 6.

Таблица 6

Влияние состава грунтосмеси и буроугольных удобрений на пигментный состав овсяницы

Содержание породы АКХЗ, %	Внесение буроугольных удобрений	Суммарный хлорофилл	Хлорофилл а	Хлорофилл b	Суммарные каротиноиды	Отношение хлорофиллов а/б	Отношение: Хлорофилл а /Каротиноиды	Отношение: Хлорофилл b /Каротиноиды
95	Нет	3,61	1,64	1,24	0,18	1,32	8,94	6,77
	БГФ-1А	2,76	1,18	0,95	0,10	1,24	11,39	9,21
75	Нет	3,06	1,32	1,07	0,12	1,23	10,81	8,78
	БГФ-1А	3,08	1,29	1,08	0,13	1,20	10,34	8,64
НСР _{0,5}		0,22	0,11	0,07	0,03	0,05	1,73	1,69

Примечание: содержание пигментов в мг/г сырой массы.

Установлено влияние состава грунтосмеси на содержание пигментов в растениях овсяницы. Максимальные показатели по содержанию как хлорофилла, так и каротиноидов соответствуют варианту грунтосмеси с 95 % -ным содержанием породы коксохима без удобрений (различия статистически достоверны на 95% уровне достоверности). То есть, в максимально стрессовых условиях жизни растительный организм максимально реализует потенциальные генетически заложенные функциональные возможности фотосинтетической системы. Увеличение содержания пигментов является одной из неспецифических реакций адаптации в условиях действия стрессовых факторов в данном опыте: неблагоприятных для произрастания растений структурных свойств грунтосмеси и токсического воздействия тяжелых металлов. Снижение содержания породы АКХЗ в составе грунтовой смеси до 75% вызывает уменьшение содержания фотосинтетических пигментов достоверно на 95 %-м уровне достоверности. Этот факт обусловлен улучшением условий жизни для растения за счет лучшей аэрации и обменных процессов в корневой системе, вследствие улучшения структурных свойств грунтосмеси и снижения токсического воздействия химических агентов. Аналогичные результаты исследований фотосинтетической системы получены авторами [22] на пшенице при выращивании на почвах с разным содержанием тяжелых металлов. Увеличение содержания пигментов при максимальных в ряду изученных почвенных концентрациях тяжелых металлов авторы объясняют тем, что фотосинтетическая система является наиболее филогенетически древней и базисной для поддержания жизнеспособности и продуктивности растений. Поэтому повышение метаболизма пигментов является одной из первых защитных реакций для выживания в стрессовых условиях. Авторами [22] также установлен нерегулярный колебательный характер взаимосвязи концентрации тяжелых металлов и содержания фотосинтетических пигментов в опытных растениях.

Исходя из вышесказанного, вполне закономерным результатом является снижение содержания фотосинтетических пигментов при внесении в грунтосмеси, содержащие 95% породы АКХЗ, буроугольных минеральных удобрений, что оказывает мощный положительный эффект на трофические процессы в растениях.

А вот в варианте внесения БГФ-1А в грунтосмеси, содержащие 75% породы АКХЗ, наблюдается тенденция к увеличению содержания хлорофиллов и статистически достоверное на 95% уровне достоверности увеличение содержания каротиноидов. Этот факт также логически объясним, исходя из эмпирически полученных данных как в нашей работе, так и авторами [23], а также предполагаемого механизма «ответа» растения на снижение силы стрессового фактора, снижением силы функционального «напряжения» фотосинтетической системы. Таким образом, на основании результатов двухфакторного анализа установлено, что влияние БГФ-1А на содержание фотосинтетических пигментов в растениях овсяницы наблюдается только на фоне высокого содержания породы АКХЗ в грунтовой смеси.

Внесение буроугольных удобрений снижает содержание хлорофилла *a* не зависимо от состава грунтосмеси, а хлорофилла *b* и суммарных каротиноидов – только при 5%-м содержании терриконита (см. табл. 6). То есть, изменение содержания хлорофилла *a* при изменении степени стрессовости условий – наиболее чувствительный и лабильный показатель. Уменьшение содержания породы в составе грунтосмеси при отсутствии удобрений существенно снижает содержание пигментов в листьях овсяницы, как хлорофиллов, так и каротиноидов (рис. 1). Однако при внесении БГФ-1А реакция пигментного состава на изменение доли породы имеет противоположное направление. То есть, при снижении содержания породы на фоне буроугольного удобрения наблюдается тенденционное увеличение содержания хлорофиллов и достоверное увеличение содержания суммарных каротиноидов.

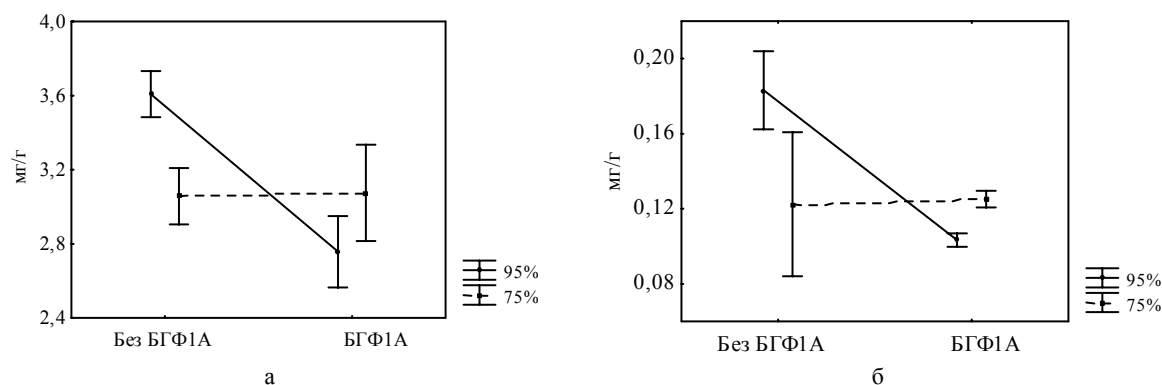


Рис. 1. Влияние состава грунтовой смеси на содержание суммарных хлорофиллов (а) и каротиноидов (б) овсяницы.
Примечание: содержание пигментов в мг/г сырой массы.

Причина и механизм стимуляции синтеза фотосинтетических пигментов на фоне удобрений при снижении в грунтовой смеси доли породы АКХЗ с 95% до 75% имеют иной характер, чем ответная реакция на стресс: увеличение содержания пигментов происходит вследствие оптимизации условий произрастания.

Таким образом, в максимально стрессовых условиях жизни растительный организм максимально реализует потенциальные генетически заложенные функциональные возможности фотосинтетической системы [24]. Увеличение содержания пигментов, и прежде всего, хлорофилла *a*, является одной из неспецифических реакций адаптации в условиях действия стрессовых факторов. Как уже говорили, в данном опыте этими факторами являются неблагоприятные структурные свойства грунтовой смеси и токсическое воздействие тяжелых металлов. Но усиление пигментного синтеза при снижении интенсивности стрессового фактора за счет уменьшения доли породы в составе грунтовой смеси на фоне БГФ-1А говорит об оптимизации условий произрастания.

В соответствии с LSD тестом Фишера на гомогенные группы (табл. 7) соотношение концентраций хлорофиллов *a* и *b* уменьшается при снижении действия факторов стресса (уменьшение содержания породы в составе грунтовой смеси и внесение удобрений).

Таблица 7

LSD тест Фишера соотношения концентраций хлорофиллов на гомогенность групп по фактору содержания породы в составе грунтовой смеси и фактору внесения буроугольного удобрения.

Содержание породы АКХЗ, %	hl a/hl b	Группы гомогенности	
		1	2
75	1,21	****	
95	1,28		****
Удобрение		Группы гомогенности	
БГФ1А	1,22	****	
Без удобрений	1,28		****

Примечание: hl a/hl b – отношение содержания хлорофилла *a* и хлорофилла *b* в листьях овсяницы.
Различия достоверны на 95%-м уровне

Хлорофилл *a* является компонентом как коровых комплексов, так и периферической антенны фотосистем ФС1 и ФС2, тогда как хлорофилл *b* преимущественно является компонентом периферической антенны обеих фотосистем. В связи с этим изменение отношения hla/hlb указывает на изменение соотношения между комплексами реакционных центров фотосистем и светособирающего комплекса ССК. Таким образом, оптимизация условий произрастания за счет уменьшения доли породы коксохима и внесения буроугольного удобрения приводит не только к изменению содержания хлорофилла, но, вероятно, и к перестройке систем фотосинтеза овсяницы.

Уменьшение доли хлорофилла *a* в опыте соответствует повышению прироста зеленой массы овсяницы (рис. 2, а). Это согласуется с литературными данными [25] которые указывают на то, что снижение показателя hla/hlb – позитивный фактор, который коррелирует, например, с повышением урожайности пшеницы. Оптимальным соотношением содержания хлорофиллов *a* и *b*, соответствующим максимальному приросту зеленой массы овсяницы в данном опыте, является величина 1,2.

Обнаружена положительная корреляционная зависимость (рис. 2, б) пероксидазной активности овсяницы и соотношения хлорофиллов *a* к *b*, что говорит о согласованном участии пероксидазы и предполагаемых структурных изменений фотосистем в адаптационном механизме растения.

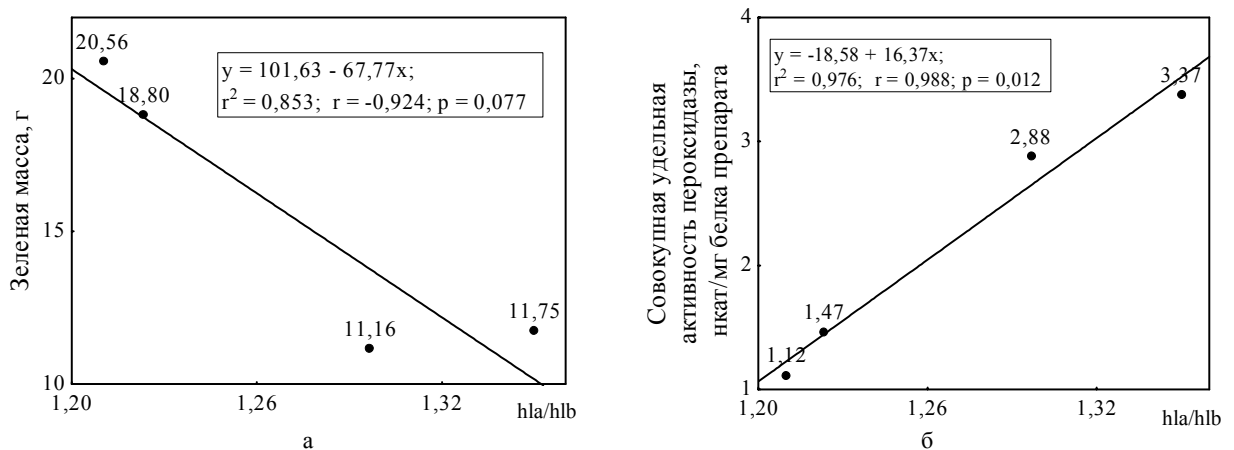


Рис. 2. Зависимость зеленой массы (а) и совокупной удельной активности пероксидазы в тканевых экстрактах из зеленой массы овсяницы (б) овсяницы от соотношения содержания хлорофиллов *a* и *b* (hla/hlb)

Выводы. Таким образом, на основании анализа результатов исследований можно подвести итоги.

При рекультивации грунтосмесей породы АКХЗ и терриконтита использование буроугольных удобрений способствует оптимизации условий выращивания и получения прироста растительной массы овсяницы луговой (*Festuca pratensis*).

Снижение удельной активности цитоплазматической и ионосвязанной изоформ пероксидазы, а также совокупной удельной пероксидазной активности при рекультивации грунтосмесей породы АКХЗ и терриконтита является показателем оптимизации условий выращивания овсяницы луговой.

Отношение цитоплазматической и ионосвязанной форм пероксидазной активности может служить показателем оптимизации системы грунт-растение. Для овсяницы оптимальным в условиях опыта является величина показателя 2,92.

Увеличение содержания пигментов фотосинтетической системы, и в первую очередь хлорофилла *a*, является одной из неспецифических реакций адаптации в условиях действия стрессового фактора. Предположительно, компенсаторный механизм фотосистемы в условиях крайней стрессовости базируется, прежде всего, на увеличении содержания хлорофилла *a*, а потом уже хлорофилла *b* и суммарных каротиноидов.

Оптимизация условий выращивания овсяницы луговой *Festuca pratensis* как при внесении БГФ1А, так и при снижении доли терриконтита приводит к снижению величины отношения содержания хлорофилла *a* к хлорофиллу *b*. В конкретных условиях произрастания для овсяницы оптимальным является значение показателя 1,2.

Обнаружена положительная корреляционная связь между совокупной удельной пероксидазной активностью тканевых экстрактов из зеленой массы овсяницы с соотношением содержания хлорофиллов *a* и *b*, что свидетельствует о согласованном участии пероксидазы и предполагаемых структурных изменений фотосистем в адаптационном ответе растений.

В целом, полученные результаты подтверждают высокую эффективность применения гуминовых препаратов для экологической корректировки экосистем, а также служат основой для разработки методических рекомендаций и схемы лабораторных и деляночных опытов на культурах, используемых для озеленения эродированных почв и промышленных грунтов.

РЕЗЮМЕ

Вивчено адаптаційні реакції костриці лугової в залежності від складу грунтоsumіші породи Авдієвського коксохімічного заводу, породи терикону і буровугільних органо-мінеральних добрив. Встановлено існування кореляційних зв'язків зміни активності форм пероксидази, складу і співвідношення фотосинтетичних пігментів і приросту маси костриці лугової в залежності від складу грунтоsumіші. Встановлено, що буровугільні гумінові органо-мінеральні добрива є ефективними стимуляторами-адаптогенами при рекультиватії промислових відвалів.

Ключові слова: адаптація, костриця, пероксидаза, фотосинтетичні пігменти, буровугільні добрива, породи вуглезабагачення, рекультиватія.

SUMMARY

The influence of the different mixtures of the breed of coke plant, slagheap and humic fertilizings on biological and biochemical indices of *Festuca pratensis* Huds. is studied. The adaptive responses of *Festuca pratensis* Huds. is studied as well. The influence of the ground mixture on the activity of forms of peroxidase and the consisting of photosynthetic pigments and growing of mass of *Festuca pratensis* Huds. is established. It's established that humic fertilizings are effective stimulators for using in reclamation of industrial waste dumps.

Keywords: adaptation, *Festuca pratensis* Huds., peroxidase, photosynthetic pigments, humic fertilizings, reclamation, breed coal preparation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Відновлення порушених природних екосистем: зб. наук. праць за матеріалами Третьої міжнар. наук. конф., (Донецьк, 7-9 жовт. 2008 р.) / Рада ботанічних садів та дендропарків України, Донецький ботанічний сад НАН України. – Донецьк: Цифрова типографія, 2008. – 632 с.
2. Панов Б. С. Актуальные проблемы экологии Донбасса [Электронный ресурс] Электронный документ. – Режим доступа: <http://roman.by/r-96574.html>.
3. Природные гуминовые вещества: взаимосвязь природы, способов выделения, физико-химических и биологических свойств / Ю. Н. Зубкова, А. В. Бутюгин, А. Л. Антонова и др. – Донецк: ДонНУ, 2008. – 171 с.
4. Гуминовые препараты как средство управления продукционным процессом растений в условиях критического земледелия Донбасса / А. В. Бутюгин, Ю. Н. Зубкова, А. Л. Антонова и др. // Продукционный процесс растений: теория и практика эффективного ресурсосберегающего управления: труды Всерос. конф. с междунар. участием, (Санкт-Петербург, 1-3 июля. 2009 г.) / ГНУ АФИ Россельхозакадемии. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2009. – С. 54-55.
5. Влияние гуминовых препаратов на антистрессовую устойчивость растений. Сообщение 1. / Ю. Н. Зубкова, И. А. Рыктор, А. Л. Антонова, А. В. Бутюгин // Вісник ДонНУ, Сер. А: Природничі науки, 2009. – Вип. 1. – С. 593-597.
6. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения: зб. науч. трудов в 8-ми томах; под ред. С. С. Драгунова, В. П. Попова, Л. А. Христовой. – К: Урожай, 1968. – Т. 3. – 387 с.
7. Похомова В. М. Основные положения современной теории стресса и неспецифический адаптационный синдром у растений / В. М. Похомова // Цитология. – 1975. – Т. 37, № 1-2. – С. 66-91.
8. Пронина Н. Б. Экологические стрессы (причины, классификация, тестирование, физиолого-биохимические механизмы) / Н. Б. Пронина. – М.: Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 2000. – 310 с.
9. Андреева В. А. Фермент пероксидаза / В. А. Андреева. – М.: Наука. – 1988. – 128 с.
10. Горюва А. И. Гуминовые вещества / А. И. Горюва, Т. С. Орлов, О. В. Щербенко. – К.: Наук. думка, 1995. – 304 с.
11. Заява на корисну модель 201013914 Україна, МПК А 01 В 79/02. Спосіб рекультивациі сховищ відходів вуглезбагачення / О. В. Бутюгін, М. Б. Узденніков, М. В. Гнеденко, Ю. М. Зубкова, В. В. Кирбаба; заявник і патентовласник Донецький національний університет (Україна); заявл. 22.11.2010 р.
12. Пат. 23927 А Україна, МПК C05F 11/02. Органо-мінеральне добриво / Ю. М. Зубкова, О. В. Бутюгін, В. О. Буллі; заявник і патентовласник Донецький державний університет; – № 94128100; заявл. 20.12.1994; опубл. 31.08.1998, Бюл. № 4.
13. Festuca pratensis Huds. – Овсяница луговая / И. А. Губанов, К. В. Киселева, В. С. Новиков, В. Н. Тихомиров // Иллюстрированный определитель растений Средней России. В 3-х томах. – М.: Т-во научных изданий КМК, Ин-т технологических исследований, 2002. – Т. 1. – С. 244.
14. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта / Б. А. Доспехов. – М.: Колос, 1973. – 416 с.
15. Методы биохимического исследования растений / А. И. Ермаков, В. В. Арасимович, М. И. Смирнова-Иконникова; под ред. А. И. Ермакова. – Ленинград: Агропромиздат, 1987. – С. 107-108.
16. Гамбург К. З. Влияние разных ауксинов на рост табака и сои в суспензионной культуре / К. З. Гамбург, Е. Ф. Высоцкая, Л. А. Леонова // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 203. – С. 714-717.
17. Liem H. N. Quantitative determination of hemoglobin / H. N. Liem // Analytical biochemistry. – 1979. – Vol. 98. – P. 388-393.
18. Скоупс Р. Методы очистки белков / Р. Скоупс. – М.: Мир, 1985. – 392 с.
19. Приседський Ю. Г. Пакет програм для проведення статистичної обробки результатів біологічних експериментів / Ю. Г. Приседський. – Донецьк: Донецький нац. ун-т, 2005. – 116 с.
20. Муравин С. А. Агрохимия / Э. А. Муравин, В. И. Титова. – М.: Колос, 2010. – 463 с.
21. Папуна Н. В. Переработка терриконов методом агломерации / Н. В. Папуна, В. В. // Кочура: збірка доповідей 6 міжнар. наук. конф. аспірантів і студентів [Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів] (м. Донецьк, 17-20 квітня 2007 р. – Т. 1. – Донецьк: Донецький нац. тех. ун, 2007. – С. 50-51.
22. Ерофеева Е. А. Возникновение кросс-адаптации к осмотическому стрессу у проростков пшеницы при действии солей тяжелых металлов. 25.01.2010. Материалы сайта «МГУ: Научные исследования» <http://msu-research.ru> [Электронный ресурс] Электронный документ – Режим доступа: <http://msu-research.ru/index.php/biology/8-gidrobiology/259-cross-adaptation>
23. Ерофеева Е. А. Двухфазная зависимость некоторых эколого-морфологических и биохимических параметров листовой пластинки березы повислой от уровня автотранспортного загрязнения / Е. А. Ерофеева, В. С. Сухов, М. М. Наумова // Поволжский экологический журнал. – 2009. – № 4. – С. 288-295.
24. Полякова И. Б. Фотосинтез и его регуляция [Электронный ресурс] Электронный документ – Режим доступа: <http://bio.1september.ru/2002/33/6.htm>.
25. Сезонные изменения содержания фотосинтетических пигментов у многолетних травянистых растений криолитозоны / К. А. Петров, В. Е. Софронова, В. А. Чепалов и др. // Физиология растений. – 2010. – Т. 57, № 2. – С. 192-199.

Поступила в редакцию 14.03.2011 г.

ПОШУК НОВИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН СЕРЕД СУЛЬФОЛЕНОВІСНИХ АМІДІВ ТА ЇХ ЛАКТАМІВ

В. В. Суховєєв, О. В. Суховєєв, М. Б. Лисенко
 Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

У статті розглянуті сульфоленовісні аміди та їх лактами в якості фармакологічно активних речовин. Досліджено спектральні, фізико-хімічні особливості синтезованих речовин та взаємозв'язок "структура – активність" одержаних сполук.

Ключові слова: сульфолен-3, структурні та фізико-хімічні особливості синтезованих речовин, зв'язок "структура – активність".

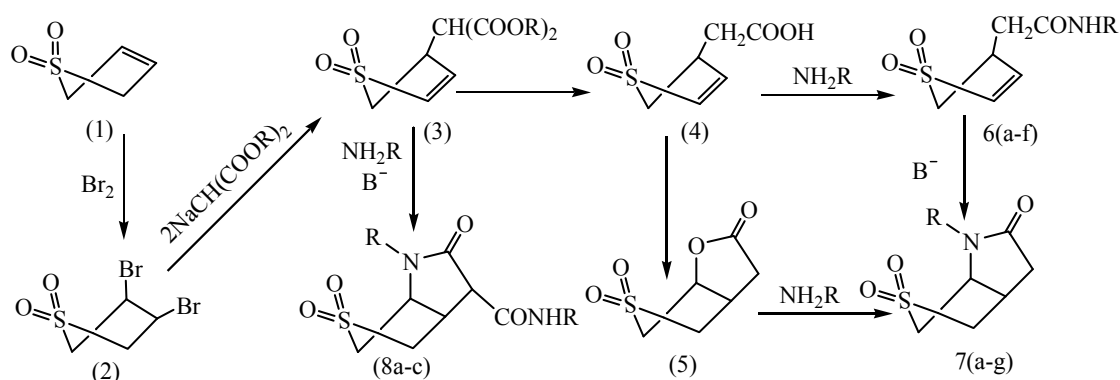
Вступ. Низькомолекулярні біорегулятори, до яких належать і лікарські препарати та хімічні засоби захисту рослин, виконують різноманітні функції в живих організмах. Вони регулюють процеси обміну речовин, росту і розвитку організмів, стимулюють процеси обміну тощо [1, 2].

Тому встановлення закономірностей впливу нових синтетичних речовин на живі організми залежно від їх будови, є перспективним напрямком хіміко-фармацевтичних досліджень. Слід зазначити, що впровадження результатів наукового пошуку в практику є кропіткою та тривалою у часі справою. Лише невелика частина синтезованих сполук, що проходять скринінг, виявляють необхідні корисні властивості [2]. Прискорити такий пошук може застосування комп'ютерних програм та логіко-комбінаторних методів для відбору необхідних структур і прогнозованого синтезу біологічно активних речовин [3]. Так, наприклад, прогнозований пошук нових фармакологічних засобів на основі гетероциклічних сполук дозволив виявити серед похідних 1,3,5-триазину не лише пестициди [4], а й сполуки з широким спектром фармакологічної активності (антиоксидантна, анальгезуюча, протизапальна, седативна, протипухлинна та ін.) [5, 6].

Перспективними серед гетероциклічних сполук можуть бути й похідні сульфолену-3, які поєднують у собі біонестійкість, малу токсичність та високу реакційну здатність, тому й знайшли застосування як хімічні засоби захисту рослин, вихідні речовини для одержання текстильно-допоміжних матеріалів, пестицидів, феромонів, регуляторів росту рослин, протизапальних лікарських засобів, проміжних сполук в органічному синтезі [7 – 9]. Тому одержання нових похідних сульфолену-3 та дослідження їх біологічних властивостей є актуальним для сучасної хімії [8].

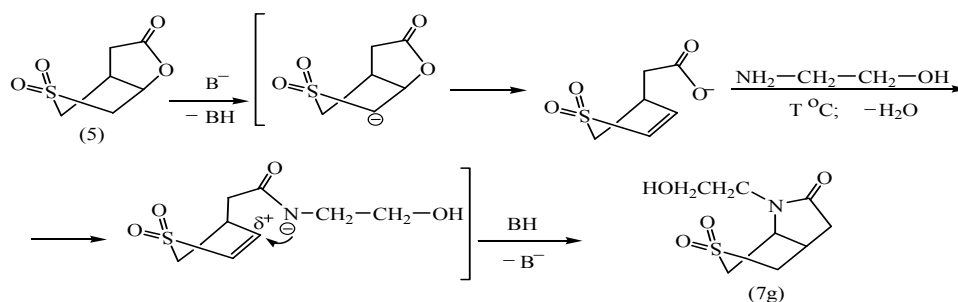
Метою зазначеної роботи є вивчення взаємозв'язку "структура – активність" серед похідних сульфолену-3. Об'єктом дослідження було обрано сульфоленовісні аміди та їх лактами в якості нових фармакологічно активних речовин.

Основний розділ. Сульфоленовісні аміди та їх лактами одержані нами за методиками, запропонованими раніше [10, 11]:



де R: CH₃ (3); H (6a, 7a), C₄H₉-*трет* (6b, 7b), C₆H₅ (6c, 7c), C₆H₄CH₃ (6d, 7d), C₆H₄OCH₃ (6e, 7e); C₆H₄Cl (6f, 7f), CH₂ – CH₂ – OH (7g).

Результати та їх обговорення. Утворення лактаму 7g із лактону 5 можна уявити наступним чином: лактон 5 у присутності основ реагує з етаноламіном із розкриттям кільця і утворенням ненасиченого аміду. Перенос реакційного центру на атом Нітрогену приводить за внутрішньомолекулярної циклізації [9] до лактаму 7g:



Склад і будову амідів **6(a-f)** та лактамів **7(a-g)** і **8(a-c)** підтверджено елементним аналізом і спектрально. Так, в ІЧ-спектрах зазначених речовин присутні смуги поглинання νSO_2 – групи при 1100-1125, 1290-1320 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{O}$ – групи при 1660-1760 cm^{-1} та νNH – групи при 3280-3470 cm^{-1} .

Таблиця 1

ІЧ спектри лактамів 7(a-g) та 8(a-c)

№ сполуки	Структурна формула: 	ІЧ спектри, cm^{-1}		
		νSO_2	$\nu\text{C}=\text{O}$	νNH
7a	$R^1 = H, R = H$	1125, 1315	1760	3390
7b	$R^1 = H, R = \text{NC}_4\text{H}_9\text{-mpet}$	1115, 1310	1685	–
7c	$R^1 = H, R = \text{NC}_6\text{H}_5$	1100, 1290	1692	–
7d	$R^1 = H, R = \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-n}$	1110, 1308	1690	–
7f	$R^1 = H, R = \text{NC}_6\text{H}_4\text{Cl-n}$	1098, 1298	1685	–
7g	$R^1 = H, R = \text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1125, 1320	1675	–
8a	$R^1 = H, R = \text{NH}$	1125, 1308	1670, 1710	3345, 3470
8b	$R^1 = \text{CONHNH}_2, R = \text{NNH}_2$	1115, 1295	1660, 1675	3290, 3365
8c	$R^1 = \text{CONHNHC}_6\text{H}_5, R = \text{NNHC}_6\text{H}_5$	1100, 1295	1700	3280, 3315

У спектрах ЯМР ^{13}C (табл. 2) крім сигналів, що належать α -карбонівому атому сульфоланового кільця (51-57 млн $^{-1}$) в усіх спектрах містяться сигнали CH_2 - груп лактамного циклу (35-36 млн $^{-1}$).

Таблиця 2

 ЯМР ^{13}C спектри біциклічних (5 + 5) тіолан-1,1-діоксидів

Сполука	Структурна формула: 	Розчинник	C_3	$\text{C}_{4,6}$	C_7	C_8	$\text{C}=\text{O}$	Інші сигнали
7b	$R^1 = H, R = \text{NC}_4\text{H}_9\text{-mpet}$	ДМСО d_6	35,0 т.	51,1 т., 51,9 т.	58,3 д.	28,7 д.	177,0 с.	Bu-t: 57,5 с., 24,7 кв.
7d	$R^1 = H, R = \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-n}$	ДМСО d_6	36,7 т.	52,0 т., 53,5 т.	58,0 д.	28,8 д.	171,9 с.	C_7H_7 : 20,4к., 122,9д., 129,2 д., 134,6 с., 134,8 с.
7g	$R^1 = H, R = \text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	ДМСО d_6	35,9 т.	51,7 т., 53,8 т.	57,5 д., 29,3 д.	29,3 д.	172,8 с.	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$: 43,8 т., 58,3 т.
8a	$R^1 = H, R = \text{NH}$	CF_3COOD	36,7 т.	56,7 т.	56,9 д.	56,4* д.	174,0 с., 176,4 с.	–

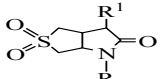
Примітка: * – не однозначно

Положення сигналів, що належать групам $CH-N$ і $CN-CH_2$ (28-30 і 56-59 млн⁻¹ відповідно, також мало залежить від замісника. Сигнали при 172–177 млн⁻¹ віднесені нами до $N-CO$ групи.

Зникнення у спектрах ЯМР ¹³C і ПМР (табл. 3) сигналів вінільних протонів підтверджує утворення відповідних біциклічних систем.

Таблиця 3

ПМР спектри біциклічних (5 + 5) тіолан-1,1-діоксидів

Сполука	Структурна формула: 	Розчинник	Хімічний зсув протонів, млн ⁻¹ , мультиплетність	
			*6a – H	інші сигнали
7a	$R^1 = H, R = H$	CF_3COOH $(CD_3)_2CO$	4,45	2,38, д.д., – 3 CH_2 7,8, с., NH
7b	$R^1 = H,$ $R = NC_4H_9-mpet$	CF_3COOH $(CD_3)_2CO$	4,63 5,20	1,36, с., CH_3
7c	$R^1 = H, R = NC_6H_5$	$CDCl_3$	5,04	1,13, с., CH_3 ; 2,69 д.д., 3,02, д.д. – 3 CH_2
7d	$R^1 = H,$ $R = NC_6H_4CH_3 - n$	$CDCl_3$	5,00	2,35, с., CH_3 ; 2,70, д.д., 3,02, д.д., – 3 CH_2

Складні мультиплети інтенсивністю ¹H із центрами при 4,45; 4,63; 5,04 і 5,00 віднесені нами до протону атома Карбону, зв'язаного з Нітрогеном у лактамному циклі. Синтезованим біциклом приписана *цис*-конфігурація, оскільки для реакцій внутрішньомолекулярної циклізації характерне лише *цис*-сполучення. Утворення *транс*-ізомеру по сульфолоановому кільцю у цій реакції в літературі не описане.

Температури плавлення одержаних речовин, їх виходи та елементний аналіз наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Температури плавлення та виходи (%) одержаних амідів та їх лактамів

Сполука	Емпірична формула	Знайдено, %		Вирахувано, %		Т _{пл.} , °C	Вихід, %
		S	N	S	N		
6a	$C_6H_9NO_3S$	18,5	8,0	18,3	8,0	171–172	92
6b	$C_{10}H_{17}NO_3S$	14,0	6,0	13,8	6,0	107–108	89,1
6c	$C_{12}H_{13}NO_3S$	12,8	5,4	12,8	5,2	134–135	86,0
6d	$C_{13}H_{15}NO_3S$	12,2	5,0	12,1	5,2	141–142	95,0
6e	$C_{13}H_{15}NO_4S$	11,5	5,2	11,4	5,0	162–163	74,3
6f	$C_{12}H_{13}NO_3SCL$	11,4	5,2	11,3	4,9	151–153	89,1
7a	$C_6H_9NO_3S$	18,5	8,0	18,3	8,0	191–192	81,3
7b	$C_{10}H_{17}NO_3S$	13,8	6,0	13,8	6,0	194–95	96,9
7c	$C_{12}H_{13}NO_3S$	12,8	5,6	12,8	5,2	176–177	98,6
7d	$C_{13}H_{15}NO_3S$	12,1	5,5	12,1	5,2	216–217	98,7
7e	$C_{13}H_{15}NO_4S$	11,3	5,2	11,4	5,0	219–221	94,8
7f	$C_{12}H_{13}NO_3SCL$	11,4	5,2	11,3	4,9	169–170	94,3
7g	$C_8H_{13}NO_4S$	14,5	6,5	14,6	6,4	129–131	52,5
8a	$C_7H_{10}N_2O_4S$	14,6	12,9	14,7	12,8	247–248	89,3
8b	$C_7H_{12}N_4O_4S$	12,6	22,5	12,9	22,6	228–229	82,17
8c	$C_{19}H_{20}N_4O_4S$	8,1	14,0	8,0	14,0	212–214	79,3

Експериментальна хімічна частина. 4-Амінокарбоксиметилсульфолан-2-іл (**6a**) [11]. Через охолоджений до 0 °C розчин 5,82 г (0,03 моль) хлорангідриду в 40 мл пропанону пропускають надлишок газоподібного амоніаку. Осад відфільтровують, фільтрат упарюють та перекристалізують сухий залишок із води або водно-спиртового розчину.

Аналогічно до сполуки **6a** одержані **6(b-f)**.

Цис-2-оксо-3а,4,6,6а-тетрагідро-3Н-тієно[4,3-*d*]пірол-5,5-діоксид (**7a**) [10]. До розчину 2 г КОН в 200 мл води додають 5,25 г (0,03 моль) амід (**6a**). Суміш нагрівають на киплячій водяній бані протягом однієї години і охолоджують до кімнатної температури. Підкиснюють HCl до pH≈7 і воду відганяють. За даними ТШХ реакційна суміш містить амід, біцикл і 3-амінокарбоксиметилсульфол-2. Очищують лактам від домішок кип'ятінням у метанолі з активованим вугіллям з наступною перекристалізацією з водно-спиртового розчину.

Аналогічно до сполуки **7a** одержані **7(b-f)**.

Цис-2-Оксо-3а,4,6,6а-тетрагідро-3Н(гідроксіетил)-тієно[4,3-*d*]пірол-5,5-діоксид (**7g**) [12]. Розчиняють 5,28 г (0,03 моль) лактону **5** у 8 мл моноетаноламіну, перемішують до повного розчинення. Реакційну суміш кип'ятять протягом 12 годин. Надлишок етаноламіну відганяють, а сухий залишок перекристалізують із водно-спиртового розчину. Одержують 3,472 г **7g** у вигляді кристалічної речовини білого кольору.

Цис-2-оксо-3а(амінокарбоніл),4,6,6а-тетрагідро-3Н-тієно[4,3-*d*]пірол-5,5-діоксид (**8a**). До 20 мл 25% амоніаку додають 5 г 0,02 моль малонату **3** і нагрівають протягом 8 год. За температури 50–60 °С. Воду відганяють, а сухий залишок перекристалізують із водно-спиртового розчину.

Із малонату **3** і гідразингідрату або фенілгідразину за методикою речовини **8a** одержані сполуки **8(b,c)**.

Експериментальна фармакологічна частина. Моделювання фармакологічної активності одержаних сполук **6(a-f)**, **7(a-f)** проведено нами за допомогою комп'ютерної програми PASS (Prediction of Activity spectra for Substances) версії 1.703.

Результати фармакологічної дії сполук (**6a-f**) узагальнено в табл. 5.

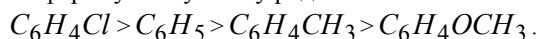
Таблиця 5

Залежність активності сполук **6(a-f)** від їх будови (у %)

Сполука	Замісник <i>R</i>	1	2	3	4	5	6	7
6a	<i>H</i>	71,4	71,4	62,6	61,1	45,2	67,7	54,0
6b	$C_4H_9-трет$	59,5	81,2	82,5	45,4	58,8	65,3	29,1
6c	C_6H_5	55,3	66,5	42,7	56,5	43,6	55,5	–
6d	$C_6H_4CH_3$	71,8	41,2	36,7	62,7	57,8	49,8	60,6
6e	$C_6H_4OCH_3$	36,9	31,9	38,3	38,9	–	39,2	–
6f	C_6H_4Cl	52,7	78,4	–	61,9	45,7	60,1	–

1-Mucomembranous protector; 2-Transferase stimulant; 3-Fibrinogen receptor antagonist; 4-Transferase inhibitor; 5-CYP2C9-Cys144 substrate; 6-GST A substrate; 7-Fibrinolytic.

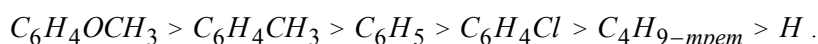
Відповідно до наведеної таблиці, фармакологічна активність амідів **6(a-f)** залежить від електронних властивостей замісника *R* в амінній компоненті. Так, для сполук **6(c-f)** зміна електронних властивостей замісника *R* в ароматичному кільці (рис. 1) призводить до зменшення стимулювання трансфераз у наступному ряді:



Впливає на фармакологічну активність амідів і просторові ефекти замісників *R*. Так, заміна в амідній компоненті атома *H* на $C_4H_9-трет$

призводить до зменшення протекторної дії сполук на мукомембрану з 71,4 до 59,5%, фібринолітичної дії з 54,0 до 29,1%, тоді як підвищується стимулювання трансфераз на 10,2% і як антагоніста рецептора фібриногену на 19,9%.

Створення лікарських протипухлинних засобів, які були б малотоксичними для клітин організму, є перспективним напрямом пошукових робіт. Одним із факторів, що зменшує токсичний вплив, є глутатіон-S-трансфераза (GST). CYP2C9-Cys144 substrate-тест показав, що сульфоленомісні амідні є перспективними як тест-об'єкти. Так, їх активність збільшується у такому ряді замісників *R*:



Цей ряд співпадає зі зменшенням просторових перешкод замісника та зміною його електронних властивостей.

Слід також зазначити, що стимулююча і антагоністична дія характерна для сполуки **6b**, а сполуки **6a** і **6d** виявляють високу протекторну дію.

Результати фармакологічної дії досліджуваних амідів та лактамів узагальнено в табл. 6, 7.

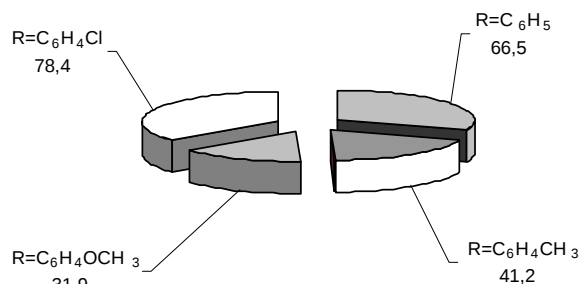


Рис. 1. Залежність стимулювання трансфераз від електронних властивостей замісника *R* в амідах **6(c-f)**

Таблиця 6

Залежність активності лактамів **6(a-f)** від їх будови (у %)

Сполука	Замісник <i>R</i>	1	2	3	4	5	6	7
6a	<i>H</i>	34,0	47,5	41,9	52,8	40,6	49,5	—
6b	<i>C₄H₉-mpet</i>	—	37,1	31,1	—	35,5	48,7	—
6c	<i>C₆H₅</i>	26,9	31,7	37,3	37,9	37,4	46,7	—
6d	<i>C₆H₄CH₃</i>	29,0	—	33,8	34,6	43,7	35,9	—
6e	<i>C₆H₄OCH₃</i>	—	—	32,9	—	—	32,6	—
6f	<i>C₆H₄Cl</i>	—	53,2	—	42,2	39,4	50,7	—

1-Mucomembranous protector; 2-Transferase stimulant; 3-Fibrinogen receptor antagonist; 4-Transferase inhibitor; 5-CYP2C9-Cys144 substrate; 6-GST A substrate; 7-Fibrinolytic.

Відповідно до табл. 5 і 6, фармакологічна активність лактамів **7(a-f)**, порівняно з амідом **6(a-f)**, зменшується. Це можна пояснити зникненням спряженості подвійних зв'язків та зникненням *NH*-угруповання за рахунок циклізації. Слід зазначити, що лактами можуть бути перспективними в якості інгібіторів ферментних систем (табл. 7).

Таблиця 7

Залежність активності сполук **7(a-f)** від їх будови (у %)

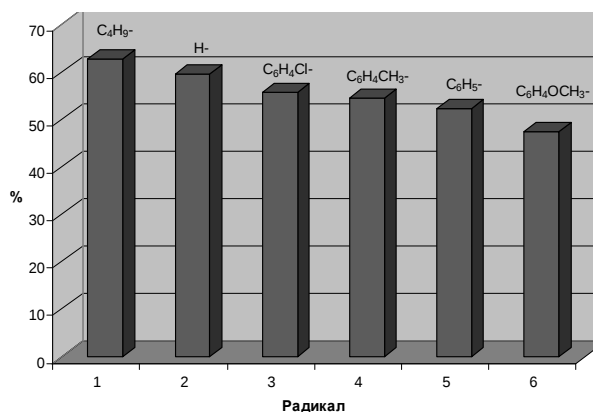
Сполука	Замісник <i>R</i>	1	2	3	4	5	6	7
7a	<i>H</i>	58,9	58,8	66,5	60,5	58,8	59,6	38,9
7b	<i>C₄H₉</i>	76,1	36,4	49,3	54,5	27,3	62,7	58,6
7c	<i>C₆H₅</i>	54,6	35,9	40,0	54,5	41,6	52,2	42,3
7d	<i>C₆H₄CH₃</i>	45,4	36,9	38,5	49,0	28,0	54,6	42,8
7e	<i>C₆H₄OCH₃</i>	31,6	34,2	36,5	46,7	—	47,5	21,2
7f	<i>C₆H₄Cl</i>	40,3	—	36,2	48,5	43,3	55,8	25,5

1-Alkylacetylgllycerophosphatase inhibitor; 2-CYP2C12 substrate; 3-Prostate disorders treatment; 4-Antiglaucomic; 5-Chloride peroxidase inhibitor; 6-Membrane permeability inhibitor; 7-All-trans-retinyl-palmitate hydrolase inhibitor.

Згідно з табл. 4, досліджувані лактами є досить перспективними для пошуку нових лікарських засобів. Їх активність також пов'язана з електронними та просторовими властивостями замісників *R* у лактамному циклі. Так, сполука **7b** може бути перспективним засобом для лікування розладів простати, а поява алкільного або метоксильного замісника в бензеновому циклі зменшує їх активність.

Залежність інгібування проникності мембран від електронних властивостей замісника *R* в лактамах **7(a-f)** розглянута на рис. 2.

Зазначений ряд добре корелює з константою Брауна (σ^+), яка характеризує міру взаємодії замісника в ароматичному кільці з позитивним зарядом, що виникає в процесі реакції [13] та інгібуванням проникності мембран (табл. 8).

Рис. 2. Залежність інгібування проникності мембран від електронних властивостей замісника *R* в лактамах **7(a-f)**

Таблиця 8

Кореляція між інгібуванням проникності мембран (у %) сполуками **7(e-f)** та константою Брауна (σ^+)

Замісник <i>R</i>	<i>C₆H₄Cl</i> - <i>n</i>	<i>C₆H₄CH₃</i> - <i>n</i>	<i>C₆H₅</i>	<i>C₆H₄OCH₃</i> - <i>n</i>
Інгібування, %	55,8	54,6	52,2	47,5
Константа σ^+	0,78	0,11	0,00	-0,31

Висновки. Одержано сульфолоновмісні амідом **6(a-f)** та їх лактами **7(a-g)**, **8(a-c)** і досліджено їх спектральні та деякі фізико-хімічні особливості. Синтезовані речовини протестовано на фармакологічну активність. Встановлено взаємозв'язок "структура – активність" серед зазначених речовин. Знайдена кореляція між здатністю до інгібування проникності мембран залежно від електронних властивостей

замісника R в лактамах **7(c-f)** та константою Брауна. Показано, що при урахуванні одержаних закономірностей серед сульфолоновмісних амідів та їх лактонів можливий пошук нових фармакологічних засобів широкого спектру дії.

РЕЗЮМЕ

В статье рассмотрены сульфоленсодержащие амиды и их лактамы в качестве фармакологически активных веществ. Исследованы спектральные, физико-химические особенности синтезированных веществ и взаимосвязь "структура – активность" полученных соединений.

Ключевые слова: 3-тиолен-1,1-диоксид, структурные и физико-химические особенности синтезированных веществ, связь "структура – активность".

SUMMARY

Sulfolen-containing amides and their lactams was considered in the article as pharmacologically active substances. Spectral, physical and chemical characteristics of synthesized compounds and interdependence "structure – activity" were investigated.

Keywords: sulfolen-3, structural and physicochemical characteristics of the synthesized compounds, interdependence "structure – activity".

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Тюкавкина Н. А. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 544 с.
2. Регулятори росту на основі природної сировини та їх застосування в рослинництві / [В. К. Яворська, І. В. Драгозов, Л. О. Крючкова та ін.]; під ред. В. В. Моргуна – К.: Логос, 2006. – 176 с.
3. Розенблит А. Б. Логико-комбинаторные методы в конструировании лекарств. / А. Б. Розенблит, В. Е. Голендер. – Рига: Зинатне, 1983. – 352 с.
4. Мельников Н. Н. Пестициды: химия, технология и применение / Н. Н. Мельников. – М.: Химия, 1987. – 642 с.
5. Синтез похідних 2-R-(4,6-диморфолін-4-іл-1,3,5-триазин-2-іл)-N-метилгідразинкарботіоаміду та дослідження їх антиоксидантної активності / Ю. В. Ренькас, В. В. Суховєєв, О. С. Смольський та ін. // Фармацевтичний журнал. – 2010. – № 4 – С. 68-75.
6. Cowpervedi A. J. Studies on S-Triazinyl Compounds As Potential Medicinal Agents / A. J. Tri Cowpervedi, G. S. Astik, R. R. Thaker et al. // J. Inst. Chem., Part I. – 1981. – Vol. 53, No 2. – P. 85-88.
7. Безменова Т. Э. Состояние и перспективы использования пятичленных циклических сульфонов для синтеза биологически активных веществ / Т. Э. Безменова // Физиологически активные вещества. – 1985. – № 17. – С. 3-18.
8. Суховєєв В. В. Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолену-3: біологічна активність // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 7. – С. 55-62.
9. Безменова Т. Э. Химия тиолен-1,1-диоксидов / Т. Э. Безменова. – Киев: Наукова думка, 1981. – 289 с.
10. Суховєєв В. В. Синтез и исследование свойств β-карбоксиметилтиолен- и тиолен-1,1-диоксидов и их производных: автореф. дис. ... канд. хим. наук.: спец. 02.00.13 "Нефтехимия" / В. В. Суховєєв. – К., 1987. – 18 с.
11. Синтез и некоторые свойства амидов 4-карбоксиметил-2-тиолен-1,1-диоксида / В. В. Суховєєв, С. М. Лукашов, В. И. Слуцкий, Т. Э. Безменова // Химия гетероциклических соединений. – 1984. – № 12. – С. 1622-1625.
12. Суховєєв В. В. 2-Оксо-3а, 4, 6, 6а-тетрагидро-3-Н (оксизтилен)-тиено [4,3d] пиррол-5, 5-диоксид (Лактам 4-этаноламинокарбонилметил-2-тиолен-1,1-диоксида // Азотистые гетероциклы и алкалоиды; под ред. В. Г. Карцева, Г. А. Толстикова. – Москва: ИРИДИУМ-ПРЕСС, 2001. – Т. 2 – С. 445.
13. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций / Г. Беккерм. – М., 1977 – 576 с.

Надійшла до редакції 31.03.2011 р.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОСНОВНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ТКАНЕЙ ОРГАНИЗМА ЧЕЛОВЕКА

*Е. В. Хомутова, В. М. Билобров**Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк*

На моделях различной степени сложности изучено влияние фазового состояния растворов на их буферные свойства. Проанализированы особенности формирования зависимостей буферной емкости (β) от pH мочи здоровых людей и больных мочекаменной болезнью (МКБ). Используя зависимости β от pH, нами продемонстрирован подход достоверного и количественного описания процессов протекающих в сложных биологических жидкостях посредством сочетания модельного эксперимента и расчетов. Установлено, что индивидуальный характер особенностей буферных свойств мочи больных МКБ обусловлен конкуренцией процессов комплексообразования и формирования гетерогенной фазы, что дает возможность использовать полученные результаты для разработки диагностического теста дооперационного определения форм нефролитиаза.

Ключевые слова: буферная емкость, модельные растворы, нефролитиаз.

Введение. Организм человека в ряде публикаций определяется, как физико-химическая система, существующая в окружающей среде в состоянии гомеостаза, который, в свою очередь, представляет собой относительное динамическое постоянство внутренней среды (крови, лимфы, тканевой и др. жидкостей) и, таким образом, характеризует устойчивость основных физиологических функций организма (кровообращения, дыхания, терморегуляции и т.д.).

Гомеостаз обеспечивается постоянством основных (базовых) физико-химических характеристик внутренней среды организма: ионной силы, осмолярности, редокс потенциала, полярности, поверхностного натяжения и др. У высших животных для этого используются различные физико-химические и физиологические механизмы, которые гармонически дополняют друг друга что, в свою очередь, предполагает тесную связь между «мерой здоровья» (или патологии), с одной стороны, и физико-химическими свойствами основных жидкостей организма, – с другой [1, 2]. К физико-химическим механизмам обычно относят цепи сопряженных буферных систем, которые в норме и обеспечивают жидкостям организма удивительную стабильность. Замечательной особенностью буферных систем является их выраженная гетерогенность, что дополнительно увеличивает их буферную емкость, и таким образом позволяет сохранить в организме резерв буферных соединений, за счет которых и обеспечивается дополнительное регулирование гомеостаза.

Для полноценной жизнедеятельности организма особенно важным представляется нормальное состояние кислотно-основного гомеостаза, при котором стабилизация значений pH жидкостей и тканей осуществляется посредством ряда систем, которые в жидких средах обеспечивают «нормальную» совместимость ионов образующих гетерогенную фазу. Эти же буферные системы определяют, и степень насыщения жидких сред малорастворимыми соединениями и устанавливают, т.о. направление изменения фазового состояния функциональных тканей путем их склерозирования или же разжижения [3]. Поэтому есть основания предполагать, что поддержание биологических жидкостей на пороге их пересыщения является результатом конкуренции в них процессов комплексообразования и образования солей [4, 5].

Постановка задачи. Настоящая работа нацелена на изучение механизма конкуренции процессов образования солей и формирования комплексов в буферных растворах моделирующих биологические жидкости человека. При этом предполагалось также установить те основные физико-химические процессы, которые обуславливают нарушения фазовой устойчивости жидких сред отдельных органов и организма в целом.

Построение решения задачи. Чтобы решить перечисленный выше комплекс проблем нами были измерены и проанализированы буферные свойства утренней мочи 10 здоровых волонтеров и 30 больных мочекаменной болезнью (МКБ), при этом группа больных оксалатным нефролитиазом состояла из 12, уратным – 11, фосфатным – 7 человек. Для этого значения буферной емкости мочи испытуемых нами рассматривались как величины обратные тангенсу угла наклона экспериментальных кривых ее потенциометрического титрования и рассчитывались по формуле:

$$\beta = C_{a(b)} \cdot \Delta V / (\Delta pH \cdot V_T)$$

где $C_{a(b)}$ – молярная концентрация титранта (кислоты или щелочи); V_T – общий объем титруемой мочи (в мл); ΔV – объем разовой порции добавляемого титранта (0,02 мл); ΔpH – соответствующие изменения pH титруемой мочи [6]. Точность и воспроизводимость экспериментальных данных, полученных при исследовании буферных свойств мочи здоровых людей и больных МКБ подробно описаны в [7].

Анализ результатов. На рис. 1 приведены 95 % доверительные интервалы зависимостей $\beta = f(\text{pH})$ для мочи здоровых людей и больных различными формами МКБ. Из рисунка видно, что для здоровых

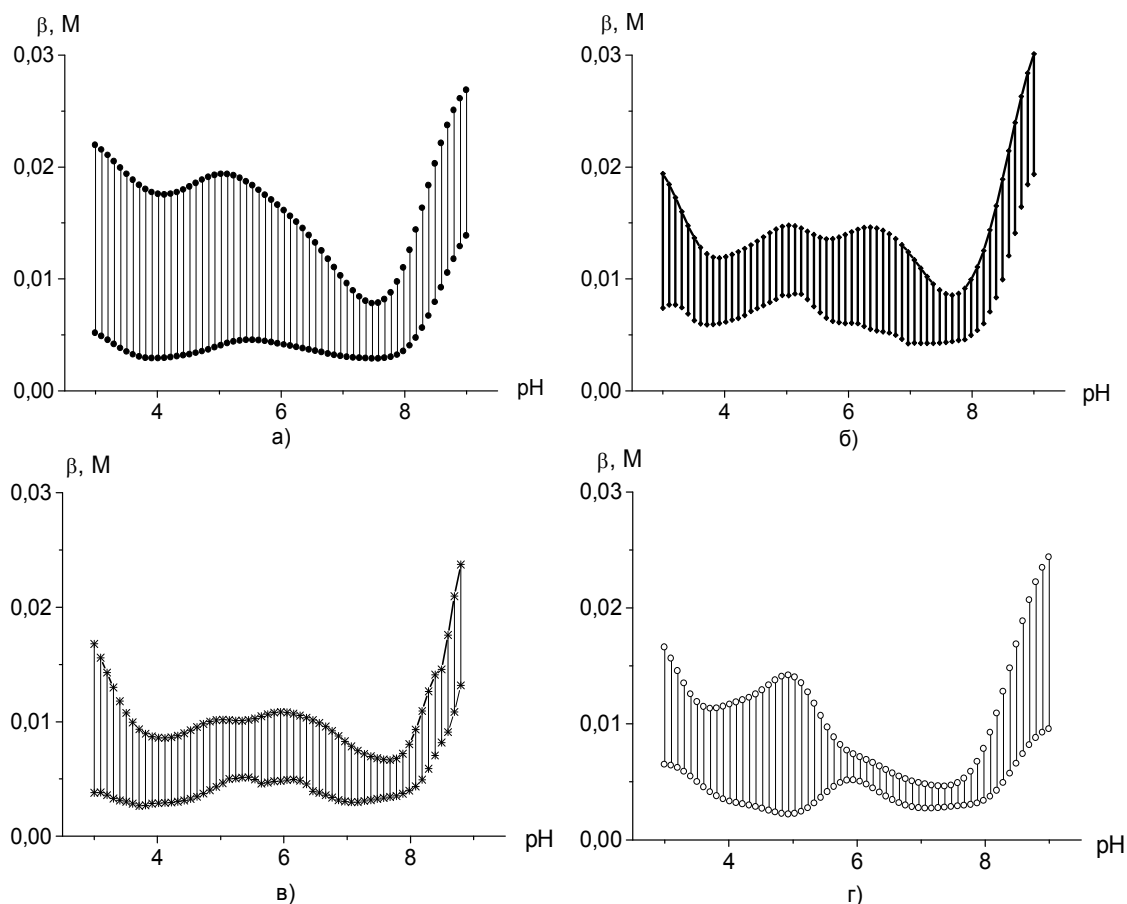


Рис. 1. 95 % доверительные интервалы зависимостей $\beta = f(\text{pH})$ мочи: здоровых людей (а); больных с кальцийоксалатными (б); уратными (в); фосфатными (г) камнями в почках

людей характерна большая дисперсия значений β мочи в физиологическом интервале pH (4,5 ÷ 8,5 ед. pH), в то время как для больных разными формами нефролитиаза, наблюдается существенное сужение интервалов колебаний буферной емкости мочи и изменений контуров кривых огибающих поверхности $\beta = f(\text{pH})$ (кривые 2–4). Согласно [8, 9] значительные суточные варьирования pH мочи обусловлены периодическими и/или аperiodическими изменениями активной концентрации протона и многих других химически активных частиц мочи, что в конечном итоге, формирует в моче такие кинетические условия, которые препятствуют патологической биоминерализации. Почечные заболевания напротив существенно сужают интервалы среднесуточных изменений pH и тем формируют в ней, так называемую «кислую или щелочную неподвижность», что и является одной из наиболее действенных причин образования в почках конкрементов различного химического состава. В этой связи достаточно отметить, что по [9] при фосфатном нефролитиазе суточный диапазон варьирования pH сужается до 5,10 ÷ 7,55, при оксалатном – 4,80 ÷ 6,90, а при уратном – 4,75 ÷ 5,80. Такие ярко выраженные статистические отличия суточных значений pH мочи для представительных выборок групп больных различными формами нефролитиаза, по мнению авторов [9], в значительной степени обусловлены буферными свойствами основных компонентов камня, в узкой области pH, отвечающей константам диссоциации (pKa) кислот, анионы которых и определяют химическую структуру конкремента.

Однако pH такой многокомпонентной и часто гетерогенной системы, как моча, является параметром интегральным. Поэтому pKa всех камнеобразующих компонентов, безусловно, должны влиять на значения pH мочи больных нефролитиазом, при этом отнюдь, не являясь определяющим фактором. На рис. 2 мы соотнесли суточный ход исходных значений pH_0 и отношения площадей под зависимостью $\beta = f(\text{pH})$ в интервалах pH 7 ÷ 10 и 4 ÷ 7 для каждой титруемой порции мочи здоровых людей. Видно, что именно отношением буферных свойств в кислой и щелочной областях определяются экспериментально измеряемые значения pH мочи. Следовательно, именно буферные свойства мочи определяют и ширину доверительных интервалов β на зависимостях $\beta = f(\text{pH})$ на рис. 1.

Для выяснения физико-химической природы наблюдаемых различий pH мочи для здоровых людей и больных МКБ нами был проведен ряд модельных исследований. Для этого на примере фосфатного буфера (Na_2HPO_4 (0,002 M) + KH_2PO_4 (0,002 M) – модельный раствор №1) мы, прежде всего, попытались выяснить, как влияют концентрации ионов кальция и магния на буферные свойства растворов моделирующих биологические жидкости. Для этого на рис. 3 и 4 приведены зависимости $\beta = f(\text{pH})$ (модельный раствор №1) при добавлении в него хлорида кальция (рис. 3) и хлорида магния (рис. 4). Оказалось, что ионы кальция и магния по-разному влияют на буферные свойства исследуемого раствора. Так кальций уменьшает β в интервале pH 6 ÷ 8 и увеличивает ее при pH 4 ÷ 6 (рис. 3).

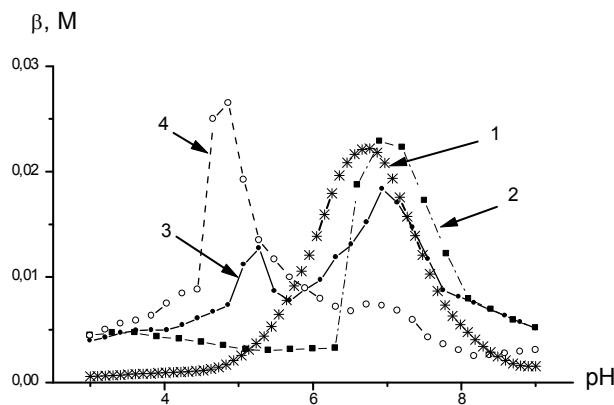


Рис. 3. Зависимость $\beta = f(\text{pH})$ модельного раствора №1 – кривая 1 (см. в тексте) и при добавлении в него хлорида кальция: 0,005 M – кривая 2; 0,02 M – 3; 0,04 M – 4

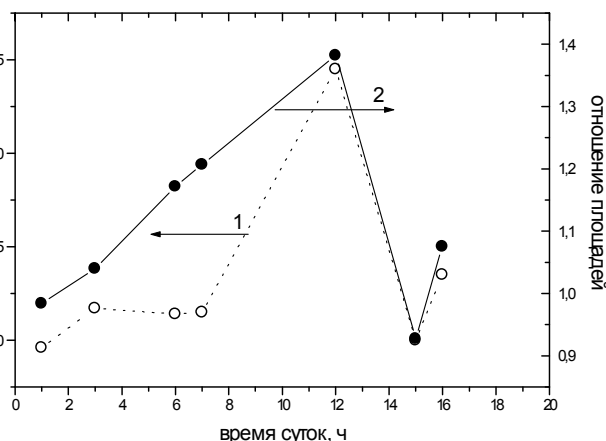


Рис. 2. Изменение усредненных значений pH утренней мочи (pH_0) в выборке здоровых людей в течение суток – зависимость 1. Изменение отношений удельных площадей (S) под зависимостями $\beta = f(\text{pH})$ в интервалах pH 7÷10 и 4÷7 – зависимость 2

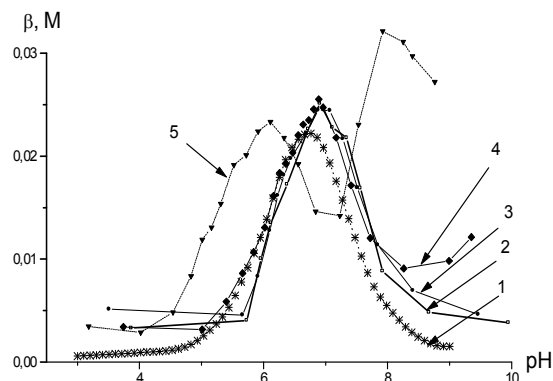


Рис. 4. Зависимость $\beta = f(\text{pH})$ модельного раствора №1 – кривая 1 и при добавлении в него хлорида магния: 0,005 M – кривая 2; 0,02 M – 3; 0,04 M – 4; 0,4 M – 5

Аналогичные же концентрации магния в модельном растворе №1 (рис. 4) не вносят заметного изменения в буферные свойства модельного раствора № 1, однако заметно увеличивают его буферную емкость при pH < 6 и при pH > 8, за исключением кривой 5, отвечающей случаю, когда содержание MgCl_2 в 10 раз больше концентрации фосфат-ионов. Два максимума, регистрируемые на зависимости в интервале pH 4 ÷ 7 и 7 ÷ 9 на кривой 5, являются результатом образования гетерогенной фазы. При этом изменение фазового состояния модельного раствора № 1, сопровождающееся увеличением его буферности, мы предполагаем, происходит в этом случае, за счет процессов комплексообразования в системе.

Различная физико-химическая природа, образующихся в модельном растворе № 1, соединений кальция и магния определяет их буферные свойства. Так, согласно результатам ИК-спектроскопического анализа осадков (рис. 5), выделенных на начальных этапах изменения фазового состояния растворов, соответствующих максимальным значениям буферной емкости на зависимостях $\beta = f(\text{pH})$, для растворов содержащих кальций, характерно образование $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5, спектр 1), а для магния – $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 5, спектр 2). Это следует из сравнения полученных экспериментальных спектров со спектрами эталонными, приведенными в работе [10].

Выводы. Таким образом, посредством сочетания модельного эксперимента и расчетов

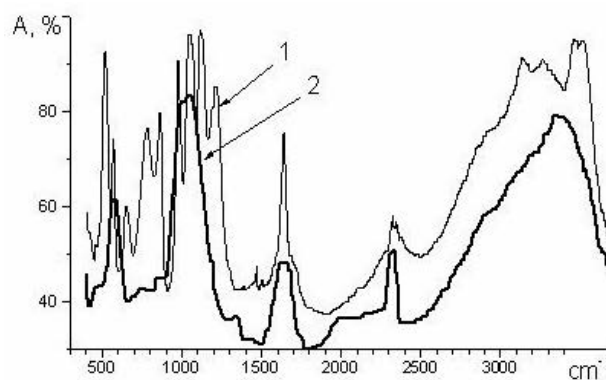


Рис. 5. ИК-спектры осадков полученных из модельного раствора № 1 при добавлении в него: 1 – CaCl_2 (0,02M); 2 – MgCl_2 (0,02M)

нами продемонстрован підхід достовірного і кількісного описання базових процесів протікаючих в складних біологічних жидкостях. Установлено, що індивідуальний характер особливостей буферних властивостей мочи хворих МКБ обумовлений конкуренцією процесів комплексоутворення і формування солеобразной гетерогенної фази, що дає можливість використовувати отримані результати для розробки діагностичних тестів доопераційного визначення форм нефролітіаза.

РЕЗЮМЕ

На моделях різного ступеня складності вивчений вплив фазового стану розчинів на їхні буферні властивості. Проаналізовано особливості формування залежностей буферної ємності (β) від рН сечі здорових людей та хворих сечокам'яною хворобою (СКХ). Використовуючи залежності β від рН, нами продемонстрований підхід достовірного і кількісного опису процесів, що йдуть у складних біологічних рідинах за допомогою сполучення модельного експерименту і розрахунків. Встановлено, що індивідуальний характер особливостей буферних властивостей сечі хворих СКХ обумовлений конкуренцією процесів комплексоутворення та формування гетерогенної фази, що дає можливість використовувати отримані результати для розробки діагностичного тесту доопераційного визначення форм нефролітіаза.

Ключові слова: буферна ємність, модельні розчини, нефролітіаз.

SUMMARY

Influence of solution's phase condition to buffer capacity of solutions was examined on models with various degrees of complexity. Specifics of forming dependence for urinary buffer capacity of normal volunteers and patients with urolithiasis from pH were analysed. Combining results of model experiment with calculations we have shown an approach to the reliable and quantitative description of process that occur in complicated biological fluids. It is established that the individual character of specifics for urinary buffer capacity of patients with urolithiasis is determined by competition of complexing's process and heterogeneous phase's formation. Findings results could be used for working out of a pre-surgical diagnostic test of urolithiasis types.

Keywords: buffer capacity, model solutions, urolithiasis.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Влияние pH, кинетики его изменения и состава мочи на процессы камнеобразования / В. М. Билобров, Н. М. Богдан, А. О. Елизаров и др. // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – Донецк, 2006. – Вып 6. – С. 198-208
2. Равновесные и кинетические процессы в моче при фосфатном нефролитиазе / Н. М. Богдан, Ю. В. Рошин, Ю. Л. Громский и др. // Архив клинической и экспериментальной медицины. – 2001. – Т. 10, № 3. – С. 370-375.
3. Handbook of Biomineralization / Edited by M. Epple and E. Baerlein. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – 391 p.
4. Königsberger E. Thermodynamic modeling of crystal deposition in humans / E. Königsberger, L.-C. Königsberger // Pure and Applied Chemistry. – 2001. – Vol 73, No 5. – P. 785-797
5. Interaction of calcium and phosphate decreases renal magnesium solubility and apparent magnesium absorption in rats / E. J. Brink, A.C. Beynen, P.R. Dekker and et al. // The journal of nutrition. – 1992. – Vol. 122, No 3. – P. 580-586.
6. Калаус В. Биофизическая химия / В. Калаус, З. Павличек. – М.: Мир, 1985. – 429 с.
7. Билобров В. М. Определение буферных свойств растворов, моделирующих биологические жидкости / В. М. Билобров, Е. В. Хомутова // Вісник Донецького Національного університету. Сер. А. Природничі науки. – 2009. – № 1. – С. 285-289.
8. Клар С. Почка и гомеостаз в норме и при патологии / С. Клар. – М.: Медицина, 1987. – 102 с..
9. Bilobrov V. M. Urine pH variation dynamics in healthy individuals and stone formers / V. M. Bilobrov, A.V. Chugaj, V. I. Bessarabov // Urologia Internationalis. – 1990. – Vol. 45, No 6. – P. 326 -331.
10. NIST Standard Reference Database. – № 69 – режим доступа к базе данных: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.

Поступила в редакцию 21.01.2011 г.

УДК 612.014.2.017.108

ПЕРЕНОС ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК С БИООБЪЕКТА НА ИНТАКТНЫЙ БИООБЪЕКТ*Д. О. Алиева, Е. И. Савин, Т. И. Субботина, А. А. Яшин, С. А. Яшин**Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тульский государственный университет», г. Тула, Россия*

В работе приведены результаты теоретико-экспериментального исследования переноса проходящим электромагнитным излучением нетепловой интенсивности сано- и патогенных характеристик жизнедеятельности с одного биообъекта (донора) на другой (акцептор). Показано, что биофизическая сущность данного эффекта основана на модуляции (донор) и детектировании (акцептор) проходящего излучения собственным интегративным электромагнитным полем биообъекта, локализованным в биологически активных точках кожного покрова. Предложен метод электромагнитотерапии по широкой нозологии внутренних болезней, основанный на данном эффекте.

Ключевые слова: электромагнитное излучение (ЭМИ), собственное интегративное электромагнитное поле (СИ ЭМП), электромагнитотерапия, саногенез, патогенез, красный костный мозг (ККМ), гипоплазия, свободно-радикальное окисление (СРО).

Введение. Эффект донор-акцепторного переноса (ДАП) проходящим ЭМИ нетепловой интенсивности ($P < 10$ мВт/см²) является одним из феноменов, ранее не изучавшимся в классической теории и приложениях межклеточных взаимодействий [1], но уже, начиная с 2001-го года, активно исследуемый в рамках работ Тульской научной школы биофизики полей и излучений и биоинформатики (Т. И. Субботина, А. А. Хадарцев, А. А. Яшин) [2 – 6].

Биофизическая трактовка данного эффекта основывается на информационной функции ЭМП в биосистемах [3, 6]. Фотон с энергетической характеристикой $\hbar \nu$ (энергия фотона) распространяется (L), например, в нелокальной ситуации, и на «тормозящем» переходе материальной среды коллапсирует, тем самым передавая на расстояние некоторый квант информации (Inf). Таким образом, налицо процесс: $(\hbar \nu \rightarrow Inf(L))$. При всей очевидности того факта, что волновой процесс есть одновременно энергетический и информационный, осознание этого относится только к самому последнему времени [7].

Настоящая работа, с учетом полученных ранее результатов [2 – 6, 8, 9], имеет целью экспериментально-теоретическое доказательство декларируемого авторами научного открытия со следующей формулой научного, ранее неизвестного утверждения: «Установлено неизвестное ранее явление переноса электромагнитным высокочастотным излучением нетепловой интенсивности характеристик собственного электромагнитного поля организма на другой организм, не контактирующий с первым иным, другим способом, кроме как одновременным расположением в зоне воздействия электромагнитного излучения, причем привнесенные характеристиками, накладывающиеся на высокочастотное электромагнитное излучение как следствие пространственной модуляции, воздействуют на собственное электромагнитное поле второго организма с выраженными саногенным или патогенным эффектами».

Экспериментальное исследование и его результаты. В основу настоящего эксперимента положено (ранее) гипотетическое предположение авторов о переносе излучением КВЧ-диапазона «слепок» СИ ЭМП одного биообъекта (БО) на другой ($BO_1 \rightarrow BO_2$). При этом переносимое с донора СИ ЭМП, взаимодействуя с СИ ЭМП акцептора, создает систему локальных и нелокальных резонансов. Наличие последних в их совокупности подтверждает – по принципу корреляционного радиометра в технике – сам факт переноса ЭМП. Наличие же резонансов наиболее наглядно и доступно для регистрации устанавливается, если одно из экспериментальных животных имеет выраженную патологию (для чистоты эксперимента – не инфекционного характера), другое же является здоровым.

Целью экспериментов являлось доказательство локальных и нелокальных резонансов при воздействии переносимого СИ ЭМП одной крысы на другую. Эффект резонанса регистрировался при условии, что одно экспериментальное животное имело достоверные патологические изменения в организме, а другое бралось здоровым. В ходе эксперимента выполнено десять серий облучения крысы-донора, при этом крыса акцептор находилась на расстоянии 5 см от крысы донора и отделена от нее радиопрозрачной перегородкой. Суммарное время воздействия составило 180 минут, частота 37 ГГц; удельная мощность облучения тела крысы донора не превышала 0,1 мВт/см². В качестве модели патологического процесса использована экспериментальная гипоплазия ККМ. Моделирование гипоплазии ККМ достигалось путем внутривенного введения подопытным животным цитостатика фторурацила в дозе 0,1 мл.

На первом контрольном этапе регистрировались показатели свободно-радикальных процессов у интактной здоровой крысы и крысы после введения фторурацила. Одновременно изучалось состояние свободно-радикальных процессов у интактной крысы и крысы с гипоплазией ККМ, подвергшихся воздействию ЭМИ КВЧ. Активность оксидантов оценивалась по концентрации гидроперекисей липидов и малонового диальдегида в плазме крови. Антиоксидантная система оценивалась по состоянию общей антиокислительной активности плазмы и активности ключевых ферментов, контролирующих уровень свободно-радикальных реакций: каталазы и супероксиддисмутазы.

Во второй серии экспериментов модулировался СИ ЭМП донора на организм акцептора. При этом использовались два варианта переноса информации. В первом варианте перенос осуществлялся со здоровой крысы (донор) на больную (акцептор), а во втором варианте осуществлялся перенос с донора – больной крысы на акцептор – здоровую. Состояние свободно-радикальных процессов учитывалось у всех животных, задействованных в эксперименте.

Результаты исследований показали следующее. На первом этапе эксперимента у крыс после введения фторурацила на 3-5 сутки регистрировалось формирование гипоплазии ККМ, что подтверждается результатами морфологического исследования клеточного состава ККМ.

Исследование свободно-радикальных процессов позволило установить, что развитие патоморфологических изменений сопровождается увеличением активности гидроперекисей липидов и увеличением содержания в плазме малонового диальдегида по сравнению с показателями исходного фона. Одновременно наблюдалось снижение активности каталазы, супероксиддисмутазы и, как следствие, общей антиокислительной активности плазмы крови. Данные изменения связаны с тем, что под действием цитостатиков наблюдается истощение внутриклеточных запасов восстановленного глутатиона с последующим повреждением всей системы антиоксидантной защиты, что ведет к интенсификации перекисного окисления липидов [10].

У подопытного животного, подвергнутого изолированному, без ДАП, воздействию ЭМИ КВЧ, также наблюдалось увеличение концентрации гидроперекисей липидов и малонового диальдегида, но по сравнению с показателями, полученными при введении фторурацила увеличение активности перекисного окисления липидов сопровождалось значительным возрастанием концентрации каталазы, супероксиддисмутазы и общей антиокислительной активности плазмы крови.

Исследование состояния свободно-радикальных процессов с экспериментальной модели переноса СИ ЭМП со здоровой крысы на больную позволило установить, что у крысы-акцептора наблюдалась положительная динамика всех показателей. Уровень гидроперекисей липидов снизился до 1,3 ОЕ/мл, малонового диальдегида до 0,89 мкмоль/л. Одновременно наблюдалось увеличение общей антиокислительной активности плазмы крови до 23,8 %, активность каталазы составила 12 мкат/л, а супероксиддисмутазы – 2,14 ОЕ/1 мг белка эритроцитов. Таким образом, полученные показатели максимально приближались к значениям свободно-радикальных процессов в контрольной группе.

Представляет интерес анализ изменений показателей у крысы-донора, которая была взята в эксперимент из контрольной группы, содержащаяся в стандартных условиях вивария и имеющая в исходном фоне значения, соответствующие показателям нормы. Исследование состояния свободно-радикальных процессов у крысы-донора после окончания эксперимента позволило выявить отклонения от показателей в исходном фоне. Изменения характеризовались увеличением содержания гидроперекисей липидов до 1,8 ОЕ/мл, малонового диальдегида до 1,3 мкмоль/л. Одновременно наблюдалось снижение общей антиокислительной активности плазмы до 18 %, каталазы до 7,9 мкат/л, а супероксиддисмутазы до 1,95 ОЕ/1 мг белка эритроцитов.

В эксперименте с переносом информации о СИ ЭМП с больной крысы на здоровую было установлено, что показатели крысы-акцептора также претерпели изменения, характеризующиеся активацией перекисного окисления липидов и снижением антиокислительной активности. Концентрация гидроперекисей липидов увеличилась до 1,9 ОЕ/мл, малонового диальдегида до 1,35 мкмоль/л. Общая антиокислительная активность плазмы снизилась до 22 %, активность каталазы до 10,4 мкат/л, а супероксиддисмутазы – до 1,87 ОЕ/1 мг белка эритроцитов.

Показатели перекисного окисления липидов у крысы-донора не соответствовали таковым в исходном фоне непосредственно после введения цитостатиков до переноса информации на здоровую крысу. Гидроперекиси липидов составляли 1,7 ОЕ/мл, малоновый диальдегид – 1,0 мкмоль/л, антиокислительная активность плазмы – 22 %, каталаза – 9,2 мка/л, супероксиддисмутаза – 1,69 ОЕ/1 мг белка эритроцитов.

Следует отметить, что показатели у крысы-донора отличались от таковых у контрольной крысы, после введения фторурацила и облучения, выполненного изолированно (без переноса СИ ЭМП) от крысы-акцептора и по своим значениям приближались к показателям у крыс, подвергшихся только введению цитостатиков без облучения, о чем, в частности, свидетельствует выраженный дисбаланс между оксидантами и антиоксидантными системами, в котором снижение антиокислительной активности плазмы крови преобладало над увеличением активности оксидантов.

Выводы. Полученные результаты свидетельствуют о наличии локальных и нелокальных резонансов в организме донора и акцептора при переносе информации посредством ЭМИ КВЧ, а также соответствуют радиофизической и биофизической моделям и заявленной цели исследования - декларированного авторами научного открытия (см. выше).

Таким образом, при дальнейшем (по сравнению с экспериментом) ЭМ-облучении и в том, и в другом случаях в итоге (биофизическая характеристика поля) БФХП обоих животных «уравниваются» – естественно, в смысле их патологии. Сказанное хорошо известно в патологической физиологии как явление порочного круга патогенеза.

Естественным представляется использование эффекта ДАП в терапии по широкой нозологии внутренних болезней. Тем более, что полученные выше результаты были ранее подтверждены в экспериментах с переносом лихорадки [3 – 6, 11]. Как следует из рассмотренной выше биофизической модели ДАП, «прямая» терапия, то есть прямой перенос характеристик БФХП со здорового (эталонного по показателям БФХП) донора на больного акцептора-пациента, невозможна, ибо сама-то суть терапии как раз и состоит в том, чтобы «затянуть» посредством суммы клеточных биорезонансов БФХП пациента с той или иной патологией в физиологическую норму, в коридор этой нормы, под воздействием переносимого на него эталона БФХП от абсолютно здорового донора.

Поэтому авторами предложена терапия по «опосредованной» схема, при которой с донора-эталона записываются в банк данных его БФХП в форме СИ ЭМП в расчетное время процедуры, например, серии из десяти процедур, каждая по десять-пятнадцать минут, а затем эти же процедуры реализуются на больном пациенте модуляцией записанных в банк временных сигналов СИ ЭМП донора ЭМИ КВЧ, генерируемых генератором ЭМИ, полностью адекватным генератору, снимающему БФХП с донора.

В данной схеме обратная связь от акцептора к донору отсутствует, патология в организме не возникает.

SUMMARY

The results of theoretical and experimental study of the transport passing through electromagnetic radiation nonthermal intensity sano- and pathogenic characteristics of life from one bioobject (donor) to another (acceptor) are presented in this article. Shown that the biophysical nature of this effect is based on the modulation (donor) and detection (acceptor) transmitted radiation own integrative bioobject electromagnetic field localized at biologically active points of the skin.

A method of electromagnet therapy for broad nosology of internal diseases, based on this effect are proposed.

Key words: electromagnetic radiation, an integrative own electromagnetic field, electromagnet therapy, sanogenesis, pathogenesis, red bone marrow, hyperplasia, free-radical oxidation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пальцев М. А. Межклеточные взаимодействия / М. А. Пальцев, А. А. Иванов, С. Е. Северин. – М.: Медицина, 2003. – 288 с.
2. Нефедов Е. И. Современная биоинформатика / Е. И. Нефедов, Т. И. Субботина, А. А. Яшин. – М.: Горячая линия – Телеком, 2005. – 272 с.
3. Субботина Т. И. Электромагнитная сигнализация в живой природе / Т. И. Субботина, И. Ш. Туктамышев, А. А. Яшин. – Тула: Изд-во «Гриф и К», 2003. – Т. 3. – 319 с.
4. Сергеев А. В. Информационная медицинская биофизика (Теория, эксперимент, приложение) / А. В. Сергеев, Т. И. Субботина, А. А. Яшин – Тула: Изд-во «Тульский полиграфист», 2002. – Т. 2. – 428 с.
5. Биофизические исследования собственных электромагнитных полей биообъектов / С. В. Москвин, А. С. Новиков, С. В. Плаксин и др. – М.: «Триада», 2007. – Т. 3. – 192 с. .
6. Яшин А. А. Основы системного моделирования информационных процессов в живом веществе и совершенствование крайневысокочастотной терапии (Теоретико-экспериментальное исследование): Дисс. ... доктора биол. наук / Яшин Алексей Афонасьевич. – Тула: ТулГУ, 2001. – 562 с.
7. Кадомцев Б. Б. Динамика и информация / Б. Б. Кадомцев. – М.: Редакция журнала «Успехи физических наук», 1999. – 400 с.
8. Яшин А. А. Информационно-полевая самоорганизация биосистем / А. А. Яшин // Вестник новых медицинских технологий. – 2000. – Т. 7, № 1. – С. 30-38.
9. Пат. № 2183483 (РФ). Способ переноса энергоинформационных характеристик эталонного биообъекта на интактный биообъект / С. И. Титков, А. А. Протопопов, Т. И. Субботина и др. – БИ № 17, 2001.
10. Коррекция токсичности циклофосфана гепатопротекторами полифенольной природы / А. С. Саратовиков, А. В. Ратькин, В. Н. Фролов, В. С. Чучалин // Вестник Сибирского госмедуниверситета. – 2004. – Вып. 1. – С. 52-56.
11. Яшин А. А. Живая материя / А. А. Яшин – М.: Изд-во ЛКИ/УРСС, 2007. – Т. 1-3.

Поступила в редакцию 18.03.2011 г.

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОНТОЛОГИКИ НА ЭТАПЕ ЕЕ СТАНОВЛЕНИЯ

*И. Г. Герасимов**Лаборатория онтологии Центра научных инициатив, г. Донецк*

Формулируются и обсуждаются некоторые проблемы онтологии – раздела теоретической биологии, изучающей логику и целесообразность функционирования и развития живого. С позиций онтологии рассматриваются старение, мутации межвидовые взаимоотношения и бесплодие. Для описания процессов функционирования живых организмов предлагается применение термодинамической энтропии неравновесных систем.

Ключевые слова: онтология, термодинамическая энтропия, вещество, структура, информация.

Введение. В последнее три-четыре десятилетия очередной виток в развитии теоретической биологии привел к появлению новых ее разделов, тесно связанных с интересами физики и химии в области самоорганизующихся и взаимодействующих (коллективных) систем и использующих знания, накопленные в этих науках. Из наиболее заметных направлений следует назвать теорию (взаимодействующих) функциональных (биологических) систем П. Анохина [1] в интерпретации К. Судачова [2 – 4]; термодинамику неравновесных процессов, нашедшей приложение к развивающимся (в частности, биологическим) системам во многом благодаря работам лауреата Нобелевской премии И. Пригожина [5]; синергетику, исследующую поведение коллективных систем (биологических в том числе), основоположником которой является Г. Хакен [6]. Достижения этих и других относительно новых направлений эффективно используются для решения общих и частных задач биологии и медицины, хотя еще вряд ли можно говорить об их широком распространении. Причина последнего очевидна: сложность математического аппарата, используемого для описания на современном уровне разнообразных биологических процессов. Тем не менее, авторы соответствующих исследований полны оптимизма и работы в этих направлениях продолжаются.

Одним из следствий такого рода работ явилось возникновение нового направления в теоретической биологии – онтологии [7 – 9], изучающей логику и целесообразность функционирования и индивидуальной эволюции (развития) живого. В онтологии поведение биологических систем рассматривается с объединенных позиций, физических, химических и биологических процессов, протекающих в живых организмах и их объединениях (все – системы), и при непосредственном участии этих процессов. Как следует из определения онтологии, область ее интересов необычайно широка. В принципе, любой биологический процесс, любое биологическое явление и обусловленные ими социальные, технические, экономические события попадают в сферу онтологии при рассмотрении их под определенным углом с достаточно отдаленной от изучаемой системы точки зрения. В основе исследований, проводимых с позиций онтологии, все события в системе протекают по законам биологической целесообразности, понять и описать которые и является основной целью онтологии. В таком контексте, целесообразность – очевидно, фундаментальное свойство существования живого, заключающееся в том, что в природе (в живой природе) ничего не происходит без необходимости. Иными словами, все события в природе целесообразны и необходимы. Проще говоря, природа всегда права, а если нас это не устраивает, мы попросту не понимаем, почему происходит то, что происходит. Собственно, последнее положение – центральная догма (или основной постулат) онтологии. Аналогичный постулат («природа "знает" лучше») Б. Коммонер (цит. по [10]) предложил в качестве одного из законов экологии.

Что же касается определения нового раздела знаний – онтологии – как логики развития живого, то тавтология (развитие живого) кажущаяся. Неживая природа также может эволюционировать (например, эволюция водных систем на Земле, эволюция самой Земли или Солнца и других звезд, галактик и т. д.). Тем не менее, название просто «онтология» (без уточнения – «живого»), принято, поскольку термин не наполнен иным содержанием и до сих пор ничем не занят. Итак, онтология – развитие и функционирование, как индивидуальное, так и во взаимодействии, живых систем от элементарных форм жизни до социума, включая социум. В отличие от, например, онтогенеза или эволюционной биологии, выясняющих закономерности, соответственно индивидуального развития и развития видов, онтология пытается ответить на вопрос, почему так, а не иначе.

Разделы и некоторые задачи онтологии. Выделяются три раздела онтологии: 1) логику индивидуального функционирования (в роли индивидуального может выступать временное или постоянное объединение организмов одного вида), 2) логику взаимодействия (внутривидовая и межвидовая) и 3) логику эволюции (в том числе, индивидуальной в указанном смысле). Эти три элемента объединяет логика развития (эволюции) мира (физического) при наличии и при участии живого (биологического) во взаимодействии.

В рамках логики индивидуального функционирования наиболее важной представляется задача понять причины старения и смерти живых организмов. Со смертью, как биологической сущностью, все более-менее ясно: она, очевидно, необходима для того, чтобы исполнивший функции продления рода организм уступил место новым, способным далее участвовать в эволюции, логику которой еще предстоит понять. Относительно старения все гораздо сложнее. Непонятно, например, почему многие организмы живут больше, чем это необходимо для продолжения рода и переживают даже репродуктивный период следующего поколения, которое готово к продолжению рода и зачастую реализует такую готовность. И не просто живут, но стареют. Как бы не подходили разные авторы к определению понятия «старение» (см., например, обзор [11]), этот преимущественно деструктивный процесс утраты организмом адаптационных возможностей оказывается выраженным лишь примерно по завершении репродуктивного периода. Понятно, что определенным видам необходимо какое-то время для воспитания потомства. Однако далеко не всем и, кроме того, этот период также как правило, меньше, чем период старения. Например, человек, старея, потенциально способен дожить до такого возраста, когда не только его дети, но и внуки, а то и правнуки могут быть самостоятельны даже в социальном отношении. Так в чем же заключается логика старения? Почему смерть наступает вскоре по выполнении биологической функции (продление рода) далеко не у всех животных и растений?

Логика взаимодействия, в первую очередь, межвидовая, интересна, прежде всего тем, что болезнетворные организмы – паразиты в широком смысле (вирусы, бактерии, грибы и не только микроорганизмы, но и, например, низшие растения, паразитирующие на высших растениях), а также опухолевые клетки, – убивают (буквально) хозяина, лишая себя среды существования. До настоящего времени, насколько нам известно, с подобной точки зрения эта проблема не обсуждалась. Важно, что не все болезнетворные организмы изначально таковыми и являются [12], и во многих случаях их провоцирует на болезнетворность изменение условий существования (условий среды). Можно предположить, что паразиты участвуют в эволюции, производя отбор хозяина и создавая тем самым устойчивые популяции (индивидуальный и популяционный иммунитет), где для них появляется возможность более длительного и комфортного существования. Однако, приобретенный иммунитет, если он и не ограничен во времени, как правило, не передается потомству и не становится врожденным и тем более популяционным, по крайней мере, в биологические периоды, обозримые с такой точки зрения.

В логике эволюции, при рассмотрении видовой эволюции возникают, как минимум две проблемы. Одна из них – мутации ДНК, число которых невероятно велико для того, чтобы быть случайными. По некоторым оценкам, для определенных клеток человека их число составляет 250 – 300 тыс. в сутки [13] (обзор см. в [14]). При этом в организме достаточно систем репарации высокого качества, чтобы полностью ликвидировать повреждения, но они реализуют такую возможность далеко не всегда. В результате анализа, которому посвящена серия работ (последняя – [15]), их автор приходит к выводу, что мутации «выполняют регуляторные функции, являясь, таким образом, нормальной, контролируемой организмом, составляющей биологических процессов». Когда же мутации выходят из-под контроля они, по мнению автора, с которым следует согласиться, участвуют в эволюции.

Другая проблема, вероятно, также имеющая отношение к эволюции – бесплодие. Бесплодие – довольно распространенное явление не только среди человека как вида, но и среди животных диких [16] и домашних [16, 17] и растений [18]. В некоторых ситуациях (но далеко не всегда) бесплодие связано с мутациями ДНК [19]. Возможно, что и бесплодие – способ эволюционного отбора, причем в отличие от мутаций, такой отбор осуществляется исключительно по отрицательным признакам. Как кажется, с подобной точки зрения проблема бесплодия не рассматривалась.

Глобальная проблема онтологии. Очертив четырехугольник основных проблем онтологии (рис. 1), обсудим ее глобальную проблему. До сих пор, рассматривая задачи, поставленные в рамках основных проблем онтологии, при попытках обозначить контуры границ, в которых находятся возможных пути их решения, мы не выходили за рамки биологии. Однако, с позиций онтологии, любой из вариантов решения задачи предполагает поиск двух взаимосвязанных комплексов физических и химических параметров. Это, с одной стороны, ограничения, которые могут быть наложены на систему, участвующую в том или ином процессе, или на систему, где тот или иной процесс протекает. С другой стороны, это нахождение условий оптимизации (оптимального функционирования) системы, а также траекторий движения в определенных условиях к оптимальному состоянию. Оба этих комплекса представляют интерес и исследуются безотносительно к наличию или отсутствию биологической сущности (составляющей) систем в теории термодинамики неравновесных процессов [5]. На основании ее положений и выводов, следует заключить, что наиболее приемлемой функцией для описания в рамках онтологии функционирования биологических систем яв-



Рис. 1. Основные разделы онтологии

ляется термодинамическая неравновесная энтропия. Как отмечено относительно функционирования клеток, взаимоотношения между ее составляющими должны быть максимально энергетически выгодными для данного конкретного процесса [15].

Энергия – это состояние вещества, изменение которого может приводить к изменению энтропии. Может лишь в том случае, когда не компенсируется изменениями других составляющих энтропии, изменение которых, в свою очередь, может приводить к ее изменению: свободной энергии (G), давления (P) и молярного количества (n_{xi}) веществ (X_i), входящих в систему. Уравнение для энтропии системы, находящейся в равновесных условиях при температуре (T), в объеме (V), состоящей из набора веществ, обладающих химическим потенциалом (μ_{xi}) выглядит следующим образом [20]:

$$dS = \left(-dG + Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_{xi} dn_{xi} \right) / T. \quad (1)$$

Уравнение (1) приведено исключительно для того, чтобы показать, функцией каких именно аргументов может быть энтропия. В неравновесных условиях энтропия определяется корреляциями и вероятностями реализации состояний, имеющих место в системе [5], которые, в свою очередь, очевидно, определяются величинами параметров уравнения (1). Для оценки некоего эквивалента энтропии (энтропийного эквивалента) могут быть использованы соответствующие уравнения [21, 22]. При этом энтропийный эквивалент (и энтропия) имеет две составляющих: 1) структурную (корреляции), определяющую энергию системы и 2) информационную (вероятности) – энергетически зависимую.

Собственно энтропия возникает следующим образом. Первоосновой любой системы является вещество, на котором формируется та или иная (не обязательно упорядоченная) структура. Благодаря структуре, вещество способно поглощать или выделять энергию, в количествах, характеризующих данную систему в данном состоянии или процессе. В результате потребления и расходования энергии система способна получать или продуцировать (а также уничтожать) информацию, которая записывается на структуре. Собственно, информацией является все, что может быть передано системе или извлечено из нее [9]. Схематично цепочка событий, приводящей к производству информации, как показано на рис. 2. Три последние компонента тетрады – триада – и определяют энтропию системы [9]. Очевидно, оптимальным состоянием для функционирующей системы является минимальная продукция ею энтропии [5].



Рис. 2. Взаимосвязи вещества, структуры, энергии, информации и энтропии

Производство энтропии (dS) системой является суммой ее изменения за счет процессов, протекающих при взаимодействии системы со средой (dS_e), и за счет необратимых процессов, происходящих внутри системы (dS_i) [23]:

$$dS = dS_i + dS_e. \quad (2)$$

Рассмотрим изменения энтропии с температурой и обусловленные изменением только температуры ($dS = dS_T$). Температурная зависимость многих физико-химических характеристик системы является степенной функцией [5]. Представим температурное изменение энтропии (dS_T) как алгебраическую сумму двух таких функций, отражающих ее продукцию (dS_p) и расходование (dS_s) с соответствующими температурными константами (k_1 и k_2):

$$dS_T = dS_i + dS_e = dS_p - dS_s = A^{k_1 T} - B^{k_2 T}, \quad (3)$$

где A и B – коэффициенты, учитывающие размерность,

Информация не является функцией температуры только в узком диапазоне температур. При достаточно высоких температурах ($T > T_{\max}$) информация уничтожается (или, как минимум, искажается), поскольку изменяется и разрушается структура, на которой она записана. При достаточно низких температурах ($T < T_{\min}$) информацией невозможно воспользоваться (или она, как минимум, искажается), поскольку уменьшается подвижность элементов структур, на которых она записана, что не позволяет ее извлечь и что может быть равносильно ее отсутствию. При $T < T_{\min}$ производство энтропии невелико, $dS_p \ll dS_s$, $k_1 \ll k_2$ и с уменьшением температуры энтропия быстро убывает. При $T > T_{\max}$, наоборот, существенно возрастает производство энтропии, $dS_p \gg dS_s$, $k_1 \gg k_2$ и энтропия быстро возрастает.

Возможно, выполнение перечисленных условий и есть первое приближение к решению задачи оптимизации изменения энтропии: живые системы способны к оптимальному (или близкому к нему) функционированию лишь в определенном (достаточно узком с точки зрения вечности) диапазоне температур. В диапазоне температур ($T_{\min} - T_{\max}$), очевидно, существует область, в которой продукция и расходование энтропии одинаковы ($dS_p = dS_s$), а $dS_T = 0$. Собственно энтропия при этом перестает быть термодинамической функцией, но ее составляющие (S_s и S_p) остаются функциями термодинамическими. Однако, согласно (3), dS_T непрерывно возрастает (убывает) во всем диапазоне температур. Поэтому введем оптимальную температуру $T_{\min} < T_{opt} < T_{\max}$, и, с учетом T_{opt} , запишем:

$$dS_T = dS_i + dS_e = dS_p - dS_s = A k_1 (T - T_{opt}) - B k_2 (T_{opt} - T). \quad (4)$$

Как показали результаты моделирования, в диапазоне температур, пригодных для активной жизни примерно 250-350 К ($-20 - +80$ °С) при сопоставимых величинах коэффициентов A и B и констант k_1 и k_2 изменения энтропии порядка нескольких кДж/моль могут иметь место, когда значения параметров уравнения (4) близки к единице (рис. 3).

Как следует из результатов, приведенных в [24, с. 32], в области T_{opt} имеется минимум или даже плато, соответствующее постоянному потреблению кислорода, которое определяет уровень энергетических процессов в биологических системах. Во всяком случае, изменение энтропии вблизи T_{opt} может быть более плавным, чем показано на рис. 3. При этом не исключено, что T_{opt} сама по себе является функцией температуры. При

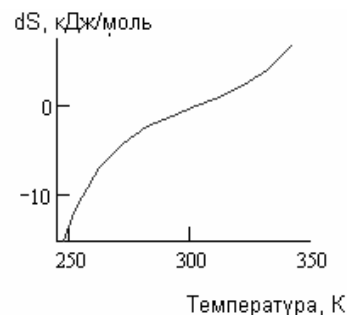


Рис. 3. Температурная зависимость производства энтропии по уравнению (4); $A = B = 1,05$, $k_1 = k_2 = 1$

$T \rightarrow T_{opt}$ с любой стороны $dS_s \rightarrow dS_p$ или $dS_p \rightarrow dS_s$, а $dS_T \rightarrow 0$. При $T \rightarrow 0$ ($T < T_{opt}$) dS_p – убывающая функция, а dS_s – возрастающая. При $T \rightarrow \infty$ ($T > T_{opt}$), dS_p – возрастающая функция, dS_s – убывающая. Таким образом, уравнение (4) в первом приближении применимо к описанию температурной зависимости продукции энтропии в биологических системах. Аналогичные рассуждения и модели могут быть проведены и получены относительно любых других параметров внешней среды, в которой функционирует система (обитает организм). Исходя из очевидной посылки наличия оптимальных условий среды обитания, уравнения для адекватного описания соответствующих энтропийных зависимостей также могут быть аналогичны (4). Наполнение коэффициентов таких и других уравнений функционирования живых систем физическим смыслом и определение численных значений параметров этих уравнений – одна из задач онтологии

В используемых в онтологике терминах целесообразность функционирования живых систем следует определить как минимизацию продукции энтропии за счет оптимизации расходования вещества без нарушения целостности структуры [9], энергии и производстве информации. Собственно, данное определение может служить определением жизни вообще. Информация в системе продуцируется по необходимости и определяется состоянием внутренней и внешней среды. При этом внутренняя среда содержит программы функционирования и характеризуется параметрами состояния, от которых зависит реализация наличных программ. Со стороны внешней среды нет возможности навязывания живой системе каких-либо программ функционирования, хотя бы ввиду отсутствия таковых, однако параметры состояния внешней среды, несомненно, оказывают влияние на реализацию программ, имеющих место в живых системах. Вообще отличие живого от неживого содержится в их отношении к информации. К слову, разумная жизнь (человек), очевидно, характеризуется возможностью ставить и решать задачи, в которых нет жизненной необходимости (биологической целесообразности) и разрабатывать новые, не имеющиеся в готовом виде алгоритмы их решения не вследствие неосознанного обучения (дрессировки), а лишь ввиду способности к осознанному обучению (способности, впрочем, потенциальной).

Заключение. Таким образом, новый раздел теоретической биологии – онтология – предоставляет возможность познания целесообразности функционирования в широком смысле живых систем, как индивидуальных, так и во взаимодействии, дает ключ к пониманию процессов, протекающих при их участии и позволяет отбросить сомнения, говоря «или природа все же уяснима» (Иоганн-Вольфганг Гете). В качестве основной меры для оценки поведения биологических систем следует рассматривать неравновесную термодинамическую энтропию.

РЕЗЮМЕ

Формулюються та обговорюються деякі проблеми онтології – розділу теоретичної біології, що вивчає логіку та доцільність функціонування та розвитку живого. С позицій онтології розглядаються старіння, мутації міжвидові взаємовідношення та безпліддя. Для описання процесів функціонування живих організмів пропонується застосування термодинамічної ентропії нерівноважних систем.

Ключові слова: онтологія, термодинамічна ентропія, речовина, структура, інформація.

SUMMARY

Some problems of ontologic – section of the theoretical biology studying to the logic and expediency of functioning and development living substance are formulated and discussed. The mutations interspecific mutual relations and barrenness are considered ageing from positions of ontologic. For the description of processes functioning live organisms application of thermodynamic entropy of nonequilibrium systems is offered.

Key words: ontologica, entropy of thermodynamics, matter, structure, information.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Анохин П. К. Очерки по физиологии функциональных систем. / П. К. Анохин. – М.: Медицина, 1975. – 446 с.
2. Судаков К. В. Информационные свойства функциональных систем: теоретические аспекты / К. В. Судаков // Вестник Российской Академии медицинских наук. – 1997. – № 12. – С. 4-18.
3. Судаков К. В. Кибернетические свойства функциональных систем / К. В. Судаков // Вестник новых медицинских технологий. – 1998. – Т. 5, № 1. – С. 12-19.
4. Судаков К. В. Голографические свойства системной организации головного мозга / К. В. Судаков // Мозг: Теоретические и клинические аспекты. – М.: Медицина, 2003. – С. 12-52.
5. Пригожин И. От существующего к возникающему / И. Пригожин. – М.: Наука, 1985. – 328 с.
6. Хакен Г. Синергетика / Г. Хакен. – М.: Мир, 1980. – 404 с.
7. Cimino J. J. The practical impact of ontologies on biomedical informatics / J. J. Cimino, X. Zhu // Yearbook Medical Information. – 2006. – P. 124-135.
8. Schmidt J. M. Is homeopathy a science? Continuity and clash of concepts of science within holistic medicine / J. M. Schmidt // Journal of Medical Humanitarian. – 2009. – V. 30, № 2. – P. 83-97.
9. Герасимов И. Г. Проблема понятия "Функциональное состояние" в современной физиологии / И. Г. Герасимов // Успехи физиологических наук. – 2011. – Т. 42, № 2. – С. 91-97.
10. Алексеев С. В. Экология человека / С. В. Алексеев, Ю. П. Пивоваров. – М.: ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ, 2001. – 640 с.
11. Фролькис Р. А. Геронтология на рубеже веков / Р. А. Фролькис, В. В. Фролькис // Журнал Академии медицинских наук Украины. – 1997. – Т. 3, № 1. – С. 2-17.
12. Токмалаев А. К. Клиническая паразитология: протозоозы и гельминтозы / А. К. Токмалаев, Г. М. Кожевникова. – М.: Мед. информ. агентство, 2010. – 432 с.
13. Jendryczko A. Podstawowy poziom uszkodzen DNA komorek ludzkich [article in Polish] / A. Jendryczko, M. Drozds // Poz Lec. – 1989. – 46, N 5. – P. 470-473.
14. Кордюм В. А. Наша "шагреновая кожа" – это наша проблема. Нам ее и решать / В. А. Кордюм // Биополимеры и клетина. – 2003. – Т. 19, № 2. – С. 113-132.
15. Кордюм В. А. Мутации – это что? / В. А. Кордюм // Биополимеры и клетина. – 2007. – Т. 23, № 3. – С. 215-242.
16. Clarke J. The history of three scientific societies: the Society for the Study of Fertility (now the Society for Reproduction and Fertility) (Britain), the Societaq Franapaise pour l'Etude de la Fertilitaq, and the Society for the Study of Reproduction (USA) / J. Clarke // Study History of Philosophy in Biological and Biomedical Scientist. – 2007. – Vol. 38, № 2. – P. 340 – 357.
17. De Kruif A. Fertility and sterility in domestic animals [Article in Dutch] / A. De Kruif // Verh King Academia Geneeskld of Belgium. – 2003. – V. 65, N 3. – P. 189-202.
18. Mitochondrial genome dynamics in plants and animals: convergent gene fusions of a MutS homologue / R. V. Abdelnoor, A. C. Christensen, S. Mohammed, et al. // Journal of Molecular Evolution. – 2006. – V. 63, N 2. – P. 165 – 173.
19. A novel mouse model of hypogonadotrophic hypogonadism: N-ethyl-N-nitrosourea-induced gonadotropin-releasing hormone receptor gene mutation / A. J. Pask A. H. Kanasaki, U. B. Kaiser, et al. // Molecular Endocrinology. – 2005. – Vol. 19, N 4. – P. 972-981.
20. Бейтс Р. Определение pH / Р. Бейтс // Л.: Химия, 1972. – 398 с.
21. Герасимов И. Г. Использование энтропийных характеристик для оценки биологического возраста и функционального состояния организма / И. Г. Герасимов // Проблемы старения и долголетия. – 1996. – Т. 6, № 1-2. – С. 32-35.
22. Герасимов И. Г. Энтропия биологических систем / И. Г. Герасимов // Проблемы старения и долголетия. – 1998. – Т. 7, № 2. – С. 119-126.
23. Мусил Я. Основы биохимии патологических процессов / Я. Мусил. – М.: Медицина, 1985. – 432 с.
24. Зотин А. И. Термодинамический подход к проблемам развития, роста и старения / А. И. Зотин. – М.: Наука, 1974. – 184 с.

Поступила в редакцию 16.03.2011 г.

СТЕПОВА ТА ЛУЧНА РОСЛИННІСТЬ ДОЛИНИ РІЧКИ ГІРСЬКИЙ ТІКИЧ

А. А. Куземко

Національний дендрологічний парк «Софіївка» НАН України, м. Умань

Здійснено класифікацію степової та лучної рослинності долини річки Гірський Тікич. Встановлено, що степова рослинність представлена угрупованнями асоціацій *Festuco valesiaca*-*Stipetum capillatae* (союз *Festucion valesiaca*) і *Salvio pratensis*-*Poëtum angustifoliae* (союз *Fragario viridis*-*Trifolion montani*) класу *Festuco-Brometea*. Лучна рослинність репрезентована угрупованнями асоціацій *Festuco valesiaca*-*Poëtum angustifoliae* (союз *Trifolion montani*), *Festucetum pratensis* (союз *Festucion pratensis*), *Juncetum effusi* та *Caricetum caespitosae* (союз *Calthion*), а також двома безранговими угрупованнями класу *Molinio-Arrhenatheretea*. У складі фітоценозів степової та лучної рослинності виявлено або підтверджено зростання 40 видів судинних рослин, що потребують охорони різного рівня.

Ключові слова: еколого-флористична класифікація рослинності, клас *Festuco-Brometea*, клас *Molinio-Arrhenatheretea*, регіональний ландшафтний парк.

Вступ. Центральні регіони України, до яких належить Черкаська область, завдяки високому ступеню освоєності ландшафтів характеризуються незначними площами добре збереженої природної рослинності. Насамперед, це стосується східних та південних регіонів області, що знаходяться в басейні Південного Бугу. Ця територія відзначається надзвичайно низьким відсотком лісистості, майже суцільною розораністю. Природна та напівприродна рослинність збереглася лише в долинах річок. Особливо цінним з природоохоронної точки зору є річково-долинний ландшафт Гірского Тікича, який характеризується своєрідною геоморфологічною будовою, зумовленою виходами кристалічних порід Українського кристалічного щита, різноманітним рослинним покривом з поєднанням степової, лісової, лучної, болотної, водної, петрофітної рослинності, а також численними локалітетами видів рослин і тварин, що підлягають охороні різного рівня. Характеристика рослинного покриву заплави Гірского Тікича представлена у роботах Г.А. Чорної [1, 2]. В.Л. Шевчиком зі співавторами [3] наводиться інформація про поширення в долині річки цілого ряду рідкісних видів рослин. Рядом авторів пропонувалися заходи щодо оптимізації охорони біорізноманіття в долині річки, зокрема висловлювалися пропозиції щодо створення в долині річки регіонального ландшафтного парку [4-6]. Разом із тим, інвентаризація окремих типів або класів рослинності долини досі не проводилася.

Метою роботи був синтаксономічний аналіз лучної та степової рослинності долини річки Гірський Тікич та з'ясування участі рідкісних видів рослин у складі фітоценозів.

Об'єкт та методика досліджень. Річка Гірський Тікич бере початок біля с. Юшківці Оратівського р-ну Вінницької області, тече по території Монастирищенського, Жашківського, Маньківського і Тальнівського р-нів Черкаської області і зливається із річкою Гнилий Тікич поблизу с. Добрянки Тальнівського р-ну Черкаської області, утворюючи річку Тікич (Чорний Тікич). Довжина Гірского Тікича 167 км, площа басейну 3510 км². Належить до басейну Південного Бугу і є його притокою другого порядку.

В середній та нижній течії річки спостерігаються виходи на денну поверхню відслонень Українського кристалічного щита. Особливо потужними вони є в районі с. Буки Маньківського р-ну, де долина річки утворює каньон з порогами, перекатами та водоспадом. Потужні виходи гранітів спостерігаються також поблизу с. Юрпіль Маньківського р-ну. Гранітні породи на цій території представлені неоархейськими гранітами тетіївського комплексу. У пониззі річки відслонення гранітних порід представлені палеопротерозойськими гранітами і мігматитами побузького комплексу. Клімат долини є помірно-континентальним із середньорічною температурною повітря 7-8°C і та сумою опадів 550-650 мм на рік [7].

Матеріалами для дослідження були 46 повних геоботанічних описів, виконаних автором в долині Гірского Тікича у червні 2010 року. Описи виконували на ділянках площею 25 м². Для створення бази даних описів використовували програмне забезпечення TURBOVEG [8]. Для обробки описів використовували кластерний аналіз за допомогою програмного забезпечення PCord [9] у програмі JUICE [10]. Проективне покриття у фітоценотичних таблицях наведено в балах за старою шкалою Ж. Браун-Бланке. Для інтерпретації виділених синтаксонів користувалися сучасними вітчизняними синтаксономічними розробками [11, 12]. Номенклатура вищих судинних рослин наводиться за С. К. Черепановим [13] з деякими уточненнями за Номенклатурним чеклістом судинних рослин України [14]. Матеріали досліджень наведені в табл. 1-4.

Таблиця 1

Фітоценотична таблиця степової рослинності долини річки Гірський Тікич.

Номери синтаксонів: 1 – Асоціація *Festuco valesiaca*-*Stipetum capillatae* варіант *Chamaecytisus austriacus*; 2 – Асоціація *Festuco valesiaca*-*Stipetum capillatae* варіант *Poa bulbosa*; 3 – Асоціація *Salvio pratensis*-*Poëtum angustifoliae* варіант *Bromopsis inermis*; Асоціація *Salvio pratensis*-*Poëtum angustifoliae* варіант *typicum*.

Номер опису	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Номер синтаксону	1						2						3						4					

D.s. var. Chamaecytisus austriacus

<i>Stipa capillata</i>	+	3	2	3	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Silene eugeniae</i>	r	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Nonea pulla</i>	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Potentilla pilosa</i>	.	.	.	.	r	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Bunias orientalis</i>	.	.	.	.	r	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Falcaria vulgaris</i>	.	.	.	.	r	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Salvia nutans</i>	.	.	1	.	1	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Phlomis tuberosa</i>	.	.	.	+	r	+	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Chamaecytisus austriacus</i>	1	.	2	.	2	2	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	r	.	.
<i>Euphorbia cyparissias</i>	.	.	.	+	+	+	.	r	+	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Stachys recta</i>	1	.	.	2	+	+	.	.	.	+	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.
<i>Teucrium chamaedrys</i>	1	.	+	1	2	1	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	2	2	.

D.s. var. Poa bulbosa

<i>Poa bulbosa</i>	.	.	.	.	.	.	1	+	+	1	2	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.
<i>Carex montana</i>	.	.	.	.	.	.	2	.	+	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Iris hungarica</i>	.	.	.	.	.	.	2	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Chondrilla juncea</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	1	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Stipa pennata</i>	.	.	.	.	.	.	2	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Agropyron pectinatum</i>	.	.	.	.	.	.	+	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

D.s. ass. Festuco valesiaca-Stipetum capillatae

<i>Eryngium planum</i>	.	.	.	.	r	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Potentilla arenaria</i>	.	.	.	1	.	.	.	1	2	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.
<i>Allium montanum</i>	+	.	.	.	.	.	.	1	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Veronica arvensis</i>	.	.	+	.	.	.	.	+	+	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Thalictrum minus</i>	.	.	.	.	r	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Salvia nemorosa</i>	2	2	.	+	.	1	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Asparagus officinalis</i>	.	r	r	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

D.s. var. Bromopsis inermis

<i>Orites eugeniae</i>	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	r	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Asperula cynanchica</i>	2	+	.	2	+	.	.	.	.	.	.	+	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Bromopsis inermis</i>	1	r	.	.	+	.	.	.	.	.	.	1	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Astragalus danicus</i>	.	.	.	2	r	.	.	.	.	.	.	r	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Artemisia scoparia</i>	.	.	2	.	2	2	.	1	1	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

D.s. ass. Salvia pratensis-Poëtum angustifoliae

<i>Plantago media</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	r	r	.	+	.	+	.	.	.
<i>Convolvulus arvensis</i>	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	+	.	.	+	2	1	+	.	1	2	.	+
<i>Hieracium pilosella</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	r	.	r	.	.	.	1	.	.	.
<i>Plantago lanceolata</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	r	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Trifolium pratense</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	+	1	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Salvia pratensis</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.
<i>Fragaria viridis</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Lotus corniculatus</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	1	.	+	r	.	.	.	.	.	.
<i>Artemisia absinthium</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	r	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Medicago lupulina</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	+	1	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Alopecurus pratensis</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.
<i>Ranunculus polyanthemus</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.
<i>Echium vulgare</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	r	r	.	.	.
<i>Tragopogon podolicus</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	r	.	.	.	.	r	.	.	.

Табл. 1 (Продовження)

Номер опису	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Номер синтаксону	1						2						3						4					
D.s. cl. Festuco-Brometea																								
<i>Medicago falcata</i>	2	1	1	1	.	.	.	1	.	r	.	+	+	.	.	.	.	.	.	.	+	+	2	.
<i>Seseli tortuosum</i>	+	2	+	+	.	+	1	+	1	.	.	2	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Poa angustifolia</i>	r	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	1	.	1	2	.	+	.	.	.	.	.	.	.
<i>Koeleria cristata</i>	2	.	2	2	2	.	1	2	.	.	1	2	1	2	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Potentilla argentea</i>	.	.	.	.	+	.	2	+	1	1	2	r	2	.	.	.	1	2	2	.	r	+	.	2
<i>Festuca valesiaca</i>	2	.	2	.	.	.	.	2	.	.	.	2	2	2	3	2	.	2	2	2	2	.	2	.
<i>Agrimonia eupatoria</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	1	+	2	r	r	r	2	.	2	.	.	.
<i>Achillea setacea</i>	.	.	.	.	.	.	1	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Trifolium arvense</i>	.	.	1	.	.	.	1	+	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.
<i>Thymus marschallianus</i>	1	+	1	+	1	+	.	1	.	.	.	+	.	+	2	r	.	.	.	.	+	2	+	.
<i>Eryngium campestre</i>	+	2	r	+	1	+	r	2	.	.	.	.	+	2	.	r	.	.	.	.	1	2	2	.
<i>Festuca rupicola</i>	2	2	2	.	2	2	2	2	.	.	.	2	2	2	.	.	.	.	2	.	2	2	.	.
<i>Galium verum</i>	.	.	+	.	2	2	2	2	.	2	1	2	2	.	.	.	.	.	2	2	+	.	1	.
<i>Carex praecox</i>	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	r	2	2	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.
<i>Verbascum phoenicium</i>	+	1	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Phlomis pungens</i>	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.
<i>Ferulago galbanifera</i>	+	.	.	.	2	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Achillea nobilis</i>	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Artemisia austriaca</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.
<i>Arenaria serpyllifolia</i>	.	.	.	1	+	.	.	1	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	1
<i>Hieracium villosum</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	+	.
<i>Hypericum elegans</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	2
<i>Euphorbia stepposa</i>	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.
Інші види																								
<i>Taraxacum officinale</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	2	.	+	.	.	.	.	.	.
<i>Elytrigia repens</i>	1	3	.	.	+	2	.	.	.	.	.	1	.	2	.	.	2	+	1	r	.	1	2	.
<i>Achillea millefolium</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	1	2	2	.	2	2	.	2	1	.	.
<i>Sedum acre</i>	.	.	.	1	.	1	.	2	1	2	.	.	.	.	.	r	.	.	1	.	.	.	2	.
<i>Verbascum thapsus</i>	.	.	.	.	.	.	+	.	1	.	r	r	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	1	.
<i>Hieracium umbellatum</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Artemisia abrotanum</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Linaria genistifolia</i>	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.
<i>Melica transsilvanica</i>	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.
<i>Picris hieracioides</i>	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	r	.	.	.	.	.
<i>Spiraea hypericifolia</i>	.	.	.	+	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Viola arvensis</i>	.	.	.	r	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	r	.	.	.
<i>Festuca pseudovina</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Centaurea diffusa</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.
<i>Berteroa incana</i>	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	+	.	.	.	.	.
<i>Hylotelephium maximum</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.
<i>Dianthus membranaceus</i>	+	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.
<i>Allium paczoskianum</i>	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	2	.
<i>Potentilla recta</i>	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.
<i>Cerinth minor</i>	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.

Види, які зафіксовані лише в одному описі (номер опису/бал проєктивного покриття): *Achillea ochroleuca* (11/2); *Allium waldsteinii* (6/r); *Amoria montana* (6/+); *A. repens* (16/2); *Amygdalus nana* (8/1); *Anthemis tinctoria* (23/+); *Anthericum ramosum* (9/+); *Carduus crispus* (12/r); *Carex hirta* (21/+); *C. muricata* (17/r); *Carum carvi* (17/r); *Centaurea jacea* (17/+); *C. orientalis* (1;1); *Chamaecytisus lindemannii* (11/+); *Cichorium intybus* (13/+); *Clematis integrifolia* (6;r); *Consolida regalis* (22;r); *Cotoneaster melanocarpus* (9/r); *Cuscuta epithymum* (11/2); *Cynoglossum officinale* (16/r); *Dactylis glomerata* (14/+); *Dianthus andrzejowskianus* (8/r); *Dianthus armeria* (19/r); *Equisetum arvense* (19/2); *Festuca pratensis* (14/+); *Galatella villosa* (1/r); *Geranium sanguineum* (5/r); *Helichrysum arenarium* (23/+); *Hieracium praealtum* (8/r); *Hypericum perforatum* (1/r); *Jurinea calcarea* (1/1); *J. salicifolia* (10/1); *Kadenia dubia* (15/r); *Knautia arvensis* (1/r); *Melica nutans* (22/r); *Onobrychis arenaria* (21/r); *Poa palustris* (17/2); *P. pratensis* (16/+); *Polytrichum piliferum* (11/1); *Portulaca oleracea* (11/1); *Pyrus communis* (22/r); *Rosa pimpinellifolia* (6/r); *Securigera varia* (6/+); *Sempervivum ruthenicum* (9/1); *Senecio jacobaea* (13/r); *Silene exaltata* (23/+); *S. nutans* (12/ r); *S. viridiflora* (7/1); *Steris viscaria* (9/2); *Taraxacum serotinum* (14/1); *Thymus pulegioides* (9/+); *Trifolium medium* (6/+); *Turritis glabra* (9/r); *Ulmus minor* (6/+); *Verbascum lychnitis* (24/r); *Veronica chamaedrys* (17/r); *V. prostrata* (1/+); *V. spicata* (7/+); *Vicia hirsuta* (18/+); *V. tetrasperma* (13/1); *Vincetoxicum hirundinaria* (24/+).

Таблиця 2

Фітоценотична таблиця лучної рослинності долини річки Гірський Тікич.

Номери синтаксонів: 1 – Асоціація *Festuco valesiacae-Poëtum angustifoliae* субасоціація *caricetosum praecoci* варіант *Phalacroloma annuum*; 2 – Асоціація *Festuco valesiacae-Poëtum angustifoliae* субасоціація *caricetosum praecoci* варіант *Amoria montana*; 3 – Асоціація *Festucetum pratensis*; 4 – Угруповання *Elytrigia intermedia* + *Gladiolus imbricatus*; 5 – Асоціація *Juncetum effusi*; 6 – Асоціація *Caricetum caespitosi*; 7 – Угруповання *Carex acuta* + *Festuca pratensis*.

Номер опису	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Номер синтаксону	1					2				3			4			5		6		7	

var. Phalacroloma annuum

<i>Stellaria graminea</i>	+	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Vicia sepium</i>	r	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Phalacroloma annuum</i>	r	r	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Vicia tetrasperma</i>	1	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Veronica prostrata</i>	r	.	1	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

var. Amoria montana & all. Trifolion montani

<i>Centaurea lavrenkoana</i>	.	.	.	r	.	1	r	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Onobrychis arenaria</i>	.	.	+	+	.	2	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Campanula sibirica</i>	.	.	+	+	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Hieracium umbellatum</i>	.	.	2	.	1	.	1	.	+	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Acinos arvensis</i>	.	.	r	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Polygala vulgaris</i>	.	.	.	.	+	R	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Anemone sylvestris</i>	.	.	.	.	.	+	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Helictotrichon pubescens</i>	.	.	.	.	.	.	1	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Chamaecytisus ruthenicus</i>	.	.	.	.	.	.	2	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Taraxacum serotinum</i>	.	.	+	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Cichorium intybus</i>	.	.	.	r	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Falcaria vulgaris</i>	.	.	+	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Thalictrum minus</i>	.	r	.	.	.	.	.	r	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Amoria montana</i>	.	.	.	.	.	.	2	1	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Asperula cynanchica</i>	.	.	.	+	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.

ass. Festuco valesiacae-Poëtum angustifoliae subass. Caricetosum praecoci & ord.**Galietalia veri**

<i>Plantago media</i>	1	2	.	.	1	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Convolvulus arvensis</i>	1	1	+	.	+	r	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Hieracium pilosella</i>	.	1	1	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Knautia arvensis</i>	1	2	.	.	2	.	2	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Salvia nemorosa</i>	.	2	.	.	.	.	1	r	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Medicago falcata</i>	.	r	.	.	.	+	+	2	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Seseli tortuosum</i>	.	1	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Poa angustifolia</i>	.	2	.	.	1	2	+	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Koeleria cristata</i>	.	.	.	2	.	.	.	2	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Potentilla argentea</i>	.	2	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Festuca valesiaca</i>	.	.	.	.	.	.	.	2	2	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Agrimonia eupatoria</i>	r	+	1	2	+	1	+	2	.	.	+	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.
<i>Trifolium arvense</i>	.	r	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Thymus marschallianus</i>	.	.	r	.	.	r	.	+	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Eryngium campestre</i>	.	r	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Festuca rupicola</i>	.	2	1	2	r	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Sedum acre</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Galium verum</i>	2	+	2	2	2	2	2	1	1	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.
<i>Carex praecox</i>	.	2	2	.	2	.	.	.	.	.	2	.	2	.	.	.	.	.	.	.	.

Com. Elytrigia intermedia + Gladiolus imbricatus

<i>Phalaroides arundinacea</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	3	.	2	.	.	.	.	.	.	.
<i>Gladiolus imbricatus</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	+	1	+	.	+	.	.	.	.
<i>Centaurea jacea</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	+	2	+	.	2	.	.	.	.
<i>Elytrigia intermedia</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	4	2	3	.	.	.	.	.	.
<i>Potentilla reptans</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	+	+	.	.	.	.	.	.
<i>Lysimachia nummularia</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	+	.	.	1	.	.	.	.	.	.
<i>Symphytum officinale</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	+	.	+	.	.	2	.	.	.
<i>Phleum pratense</i>	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	r	r	1	.	.	.	.	.	.	.

Табл. 2 (Продовження)

Номер опису	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Табл. 2 (Продовження)					
Номер синтаксону	1	2									3	4			5	6	7				
ass. Juncetum effusi																					
<i>Cirsium canum</i>	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	r	.	.	2	2	+	.	1	.	.
<i>Poa palustris</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	2	r	.	.	.	.
<i>Juncus effusus</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	1	.	.	.	.
<i>Ononis arvensis</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	+	.	.	.	.
<i>Plantago lanceolata</i>	.	.	.	.	.	.	.	+	.	+	+	+	.	+	.	.	+	.	.	.	.
<i>Cerastium holosteoides</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	r	r	.	.	+	.
<i>Carum carvi</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.
<i>Echinops sphaerocephalus</i>	.	.	.	.	.	r	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.
ass. Caricetum caespitosi																					
<i>Carex cespitosa</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	4	.	.
<i>Lythrum salicaria</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	+	r	.	.
<i>Scutellaria galericulata</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	+	r	.	.
D.s. all. Calthion																					
<i>Mentha arvensis</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	+	+	+
<i>Ranunculus repens</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	r	1	+
<i>Dactylorhiza incarnata</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	r	.	r
<i>Galium palustre</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	+	r
<i>Potentilla anserina</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	+	1	2	1	2	2
<i>Lysimachia vulgaris</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	1	2	.	1
<i>Lycopus europaeus</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	+	+	r	.
<i>Carex acuta</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	r	2	.	2	2
<i>Iris pseudacorus</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	r	.	.	+
<i>Caltha palustris</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	1	.	.	2
<i>Kadenia dubia</i>	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	+	.
<i>Juncus gerardii</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	r	+	.	.	+
D.s. cl. Molinio-Arrhenatheretea																					
<i>Equisetum arvense</i>	2	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	1	1	+	.	1	+	.	.	.	.
<i>Ranunculus acris</i>	.	.	.	.	2	.	.	.	.	2	+	r	r	+	r	+	r	2	.	2	2
<i>Trifolium pratense</i>	+	+	.	r	.	.	.	.	.	2	1	.	.	.	.	+	.	+	.	2	2
<i>Dactylis glomerata</i>	2	.	.	.	+	+	r	.	.	.	.	.	.	r	.	+	.	.	.	.	.
<i>Carex hirta</i>	1	.	.	.	.	.	.	.	.	2	2	.	.	1	.	+	.	.	+	.	.
<i>Festuca pratensis</i>	3	+	1	r	2	1	1	2	r	2	3	.	.	+	.	.	2	1	.	3	2
<i>Taraxacum officinale</i>	.	.	.	.	.	.	.	r	.	2	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Elytrigia repens</i>	.	.	.	.	+	2	.	2	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Achillea millefolium</i>	1	1	1	1	2	1	+	+	+	+	.	.	.	2	.	2	.	.	.	.	.
<i>Equisetum pratense</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.
<i>Plantago major</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Achillea inundata</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.
<i>Prunella vulgaris</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.
<i>Festuca arundinacea</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	2	.	.
<i>Poa pratensis</i>	2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	2	+
<i>Lotus corniculatus</i>	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1
<i>Medicago lupulina</i>	1	1	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Alopecurus pratensis</i>	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	r
<i>Scirpus sylvaticus</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Veronica chamaedrys</i>	1	r	.	.	.	.	.	.	.	r	+	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.
<i>Carex muricata</i>	+	+	.	r	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	+	.	.	1	.
<i>Koeleria delavignei</i>	.	+	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Daucus carota</i>	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	r	.	.	.
<i>Glechoma hederacea</i>	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	+	.	.	.	.	.	.
<i>Eryngium planum</i>	.	.	.	r	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Lathyrus pratensis</i>	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.
<i>Geranium pratense</i>	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.
Інші види																					
<i>Phragmites australis</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	2	.	.	.	.	.	r	.	.
<i>Carex acutiformis</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.
<i>Salix cinerea</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	+	.	.	.	.	r
<i>Veronica spicata</i>	.	.	.	.	.	.	.	.	r	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Tragopogon podolicus</i>	.	.	.	r	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
<i>Euphorbia helioscopia</i>	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.
<i>Cerinthe minor</i>	.	.	+	.	.	.	.	.	.	.	.	r	.	.	.	.	.	.	.	.	.

Види, які зафіксовані лише в одному описі (номер опису/бал проективного покриття): *Agrostis gigantea* (19/+); *A. stolonifera* (10/1); *Allium paczoskianum* (9/+); *Angelica sylvestris* (16/+); *Anthriscus sylvestris* (1/1); *Arctium lappa* (19/1); *Arrhenatherum elatius* (12/3); *Artemisia absinthium* (1/r); *Astragalus sulcatus* (6/+); *Bromus mollis* (11/1); *Bunias orientalis* (13/r); *Calystegia sepium* (13/1); *Carduus crispus* (1/2); *Carex distans* (16/+); *C. nigra* (20/+); *C. vulpina* (18/+); *Centaurea rhenana* (9/+); *Cerastium fontanum* (5/r); *Chamaecytisus lindemannii* (6/2); *Cirsium arvense* (5/2); *C. palustre* (19/r); *Dipsacus laciniatus* (10/r); *Echinocystis lobata* (15/r); *Equisetum palustre* (18/2); *Euphorbia cyparissias* (9/+); *E. esula* (7/r); *E. stepposa* (9/r); *E. virgata* (12/2); *Galeopsis speciosa* (11/r); *Galium uliginosum* (11/r); *Geum aleppicum* (11/r); *Helichrysum arenarium* (4/2); *Heracleum sibiricum* (1/1); *Hieracium villosum* (8/+); *Hylotelephium maximum* (9/r); *Inula germanica* (5/2); *I. helenium* (16/2); *I. salicina* (3/+); *Lathyrus palustris* (21/+); *Leucanthemum vulgare* (6/r); *Linaria vulgaris* (3/1); *Linum austriacum* (6/1); *Lotus ambiguus* (16/+); *L. arvensis* (8/r); *Medicago minima* (8/r); *Mentha longifolia* (11/1); *Microthlaspi perfoliatum* (7/+); *Nonea pulla* (3/r); *Oberna behen* (12/2); *Onobrychis viciifolia* (7/r); *Pimpinella saxifraga* (2/+); *Poa compressa* (9/1); *Potentilla arenaria* (3/2); *P. recta* (6/r); *Pyrus communis* (1/r); *Rosa sp.* (4/r); *Rumex hydrolapathum* (17/1); *Salvia nutans* (9/r); *Serratula tinctoria* (16/2); *Sonchus arvensis* (11/r); *S. oleraceus* (1/r); *Spiraea hypericifolia* (9/r); *Stachys germanica* (6/r); *S. recta* (7/+); *Tanacetum vulgare* (5/+); *Thalictrum lucidum* (16/2); *Thyselum palustre* (16/r); *Trifolium medium* (6/+); *Valeriana officinalis* (16/r); *Verbascum phlomoides* (3/+); *V. thapsus* (1/r); *Veronica arvensis* (3/r); *Vicia hirsuta* (16/1); *Viola ambigua* (3/+).

Таблиця 3

Характеристика досліджених локалітетів степової рослинності долини річки Гірський Тікич (ГТ).
Назви областей: Ч – Черкаська, В – Вінницька та районів Т – Тальнівський, М – Маньківський,
Ж – Жашківський, О – Оратівський.

Номер опису в таблиці	День (червень 2010 р.)	Висота н.р.м.	Координати		Крутизна схилу, °	Загальне проективне покриття, (%)	Експозиція	Покриття чагарникового ярусу (%)	Покриття підстилки (%)	Область	Район	Локалітет
			широта	довгота								
1	12	119	48°52.522'	30°46.126'	20	95	SW			Ч	Т	лівий берег, SE окоп. м. Тальне
2	12	116	48°50.994'	30°48.179'		80	W		20	Ч	Т	лівий берег, окоп. с. Глибочок
3	12	108	48°46.997'	30°52.863'		85	S			Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окоп. с. Криві Коліна
4	12	114	48°49.582'	30°49.242'		90	SW			Ч	Т	окоп. с. Криві Коліна далі від гирла
5	12	108	48°46.997'	30°52.863'		95	S			Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окоп. с. Криві Коліна
6	12	108	48°46.997'	30°52.863'		100	S			Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окоп. с. Криві Коліна
7	12	108	48°46.997'	30°52.863'		60	S	20		Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окоп. с. Криві Коліна
8	12	119	48°52.522'	30°46.126'		85	SW			Ч	Т	лівий берег, SE окоп. м. Тальне
9	12	119	48°52.522'	30°46.126'		70				Ч	Т	лівий берег, SE окоп. м. Тальне
10	12	108	48°46.997'	30°52.863'		70	SW			Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окоп. с. Криві Коліна
11	12	108	48°46.997'	30°52.863'		40	S			Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окоп. с. Криві Коліна
12	12	108	48°46.997'	30°52.863'		90	S			Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окоп. с. Криві Коліна
13	12	108	48°46.997'	30°52.863'	10	85	S			Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окоп. с. Криві Коліна
14	13	146	48°59.683'	30°31.320'		90	NW			Ч	М	лівий берег, окоп. с. Юрпіль,
15	14	220	49°09.513'	29°43.524'		70	W		30	В	О	окоп. с. Юшківці, біля витоку
16	12	114	48°50.994'	30°48.179'		90	SW			Ч	Т	окоп. с. Криві Коліна далі від гирла
17	14	199	49°08.557'	29°58.436'		100	N			Ч	Ж	окоп. с. Зарубинці, виступ надзаплавної тераси, старий переліг
18	14	199	49°08.027'	29°52.108'		70	N		20	Ч	Ж	окоп. с. Зарубинці, виступ надзаплавної тераси, старий переліг
19	14	199	49°08.027'	29°52.108'		100	N		20	Ч	Ж	окоп. с. Зарубинці, виступ надзаплавної тераси, старий переліг
20	12	108	48°46.997'	30°52.863'		50		W		Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окоп. с. Криві Коліна
21	13	167	49°01.341'	30°29.308'		90		NE		Ч	М	правий берег, окоп. с. Чорна Кам'янка, над карером, N схил
22	13	146	48°59.683'	30°31.320'	40	75		N		Ч	М	лівий берег, окоп. с. Юрпіль
23	13	195	49°02.659'	30°29.011'	10	80		W		Ч	М	лівий берег, окоп. с. Чорна Кам'янка
24	13	195	49°02.659'	30°29.011'	45	85		W		Ч	М	лівий берег, окоп. с. Чорна Кам'янка

Характеристика досліджених локалітетів лучної рослинності долини річки Гірський Тікич

Номер опису	Дата (червень 2010 р.)	Висота н. р. м. (м)	координати		Крутизна схилу, °	Експозиція схилу	Загальне проективне покриття (%)	Область	Район	Локалітет
			широта	довгота						
1	12	108	48°46.997'	30°52.863'			100	Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окол. с. Криві Коліна, заплава
2	12	108	48°46.997'	30°52.863'			90	Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окол. с. Криві Коліна, заплава
3	14	199	49°08.557'	29°58.436'	30	S	75	Ч	Т	схил долини в окол. с. Шуляки
4	13	190	49°08.013'	30°21.064'	5	N	80	Ч	Т	правий берег, середня частина схилу долини, окол. с. Кути
5	14	196	49°08.193'	29°58.552'			95	Ч	Т	центральна частина заплави, окол. с. Шуляки
6	13	190	49°08.013'	30°21.064'	10		100	Ч	М	правий берег, середня частина схилу долини, окол. с. Кути
7	13	191	49°08.013'	30°21.064'	35	N	100	Ч	М	правий берег, середня частина схилу долини, окол. с. Кути
8	13	190	49°08.013'	30°21.064'	20	N	90	Ч	М	правий берег, середня частина схилу долини, окол. с. Кути
9	12	117	48°49.239'	30°51.434'		W	90	Ч	Т	місце злиття Гнилого та ГТ, окол. с. Криві Коліна, схил долини
10	12	133	48°57.543'	30°37.274'			90	Ч	Т	правий берег, заплава, сильний випас, окол. с. Веселий Кут біля повороту на Папужинці
11	14	218	49°09.513'	29°43.524'			100	В	О	заплава в окол. с. Юшківці
12	13	180	49°08.191'	30°19.835'			60	Ч	М	правий берег, приуслова частина заплави на підвищенні в окол. с. Кути
13	13	180	49°08.191'	30°19.835'			100	Ч	М	правий берег, приуслова частина заплави ближче до болота в окол. с. Кути
14	13	180	49°08.191'	30°19.835'			80	Ч	М	правий берег, приуслова частина заплави на підвищенні, дуже сухо, в окол. с. Кути
15	13	180	49°08.191'	30°19.835'			100	Ч	М	правий берег, приуслова частина заплави в окол. с. Кути
16	14	196	49°08.193'	29°58.552'			85	Ч	Ж	центральна частина заплави, окол. с. Шуляки
17	13	180	49°08.191'	30°19.835'			100	Ч	М	правий берег, центральна частина заплави, окол. с. Кути
18	14	194	49°08.817'	29°56.227'			100	Ч	Ж	притерасна частина заплави окол. с. Адамівка, з-к «Шуляцьке болото»
19	14	199	49°08.557'	29°58.436'			90	Ч	Ж	центральна частина заплави, ділянка під вільшняком, окол. с. Шуляки
20	14	194	49°08.817'	29°56.227'			95	Ч	Ж	центральна частина заплави, рівнинна ділянка, окол. с. Адамівка, з-к «Шуляцьке болото»
21	14	194	49°08.817'	29°56.227'			100	Ч	Ж	центральна частина заплави, рівнинна ділянка, окол. с. Адамівка, з-к «Шуляцьке болото»

Результати досліджень та їх обговорення. Для рослинного покриву долини Гірського Тікича характерне поєднання зональних лісової та степової, а також петрофітної, водно-болотної і лучної рослинності.

Степова рослинність займає невеликі ділянки на схилах долини переважно на лівому березі річки. Найкраще збереглися степові ділянки поблизу сіл Криві Коліна, Корсунка, Глибочок та Кути і міста Тальне. Домінантами фітоценозів на схилах південної експозиції виступають найчастіше *Festuca rupicola* Neuff. і *F. valesiaca* Gaudin, на окремих ділянках у пониззі річки – *Stipa capillata* L. і *S. pennata* L., *Chamaecytisus austriacus* (L.) Link, на схилах північної експозиції *Poa angustifolia* L., *Trifolium montanum* L. Фоновими видами степової рослинності виступають *Potentilla incana* P.Gaertn., B.Mey. & Scherb, *Teucrium chamaedrys* L., *Koeleria cristata* (L.) Pers., *Bromopsis inermis* (Leyss.) Holub, *Thymus marschallianus* Willd., *Galium verum* L., *Medicago falcata* L., *Astragalus danicus* Retz., *Salvia nutans* L., *Asperula cynanchica* L., *Phlomis tuberosa* L. тощо. Невеликі ділянки зайняті ксерофітними чагарниками, домінантами в яких виступають регіонально рідкісні *Cerasus fruticosa* (Pall.) Woronow, *Amygdalus nana* L., *Spiraea hypericifolia* L. Степова рослинність долини річки Гірський Тікич переважає інші типи за участю рідкісних та зникаючих видів, серед яких занесені до Червоної книги України [15] *Stipa capillata* L., *S. lessingiana* Trin. et Rupr. (за літературними даними – [6]), *S. pennata* L., *Pulsatilla pratensis* (L.) Mill., *Crocus reticulatus* Steven ex Adams, а також регіонально рідкісні [16]: *Allium flavescens* Besser (наводиться за літературними даними – [6]), *A. paczoskianum* Tuzs., *A. senescens* L. subsp. *montanum* (Fr.) Holub (наводиться за літературними даними – [3]), *Amygdalus nana* L., *Anemone sylvestris* L., *Astragalus sulcatus* L., *Asyneuma canescens* (Waldst. & Kit.) Griseb. & Schenk, *Centaurea orientalis* L., *Cerasus fruticosa* (Pall.)

Woronow, *Clematis integrifolia* L., *Eremogone longifolia* (M.Bieb.) Fenzl, *Ferulago galbanifera* (Mill.) W.D.J.Koch., *Galatella villosa* (L.) Rchb.f., *Helictotrichon pubescens* (Huds.) Pilg., *Iris hungarica* Waldst. & Kit., *Jurinea calcarea* Klokov, *J. salicifolia* Grun., *Linum austriacum* L., *L. hirsutum* L., *Muscari neglectum* Guss. ex Ten., *Myosotis ucrainica* Czern., *Oxytropis pilosa* (L.) DC., *Pedicularis kaufmannii* Pinzg., *Phlomis pungens* Willd., *Salvia nutans* L., *Seseli tortuosum* L., *Spiraea hypericifolia* L., *Valeriana stolonifera* Czern., *Vinca herbacea* Waldst. & Kit.

Здійснений нами синтаксономічний аналіз степових угруповань показав, що їхня синтаксономічна приналежність є наступною (табл. 1):

Клас *Festuco-Brometea* Br.-Bl. et Tx. ex Soó 1947

Порядок *Festucetalia valesiacae* Br.-Bl. et Tx. ex Br.-Bl. 1949

Союз *Festucion valesiacae* Klika 1931

Асоціація *Festuco valesiacae-Stipetum capillatae* Sill. 1931

Варіант *Chamaecytisus austriacus*

Варіант *Poa bulbosa*

Союз *Fragario viridis-Trifolion montani* Korotchenko & Didukh 1997

Асоціація *Salvio pratensis-Poëtum angustifoliae* Korotchenko & Didukh 1997

Варіант *Bromopsis inermis*

Варіант *typicum*

Угруповання асоціації *Festuco valesiacae-Stipetum capillatae* союзу *Festucion valesiacae* виявлені нами в двох локалітетах на схилах долини переважно південної експозиції поблизу місця злиття Гірського і Гнилого Тікичів біля с. Криві Коліна Тальнівського р-ну Черкаської області та поблизу м.Тальне Черкаської області. На ділянках із добре сформованими достатньо багатими чорноземними ґрунтами формуються багатовидові угруповання варіанту *Chamaecytisus austriacus*, а у місцях виходу гранітів на слабосформованих ґрунтах – дещо флористично бідніші угруповання варіанту *Poa bulbosa*.

Угруповання союзу *Fragario viridis-Trifolion montani* і *Salvio pratensis-Poëtum angustifoliae* формуються на різних ділянках долини Гірського Тікича, переважно на схилах північної, інколи західної експозиції. Угруповання належать до лучних степів і є перехідними до порядку *Galietalia veri* класу *Molinio-Arrhenatheretea*. Це стосується, насамперед, угруповань варіанту *typicum*, тим часом, як угруповання варіанту *Bromopsis inermis*, описані у пониззі річки, є перехідними до союзу *Festucion valesiacae*.

У зв'язку з тим, що заплава у долині Гірського Тікича виражена слабо, лучні угруповання значних площ не займають. Остепнені луки з домінуванням *Carex praecox* Schreb., *Poa angustifolia*, *Festuca rupicola* і *F.valesiaca* відмічені лише в пониззі річки поблизу місця злиття із Гнилим Тікичем. На цій же території трапляються і ділянки мезофітних луків із домінуванням *Festuca pratensis* Huds. і *Poa pratensis* L. В середній течії великі лучні масиви знаходяться між селами Нова Гребля і Кути. І хоча лучні фітоценози на цій ділянці значно трансформовані, у їх складі зафіксовано єдині в регіоні локалітети занесених до Червоної книги України *Gladiolus imbricatus* L. і *Carex secalina* Willd. ex Wahlenb., останній вид занесений також до Додатку I Бернської конвенції. На цій же території виявлено місця зростання регіонально рідкісних *Centaureum pulchellum* (Sw.) Druce і *Carex hordeistichos* Vill. (наводиться за літературними даними – [6]). Великі лучні масиви збереглися також у верхів'ї річки поблизу с. Шуляки у Шуляцькому лучно-болотному масиві. Домінантами угруповань на цьому відрізку виступають *Festuca arundinacea* Schreb., *Alopecurus pratensis* L., *Carex caespitosa* L. В цьому масиві відмічено численну популяцію *Dactylorhiza incarnata* (L.) Soó – виду, занесеного до Червоної книги України, за літературними даними [6] наводиться також місце зростання занесеного до Додатку I Бернської конвенції *Ostercicum palustre* (Besser) Besser.

Здійснений аналіз показав, що синтаксономічна приналежність лучних фітоценозів долини Гірського Тікича є наступною (табл. 2):

Клас *Molinio-Arrhenatheretea* R.Tüxen 1937

Порядок *Galietalia veri* Mirkin & Naumova 1986

Союз *Trifolion montani* Naumova 1986

Асоціація *Festuco valesiacae-Poëtum angustifoliae* Mirkin in Denisova et al. 1986

Субасоціація *caricetosum praecoci* Mirkin in Denisova et al. 1986

Варіант *Phalacrolooma annuum*

Варіант *Amoria montana*

Порядок *Arrhenatheretalia elatioris* R. Tüxen. 1931

Союз *Festucion pratensis* Sipaylova, Mirkin, Shelyag & V. Solomakha 1985

Асоціація *Festucetum pratensis* Soó 1938

Порядок *Molinietalia* W. Koch 1926

Союз *Calthion* R.Tüxen 1937Асоціація *Juncetum effusi* (Pauca 1941) Soó 1947Асоціація *Caricetum caespitosae* Steffen 1931Угрупування *Elytrigia intermedia*+*Gladiolus imbricatus*Угрупування *Carex acuta*+*Festuca pratensis*

Як видно з класифікаційної схеми, лучна рослинність долини річки Гірський Тікич включає 4 асоціації з однією субасоціацією і двома варіантами та два дериватних угруповання, що належать до трьох союзів та трьох порядків одного класу. Угрупування порядку *Galietales veri*, що репрезентує остепнені луки, представлені асоціацією *Festuco valesiacae-Poëtum angustifoliae*, яка об'єднує мезоксерофітні угруповання на достатньо багатих на поживні речовини чорноземовидних ґрунтах. Фітоценози такого типу виявлені нами у пониззі річки, в місці злиття з Гнилим Тікичем. Вони займають рівнинні та підвищені ділянки заплави, а також нижню частину схилів долини. Крім того, угруповання асоціації виявлені і в середній течії річки поблизу сіл Кути та Шуляки на схилах долини. Зазвичай на цих ділянках формуються степові угруповання класу *Festuco-Brometea*, однак численні виходи ґрунтових вод на схилі долини зумовили мезофітизацію травостою і відповідно синтаксономічну приналежність угруповань до класу *Molinio-Arrhenatheretea*. Угрупування асоціації представлені двома варіантами – *Phalacrocladus annuum*, що включає антропогенно трансформовані фітоценози, та *Amoria montana* – об'єднує менш порушені флористично досить багаті угруповання. На ділянках заплави, що зазнають інтенсивного випасу, формуються типові мезофітні пасовищні угруповання асоціації *Festucetum pratensis*, виявлені нами як у пониззі (окол. с. Веселий Кут), так і у верхів'ях річки (окол. с. Юшківці). В заплаві середньої та верхньої течії річки переважають угруповання вологих лук порядку *Molinietalia*. На добре зволужених ділянках, що інтенсивно випасаються, формуються фітоценози асоціації *Juncetum effusi*, виявлені нами в околицях сіл Кути і Шуляки. На лучних ділянках, що надмірно підтоплюються внаслідок створення у верхів'ях річки великих водосховищ поблизу сіл Вороне і Бузівка, формуються угруповання асоціації *Caricetum caespitosae*, що є перехідними до рослинності трав'яних боліт класу *Phragmito-Magnocaricetea*. Вплив цих водосховищ зумовлює своєрідний режим зволоження заплави в середній течії та у верхів'ях річки, який характеризується значними коливаннями рівня води протягом сезону. Це зумовило утворення угруповань з несформованою ценотичною структурою, які характеризуються спільним траплянням і навіть співдомінуванням видів, що належать до різних гідроморф, тому їхня синтаксономічна інтерпретація до рівня асоціації неможлива. Це зокрема, угруповання *Elytrigia intermedia*+*Gladiolus imbricatus*, виявлене нами в околицях с. Кути і угруповання *Carex acuta*+*Festuca pratensis*, виявлене в ботанічному заказнику «Шуляцьке болото» в окол. с. Адамівка.

Висновки. Як показали наші дослідження, в долині річки Гірський Тікич зберігся цілий ряд ділянок з лучною та степовою рослинністю, які характеризуються високим ступенем збереження рослинного покриву, концентрацією рідкісних видів флори, а також своєрідністю ландшафтів і високим рекреаційним потенціалом.

Ценотичне різноманіття степової рослинності охоплює один клас, один порядок, два союзи з двома асоціаціями та чотири варіантами. Степові фітоценози збереглися переважно на схилах долини у місцях, не придатних для оранки. Провідними факторами диференціації степової рослинності в долині Гірського Тікича є експозиція схилу, розташування фітоценозу у верхній, середній або нижній частинах схилу, наявність відслонень кристалічних порід та ступінь антропогенного навантаження. В складі фітоценозів степової рослинності трапляється 34 види, що потребують охорони різного рівня, з них 5 видів, що занесені до діючого видання Червоної книги України і 29 видів, що потребують охорони на території Черкаської області.

Ценотичне різноманіття лучної рослинності представлено одним класом, трьома порядками, чотири асоціаціями з двома варіантами і двома дериватними угрупованнями. Фітоценози лучної рослинності формуються переважно в заплаві річки у верхній та середній її течії, рідше, на схилах долини у нижніх її частинах або в місцях виходу ґрунтових вод. Провідними факторами ценотичної диференціації є гідрологічний режим та інтенсивність господарського використання. В складі лучних фітоценозів виявлено 6 видів, що потребують охорони різного рівня, в тому числі 1 вид, занесений одночасно до Червоної книги України і Додатку I Бернської конвенції, 2 види, занесених до Червоної книги України, один – до Додатку I Бернської конвенції і два регіонально рідкісних види.

З огляду на вищезазначене, ми погоджуємося з думкою наших попередників щодо необхідності створення в долині Гірського Тікича природно-заповідної території високого рангу – регіонального ландшафтного парку, що дозволить зберегти локалітети рідкісних та зникаючих видів рослин у складі рослинних угруповань високої соціологічної цінності та значно підвищить репрезентативність природно-заповідного фонду Черкаської області.

РЕЗЮМЕ

Осуществлена классификация степной и луговой растительности долины реки Горный Тикич. Установлено, что степная растительность представлена сообществами ассоциаций *Festuco valesiacae-Stipetum capillatae* (союз *Festucion valesiacae*) и *Salvio pratensis-Poëtum angustifoliae* (союз *Fragario viridis-Trifolion montani*) класса *Festuco-Brometea*. Луговая растительность представлена сообществами ассоциаций *Festuco valesiacae-Poëtum angustifoliae* (союз *Trifolion montani*), *Festucetum pratensis* Soó 1938 (союз *Festucion pratensis*), *Juncetum effusi* и *Caricetum caespitosae* (союз *Calthion*), а также двумя безранговыми сообществами класса *Molinio-Arrhenatheretea*. В составе фитоценозов степной и луговой растительности выявлено или подтверждено произрастание 40 видов сосудистых растений, требующих охраны разного уровня.

Ключевые слова: эколого-флористическая классификация растительности, класс *Festuco-Brometea*, класс *Molinio-Arrhenatheretea*, региональный ландшафтный парк.

SUMMARY

The classification of the steppe and meadow vegetation of Hirskyy Tikych valley has been developed. It was determined that the steppe vegetation is represented by communities of the associations *Festuco valesiacae-Stipetum capillatae* (alliance *Festucion valesiacae*) and *Salvio pratensis-Poëtum angustifoliae* (alliance *Fragario viridis-Trifolion montani*) of the *Festuco-Brometea* class. The meadow vegetation is represented by communities of the associations *Festuco valesiacae-Poëtum angustifoliae* (alliance *Trifolion montani*), *Festucetum pratensis* (alliance *Festucion pratensis*), *Juncetum effusi* and *Caricetum caespitosae* (alliance *Calthion*), also two communities without rank of the *Molinio-Arrhenatheretea* class. The habitats of 40 vascular plant species which need the protection of the different level were revealed or confirmed.

Keywords: ecological and floristic classification of vegetation, *Festuco-Brometea* class, *Molinio-Arrhenatheretea* class, regional and landscape park.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чорна Г. А. Гірський Тікич від витоків до гирла / Г. А. Чорна // Жива Україна. – 2004. – № 1-3. – С. 8-9.
2. Чорна Г. А. Рослинний покрив заплави р. Гірський Тікич / Г. А. Чорна // Укр. ботан. журн. – 2004. – Т. 61, № 2. – С. 84-94.
3. Шевчик В. Л. Про поширення деяких рідкісних видів рослин на Черкащині / В. Л. Шевчик, Л. В. Бакалина, О. Д. Полішко // Вісник Черкаського ун-ту. Сер. Біологічні науки. – 2009. – Вип. 156. – С. 137-151.
4. Дубровський Ю. У долині Гірського Тікичу / Ю. Дубровський, Л. Січко // Жива Україна. – 1999. – № 5-6. – С. 20.
5. Ситник О. І. Оцінка рекреаційної привабливості Буцького каньйону / О. І. Ситник, М. С. Кугай // Дністровський каньйон – унікальна територія теризму. Мат-ли Міжнарод. науко-практ. конф. (16-18 травня 2009 р.). – Тернопіль, 2009. – С. 185-187.
6. Чорна Г. А. Рослинний покрив проектного регіонального ландшафтного парку «Гірський Тікич» (Черкаська обл.) / Г. А. Чорна // V Ботанічні читання пам'яті Й.К. Пачоського: Збірка тез доповідей міжнародної наукової конференції (м. Херсон, 28 вер.-1 жовт. 2009 р.). – Херсон, 2009. – С. 122.
7. Національний атлас України / гол. ред. Л.Г. Руденко. – К.: ДНВП «Картографія», 2008. – 440 с.
8. Hennekens S. M. Turboveg, a comprehensive database management system for vegetation data / S. M. Hennekens, J. H. J. Schaminee // J. Veg. Sci. – 2001. – Vol. 12. – P. 589-591.
9. McCune B., PC-ORD. Multivariate Analysis of Ecological Data. Version 5. / B. McCune, M. J. Mefford. – MjM Software, Gleneden Beach, Oregon, U.S.A., 2006. – 24 p.
10. Tichy L. JUICE, software for vegetation classification / L. Tichy // J. Veg. Sci. – 2002. – Vol. 13. – P. 451-453.
11. Коротченко І. А. Синтаксономія степової рослинності крайнього півдня Правобережного Лісостепу України / І. А. Коротченко, Ю. І. Мала, Т. В. Фіцайло // Наукові записки НАУКМА. – 2009. – Т. 93. – С. 54-69.
12. Куземко А. А. Рослинність України. Лучна рослинність. Клас *Molinio-Arrhenatheretea* / А. А. Куземко. – Київ: Фітосоціоцентр, 2009. – 376 с.
13. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств / С. К. Черепанов. – СПб: Мир и Семья, 1995. – 992 с.
14. Mosyakin S. L. Vascular plants of Ukraine: A nomenclatural checklist / S. L. Mosyakin, M. M. Fedoronchuk. – Kiev, 1999. – 346 p.
15. Червона книга України. Рослинний світ / за ред. Я. П. Дідуха. – К.: Глобалконсалтинг, 2009. – 900 с.
16. Шевчик В. Л. Список рідкісних видів судинних рослин, що підлягають охороні в межах Черкаської області / В. Л. Шевчик, А. А. Куземко, Г. А. Чорна // Заповідна справа в Україні. – 2006. – Т. 12, вип. 1. – С. 11-17.

Надійшла до редакції 18.12.2010 г.

УДК 631.4:634.9

**ВЛИЯНИЕ ПЕДОТУРБАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ СЛЕПЫША
(*SPALAX MICROPHTHALMUS*) НА ЦЕЛЛЮЛОЗОЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ И
ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПОЧВЫ**

О. Н. Кунах*, Т. М. Коновалова*, Е. В. Прокопенко

*Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, г. Днепропетровск

В работе приведены результаты изучения влияния роющей деятельности слепыша на целлюлозолитическую активность и электрическую проводимость почв. Установлено, что педотурбационная активность слепыша приводит к дестабилизации деструкционных процессов в направлении увеличения скорости разложения, что находит своё отражение в росте показателей целлюлозолитической активности. Со временем флуктуации затухают и деструкционная активность возвращается к фоновому уровню. Активизация процессов минерализации органического вещества, а также изменение физико-химических свойств почвы под действием роющей активности слепыша приводят к изменению электрической проводимости почвенного покрова.

Ключевые слова: педотурбационная активность, порои, целлюлозолитическая активность, электрическая проводимость почвы.

Введение. Слепыш в процессе педотурбационной активности строит систему подземных ходов и выбрасывает на поверхность почву в виде пороев. Деятельность слепышей может быть отнесена к категории аллогенного экосистемного инжиниринга. Экосистемными инженерами являются организмы, которые прямо либо опосредованно модулируют доступность ресурсов для других видов путем изменения физического состояния абиотических и биотических материалов модифицируя, поддерживая и (или) создавая местообитания [1]. Аллогенные инженеры изменяют окружающую среду путем трансформации живых либо неживых материалов из одного состояния в другое путем механических либо иных преобразований [1, 2]. Соответствие аллогенному механизму подтверждается тем фактом, что при этом преобразуется почвенная масса из одного состояния (находится в равновесном состоянии в почвенной толще в составе соответствующего генетического горизонта) в другое состояние (находится выше уровня почвы в очевидном неравновесном состоянии, как с позиций механики, так и химизма своего состава). Эта трансформация модулирует распределение ресурсов, таких как вода, минеральные вещества, баланс энергии, создаются условия для аэрации почвы [2].

Целлюлоза является важным компонентом органического вещества, скорость разложения которого во многом определяет плодородие почвы [3]. Поэтому интенсивность разложения целлюлозы влияет на уровень деструкции органики в целом [4]. Скорость разложения целлюлозы предложено рассматривать как индекс (количественную меру) почвенного плодородия [5].

Электрическая проводимость почв (EC_a) может быть использована для выявления пространственной вариабельности некоторых физико-химических свойств, которые влияют на этот показатель. Геопространственное измерение EC_a очень хорошо подходит для характеристики пространственной изменчивости по ряду причин. Этот признак надежен, легко и быстро может быть измерен. Оборудование для проведения измерений EC_a не громоздко и имеет доступную цену. Показатель EC_a подвержен влиянию множества почвенных свойств, благодаря этому пространственная изменчивость этих свойств может быть охарактеризована с помощью электрической проводимости.

В задачи исследования входила оценка роли педотурбационной деятельности слепышей в формировании пространственной изменчивости целлюлозолитической активности почвы и её электрической проводимости.

Материал и методы. Для проведения исследования был заложен экспериментальный полигон на участке степной целины на склоне байрака Яцев Яр северной экспозиции (48°19'31.60" С.Ш., 35°11'39.15" В.Д.) (Днепропетровский район, Днепропетровская область).

Полигон представляет собой совокупность из 100 соприкасающихся ячеек размером 1×1 м. Ячейки составляют 10 трансект по 10 ячеек в каждой. Таким образом, полигон имеет форму квадрата со стороной 10 м, стороны квадрата ориентированы по направлениям восток-запад и север-юг. По углам ячеек были произведены измерения почвенных свойств и отобраны пробы для агрохимического анализа. Измерения и отбор проб были проведены в 121 точке.

Измерение электрической проводимости почвы (*apparent soil electrical conductivity* – EC_a) производили с помощью сенсора HI 76305 (Hanna Instruments, Woodsocket, R. I.).

Оценка целлюлозолитической активности почвы был проведена с помощью аппликационного метода [6]. В почву были заложены диски фильтровальной бумаги известного веса. Через 10 суток их извлекли из почвы, очистили от частичек почвы, высушили и взвесили. Процент потери веса фильтровальной бумаги стал мерой целлюлозолитической активности (% / 10 суток экспозиции).

Измерение твердости почв производились в полевых условиях с помощью ручного пенетromетра Eijkelkamp на глубину до 50 см с интервалом 5 см. Средняя погрешность результатов измерений прибора составляет $\pm 8\%$. Измерения производились конусом с размером поперечного сечения 1 см^2 . В пределах каждой ячейки измерения твердости почвы производились в однократной повторности.

В каждой ячейке полигона определялось общее проективное покрытие травостоя по визуальной шкале с градациями 0, 10, ..., 90, 100 % [7].

В пределах изучаемого полигона было установлено расположение пороев слепышей. В системе координат, которая начинается в левом нижнем углу полигона (ось абсцисс совпадает с направлением запад-восток, ось ординат – юг-север), с точностью 1 см было определено расположение центроидов пороев слепышей, их высота и ширина основания.

Результаты и обсуждение. Целлюлозолитическая активность является важным показателем скорости деструкционных процессов в почве. В пространстве этот параметр биоты распределен неравномерно (рис. 1). При общем фоне активности 0,01–0,15 от массы субстрата / 10 суток наблюдаются области повышенной активности деструкционных процессов в почве, которые характеризуются целлюлозолитической активностью 0,19–0,32 от массы субстрата / 10 суток. В пространственной изменчивости этого показателя не прослеживается выраженный линейный пространственный тренд (корреляция Мантеля с матрицей мер географических расстояний $r = 0,03$; $p = 0,21$).

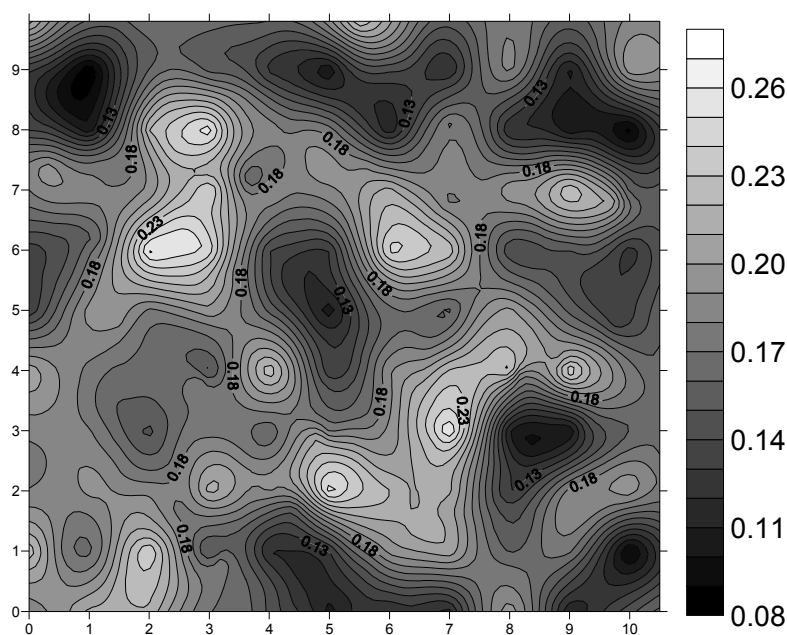


Рис. 1. Пространственная изменчивость целлюлозолитической активности почвы (в доле от 1 субстрата / 10 суток экспозиции) (метод радиальных базисных функций).

Для выявления причин изменчивости целлюлозолитической активности был проведен дисперсионный анализ (общая линейная модель) влияния характеристик почвенного покрова на этот показатель (табл. 1).

Таблица 1
Общая линейная модель влияния свойств почвенного покрова на целлюлозолитическую активность

Переменная	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i> -статистика	<i>p</i> -уровень
Свободный член	0,00	1	0,00	0,24	0,63
Электрическая проводимость	0,04	1	0,04	14,95	0,00
Проективное покрытие	0,00	1	0,00	0,20	0,66
Мощность пороев	0,00	1	0,00	1,52	0,22
Дистанция от хода слепыша	0,01	1	0,01	4,14	0,04
Почва / Порой	0,01	1	0,01	4,95	0,03
Кластеры твердости почвы	0,00	3	0,00	0,19	0,90
Почва / Порой *Кластеры	0,01	3	0,00	0,72	0,54
Ошибка	0,31	115	0,00		

Условные обозначения: *SS* – сумма квадратов; *df* – степени свободы; *MS* – средний квадрат

На целлюлозолитическую активность статистически достоверно влияют такие показатели, как электрическая проводимость почв, дистанция от хода слепыша и дискретный параметр почва/порой (почва – участок поверхности, лишенный пороев, порой – почва пороев). Характер изменения целлюлозолитической активности в зависимости от расстояния от хода слепыша показан на рис. 2.

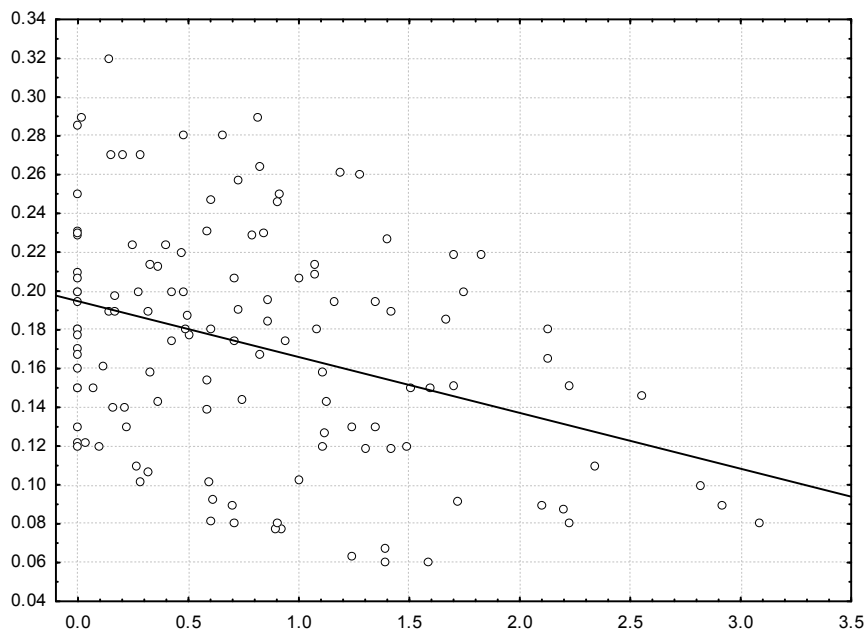


Рис. 2. Зависимость между целлюлолитической активностью почвы (ось ординат) и дистанцией от хода слепыша (ось абсцисс). Линия соответствует уравнению регрессии $Y = 0,19 + 0,03 X$

Целлюлолитическая активность с удалением от зоны педотурбационной деятельности слепыша статистически уменьшается. Однако следует отметить, что на всех дистанциях от хода изменчивость этого показателя очень значительна. Относительно низкие уровни целлюлолитической активности также наблюдаются в самих пороях, хотя общая тенденция свидетельствует о возможности высокого уровня деструкции органики в пороях. Можно предполагать, что педотурбационная активность слепыша приводит к дестабилизации деструкционных процессов в сторону провокации увеличения скорости разложения целлюлозы, которая со временем затухает и возвращается к фоновому уровню. Таким образом, педотурбационная активность определяет уровень целлюлолитической активности почвы.

Целлюлолитическая активность увеличивается с ростом электрической проводимости почвы (рис. 3).

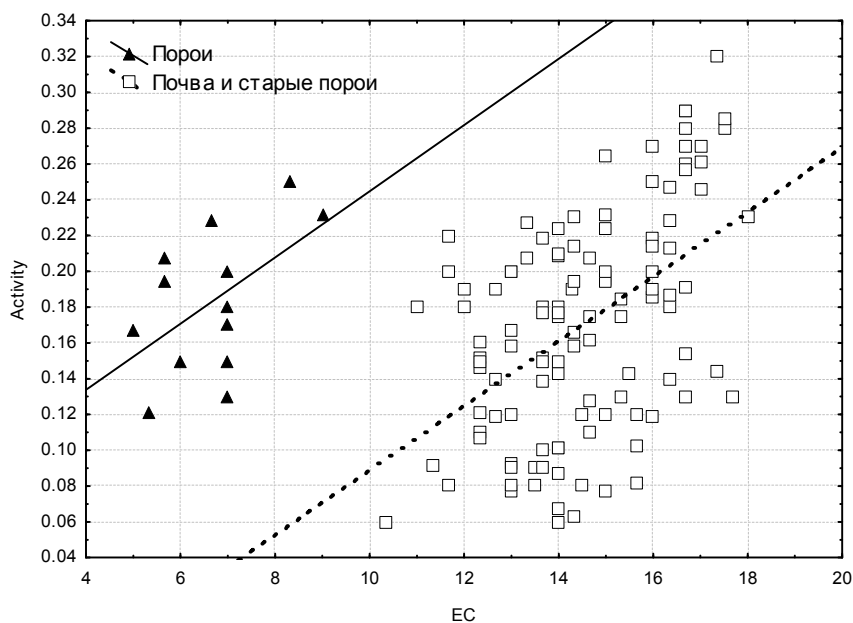


Рис. 3. Зависимость между целлюлолитической активностью почвы (*Activity*, ось ординат) и электрической проводимостью почвы (EC, ось абсцисс) для свежих пороев ($Activity = 0,059 + 0,018 EC$) и почвы прошлых пороев ($Activity = -0,092 + 0,018 EC$)

Угол наклона прямой, которая описывает эту зависимость, равен как для свежих пороев, так и для почвы и старых пороев, несмотря на то, что эти прямые смещены (параллельны) относительно друг друга. Это позволяет сделать вывод о том, что электрическая проводимость выполняет регулирующую функцию относительно целлюлолитической активности почвы.

Таким образом, роющая деятельность слепыша является важным фактором пространственной изменчивости интенсивности деструкционных процессов в почве.

Зависимость электрической проводимости почвы от дистанции от хода слепыша имеет нелинейный характер (рис. 4).

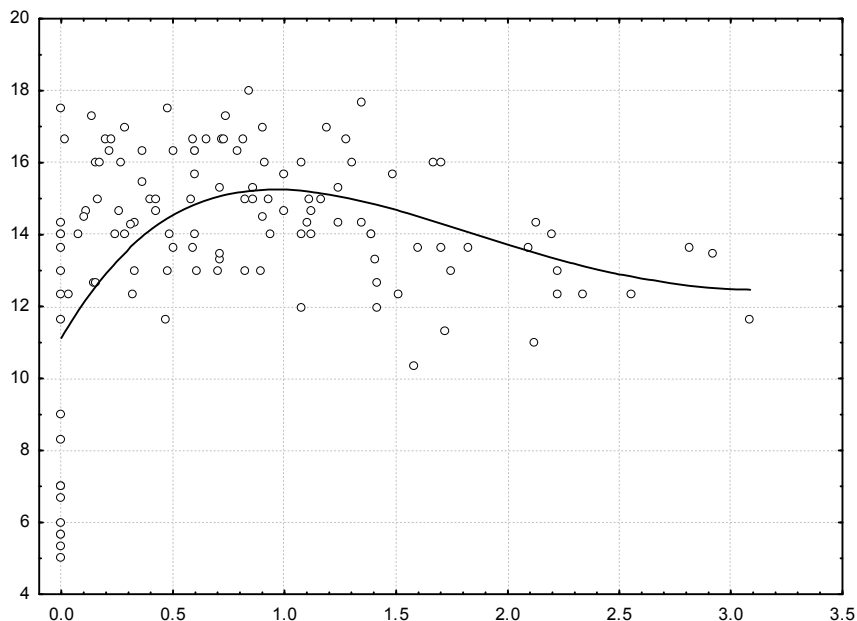


Рис. 4. Зависимость между электрической проводимостью почвы (ось ординат) и дистанцией от хода слепыша (ось абсцисс). Линия является результатом негативного экспоненциального сглаживания

Центральная часть пороя характеризуется низкой электрической проводимостью, в то время как бруствер, окружающий центр пороя, имеет повышенную проводимость. При дальнейшем удалении от зоны педотурбационной активности происходит постепенное восстановление фоновому уровню электрической проводимости.

Как нам представляется, характер влияния педотурбационной активности слепышей на активность процессов минерализации органического вещества и минеральный статус почвы следует рассматривать совместно. В ряде исследований было установлено, что органическое вещество и органический азот имеют тенденцию к уменьшению в новых пороях, в противоположность этому неорганический азот (преимущественно, нитраты), который легко усваивается растениями, имеет более высокое содержание в почве пороев в сравнении с окружающей ненарушенной территорией [8]. Увеличение количества азота в пороях связывают с повышенным попаданием в них урины и фекалий [9], аккумуляцией скелетов животных, поднятием в верхние горизонты обогащенной азотом подпочвы [10] и повышенной доступностью азота вследствие уменьшения растительного покрова [11]. Наиболее вероятной причиной значительного увеличения неорганического азота в пороях следует считать рост минерализации органики [8]. В ряде исследований описано уменьшение количества органики и увеличение кислородного статуса в почве пороев млекопитающих [10, 12].

Выводы. В результате проведенного исследования установлено, что педотурбационная активность слепыша приводит к дестабилизации деструкционных процессов в направлении увеличения скорости разложения, что находит своё отражение в росте показателей целлюлозолитической активности. Со временем флуктуации затухают и деструкционная активность возвращается к фоновому уровню. Активизация процессов минерализации органического вещества, а также изменение физико-химических свойств почвы под действием роющей активности слепышей приводят к изменению электрической проводимости почвенного покрова.

РЕЗЮМЕ

У роботі наведено результати вивчення впливу роючої діяльності сліпаків на целюлозолітичну активність та електричну провідність ґрунтів. Установлено, що педотурбаційна активність сліпака призводить до дестабілізації деструкційних процесів у напрямку збільшення швидкості розкладу, що знаходить своє відображення в збільшенні показників целюлозолітичної активності. З плином часу флуктуації зменшуються та деструкційна активність повертається до фоновому рівню. Активізація процесів мінералізації органічної речовини, а також зміна фізико-хімічних властивостей ґрунту під впливом роючої активності сліпаків призводять до змін електричної провідності ґрунтового покриття.

Ключові слова: педотурбаційна активність, порії, целюлозолітична активність, електрична провідність ґрунту.

SUMMARY

The results of the investigation of the digging activity effect of the mole rats on the soil cellosolitic activity and electrical conductivity have been presented. The pedoturbation activity has been found to destabilize of the destruction processes in direction of the growth of the intensity that may be reflected by cellosolitic activity. After some time destructive activity returns to the background level. The activation of the organic matter mineralization and physical and chemical soil properties changes under the mole rats impact led to changes of the soil electrical conductivity.

Key words: pedoturbation activity, mounds, cellosolitic activity, soil electrical conductivity

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Jones C. G. Organisms as ecosystem engineers / C. G. Jones, J. H. Lawton, M. Shachak // *Oikos*. – 1994. – Vol. 69. – P. 373-386.
2. Пахомов А. Е. Положительное и отрицательное влияние экологического инжиниринга: сравнение парадигм / А. Е. Пахомов, А. В. Жуков // *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Біологія. Екологія*. – 2004. – № 1. – С. 141-146.
3. Жуков О. В. Целюлозолітична активність техноземів на експериментальній ділянці рекультивації земель, порушених гірничодобувною промисловістю / О. В. Жуков, І. В. Лядская // *Вісник Донецького університету. – Сер. А. Природничі науки*. – 2009. – № 2. – С. 286-290.
4. Swift M. J. Decomposition in terrestrial ecosystems / M. J. Swift, O. W. Heal, J. M. Anderson. – Oxford: Blackwell Scientific, 1979. – 420 p.
5. Latter P. M. Decomposition of cellulose in relation to soil properties and plant growth / P. M. Latter, A. F. Harrison // *Cotton strip assay: an index of decomposition in soils*. – Grange-over-Sands: NERC/ITE. – 1988. – P. 68-71.
6. Воробейчик Е. Л. Изменение пространственной структуры деструкционного процесса в условиях атмосферного загрязнения лесных экосистем / Е. Л. Воробейчик // *Известия РАН. – Сер. Биология*. – 2002. – № 3. – С. 368-379.
7. Воронов А. Г. Геоботаника / А. Г. Воронов. – М.: Высшая школа, 1973. – 384 с.
8. Canals R.M. Soil nutrient fluxes and vegetation changes on molehills / R. M. Canals, M. T. Sebastia // *Journal of Vegetation Science*. – 2000. – Vol. 11. – P. 23-30.
9. Kalisz P. J. Effect of prairie voles on vegetation and soils in central Kentucky / P. J. Kalisz, W. H. Davis // *American Midland Naturalist*. – 1992. – Vol. 127. – P. 392-399.
10. Korn H. Small mammals and the Mosaic-Cycle-Concept of ecosystems / H. Korn // *Ecological Studies*. – 1991. – Vol. 85. – P. 106-131.
11. Vitousek P. M. Plant community turnover and ecosystem nutrient flux / P. M. Vitousek // *The Ecology of Natural Disturbance and Patch Dynamics*. – New York: Academic Press, 1985. – P. 325-333.
12. Lidicker W. Z. Impacts of non-domesticated vertebrates on California grasslands / W. Z. Lidicker // *Grassland Structure and Function: California Annual Grassland*. – 1989. – P. 135-150.

Поступила в редакцію 16.12.2010 г.

УДК 66.07

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОЗДУШНОГО ПОТОКА КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ*В. В. Дремов*, Ф. В. Недопекин, Т. И. Чубарь, В. А. Сорока***Донбасская Национальная Академия строительства и архитектуры, г. Макеевка*

В рассматриваемой работе теоретически исследуются процессы комплексной очистки грязного воздуха, которые осуществляются гирляндами волосяных ершей и каплями воды. На основе гидродинамического подхода предложены физическая и математическая модели явлений очистки воздушных потоков. Предложенная методика позволяет рассчитывать оптимальное строение камеры, обеспечивающее заданную степень очистки для газовых потоков.

Ключевые слова: камера очистки, волосяные ерши, капли воды, адсорбция, процеживание, разбрызгивающие форсунки.

Введение. В настоящее время источниками негативного влияния на окружающую среду являются промышленные комплексы, которые воздействуют на все элементы биосферы. Таким образом актуальным являются мероприятия, предотвращающее загрязнение и способствующее дальнейшему оздоровлению окружающей среды [1]. Чтобы получить удовлетворительную степень очистки (99%), используют тканевые фильтры. Удовлетворительную степень очистки газообразной среды можно получить с использованием различных фильтров [2, 3]. Тканевые фильтры обеспечивают степень очистки до 99,5% [4]. Но они очень быстро теряют свои свойства, вследствие осаждения твердых частиц на ткань фильтра, которые приводят к уменьшению пропускной способности фильтра. Поэтому для очистки воздушных потоков предложены фильтры с более редким расположением волос в единице объема. Эти фильтры представляют собой гирлянды из волосяных ершей, которые хорошо себя зарекомендовали при очистке жидких потоков. Чтобы ускорить очистку воздушного потока предлагается наряду с ершами использовать для очистки водяные капли, которые образуются при разбрызгивании воды форсунками в очистном устройстве.

Постановка задачи. В рассматриваемой работе теоретически исследуются процессы комплексной очистки грязного воздуха, которые осуществляются гирляндами волосяных ершей и каплями воды (рис. 1).

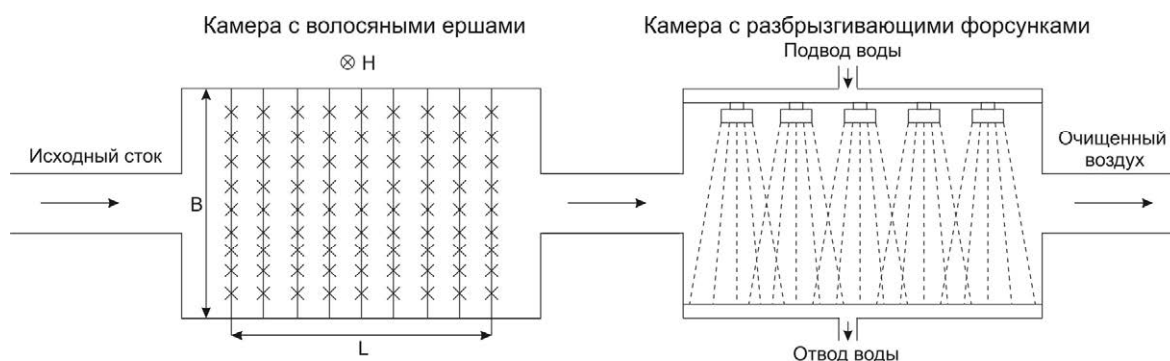


Рис.1. Конструкция камер с волосяными ершами и разбрызгивающими форсунками для очистки воздушных потоков

Ерши представляют собой скрученные капроновые шнуры, в которые продеты капроновые волокна [1]. Шнуры крепятся на квадратных или прямоугольных рамах, изготовленных из металлического уголка. Рамы ставятся поперек движения воздушного потока и при обтекании потоком волос ерша, происходит выделение твердых, жидких и газообразных примесей, находящихся в воздухе. Заселяя волосы ерша определенным видом микроорганизмов, можно осуществить выборочную адсорбцию той или иной примеси и переработку ее с помощью микроорганизмов в безвредное состояние. В нашем случае очищаемый поток воздуха еще заполняется водяными каплями для очистки воздушного потока методом адсорбции. Это происходит благодаря разбрызгивающим форсункам, которые размещаются в верхней части камеры. При прохождении водяной капли через элементарный воздух на толщине погранслоя вокруг капли происходит захват примесей из воздушного потока и выделению их в осадок. Задача данного исследования состоит в создании достаточно простой физико-математической модели, изучаемого явления и получения математических выражений, описывающих взаимодействие воздушного потока с волосами ершей и водяными каплями.

Построение решения задачи. В предлагаемой модели рассматривается идеальный газ при нормальных условиях. В этом газе могут быть примеси в виде капель, мелкодисперсных твердых частиц, либо в виде паров. При расчете описываемых фильтров можно выделить два главных процесса: процеживание и адсорбция. В результате процеживания происходит механическое удаление примесей путем задерживания их волосами ершей и биохимическая очистка газа с помощью бактерий. Эффективность очистки тем выше, чем больше плотность волос. Но высокая концентрация волос приводит к увеличению гидродинамического сопротивления, а, следовательно, к уменьшению скорости протекания воздушного потока в устройстве, и к замедлению очистки. Поэтому увеличение плотности волос нужно осуществлять до разумных пределов, чтобы не занижать очень сильно расход газа через устройство, тем самым уменьшая степень очистки. В предлагаемой работе рассматриваются две камеры очистки. В первой камере равномерно размещаются кассеты с ершами. При расчете прохождения газового потока через волосы ершей, весь поток разбивается на элементарные воздушные кубики [5]. Размер воздушного кубика определяется исходя из того, что в данный момент с одним волосом ерша реагирует один воздушный кубик. Поэтому объем элементарного воздушного кубика a^3 равен всему объему устройства, деленному на число N_{01} волос в ершах:

$$a^3 = \frac{HBL}{N_{01}}, \quad (1)$$

где H – высота камеры; B – ширина камеры; L – длина камеры.

Введем понятие средней плотности волос в устройстве

$$\kappa_1 = \frac{N_{01}}{HBL}. \quad (2)$$

Траектория движения воздушного кубика определяется размерами камеры очистки, а также поперечной $V_{\perp}$ и продольной $V_{//}$ составляющими скорости движения воздушного потока. Среднее значение длины l траектории воздушного кубика в очистной камере определяется формулой

$$l = L \left(1 + \frac{V_{\perp}}{V_{//}} \right). \quad (3)$$

Из описания устройства ершей следует, что диаметр волоса много меньше его длины и поэтому не учитывается влияние торцов на эффект очистки. Т.к. волосы в ерше располагаются веерообразно по окружности, то введем среднюю эффективную площадь, прочерченную волосом в единичном воздушном кубике при однократном его проходе через волос:

$$S_{cp} = 2ab \sin \alpha, \quad (4)$$

где a – длина ребра воздушного кубика; b – длина волоса ерша; α – угол между волосом и ребром кубика.

Учитывая формулы (2-4) и проводя математические преобразования, получим

$$\frac{\rho_n}{\rho_0} = (1 - E_{01})^{\left[L \kappa_1^{1/3} \left(1 + \frac{V_{\perp}}{V_{//}} \right) \right]}, \quad (5)$$

где E_{01} – относительное изменение плотности примеси при однократном пересечении волоса ерша, ρ_0 – начальная плотность вредных примесей в воздухе, ρ_n – плотность вредных примесей в воздушном кубике при n -ом пересечении волос ерша.

Анализируя формулу (5) можно отметить, что изменение плотности примеси в фильтре уменьшается по степенному закону, в котором основанием служит число меньше единицы, а в показатель входит безразмерная величина, которая зависит от длины устройства, средней плотности волос и отношения скоростей течения воздушного потока в поперечном и продольном направлениях.

Введение средней длины траектории позволяет сделать вывод, что остальные воздушные кубики взаимодействуют с волосами ершей подобным же образом, что и один кубик, движущийся по средней линии.

Так как в фильтре очистка происходит также с помощью водяных капель необходимо определить массу выделившейся примеси при однократном пересечении воздушного кубика водяной каплей:

$$\Delta m_0 = \pi \delta_2 a \delta_z \rho_0, \quad (6)$$

где δ_2 – диаметр водяной капли; δ_z – толщина эффективного погранслоя вокруг капли; a – длина ребра воздушного кубика; ρ_0 – первоначальная плотность примесей в воздушном потоке.

Абсолютное изменение плотности примеси при одном пересечении капель воздушного кубика с учетом (6), будет

$$\Delta\rho_0 = \frac{\Delta m_0}{a^3} = \frac{\pi\delta_2\delta_z\rho_0}{a^2}. \quad (7)$$

Относительное изменение плотности примеси в воздушном кубике при однократном пересечении капли

$$E_{02} = \frac{\Delta\rho_0}{\rho_0} = \frac{\pi\delta_2\delta_z}{a^2}. \quad (8)$$

Проведя дальнейшие расчеты, аналогичные тем, что были проделаны для волос в ершах, получим

$$\frac{\rho_m}{\rho_0} = (1 - E_{02})^m, \quad (9)$$

где показатель степени m определяет число пересечений воздушного кубика водяными каплями.

Применяя дальнейшую аналогию подобно формуле для ершей, получим выражение m для капель воды

$$m = L \frac{\kappa_2}{\kappa_1^{2/3}} \left(1 + \frac{v_{\perp}}{v_{\parallel}}\right), \quad (10)$$

где κ_2 – средняя плотность капель в единице объема. Она равна общему числу капель, находящихся в устройстве в данный момент времени, деленному на объем устройства.

С учетом формул (9, 10) получаем

$$\frac{\rho_m}{\rho_0} = (1 - E_{02})^{L \frac{\kappa_2}{\kappa_1^{2/3}} \left(1 + \frac{v_{\perp}}{v_{\parallel}}\right)}. \quad (11)$$

Формула (11) для явления пересечения воздушного потока каплями, отличается от формулы (5) тем, что в показатель степени входит плотность капель κ_2 .

В используемых фильтрах процессы процеживания и адсорбции идут последовательно и формулы (5) и (11) можно объединить в одну. Исходя из этого, запишем окончательную формулу в полном виде

$$\rho_m = \rho_0 (1 - E_{01})^n (1 - E_{02})^m, \quad (12)$$

где $n = L\kappa_1^{1/3} \left(1 + \frac{V_{\perp}}{V_{\parallel}}\right)$, а $m = L \frac{\kappa_2}{\kappa_1^{2/3}} \left(1 + \frac{V_{\perp}}{V_{\parallel}}\right)$.

Анализируя выражение (12) можно сделать вывод, что на скорость убывания примесей очень сильно влияет плотность волос в единице объема устройства и плотность водяных капель. Также можно сказать, что чем больше отношение перпендикулярной и продольной составляющих скоростей, тем быстрее происходит очистка от примесей.

Анализ результатов. Рассмотрим очистное сооружение в виде канала прямоугольного сечения шириной $B=3$ м, высотой $H=2$ м, числом волос $N_{01}=10^6$. Отношение скоростей продольного и поперечного течения примем $V_{\perp}/V_{\parallel}=0,1$, относительное изменение плотности примеси в воздушном кубике при однократном пересечении волосом и каплей будем считать одинаковым, тогда $E_{01}=E_{02}=0,01$, предположим, что начальная плотность примесей $\rho_0=1$ кг/м³. Необходимо найти плотность примесей остающихся в воздухе после прохождения через очистное сооружение. Выполняя расчеты по формуле (12), получим относительное изменение плотности примесей, которое характеризует степень очистки. На рис.2 число капель в единице объема $\kappa_2=10^3$, а κ_1 – число волос в единице объема принимало значение $\kappa_1=10^4, 10^5, 10^6$, что на графиках представлено кривыми 1-3. Из рис. 2 следует, что чем больше плотность ершей, тем быстрее идет процесс очистки и тем меньше нужна длина камеры для заданной степени очистки. И, следовательно, можно указать оптимальную длину камеры, обеспечивающую выбранную степень очистки. На рис. 3 $\kappa_1=10^4$, а $\kappa_2=10^3, \kappa_2=10^4, \kappa_2=10^5$, которым соответствуют кривые 1, 2, 3. Из рис. 3 следует, что чем больше плотность капель, тем быстрее происходит очистка. Характер всех кривых примерно одинаков – это гиперболы. По графикам видно, что изменение относительной плотности примесей зависит от количества ершей и количества капель в ка-

мере очистки. Также по данным графикам можно подобрать оптимальное значение длины камеры при заданном количестве ершей и капель, обеспечивающее заданную степень очистки.

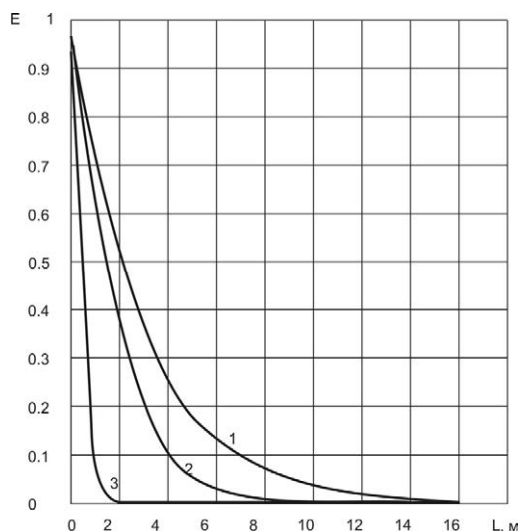


Рис. 2. Зависимость длины канала от количества ершей для $\kappa_2 = 10^3$ 1 – $\kappa_1 = 10^4$; 2 – $\kappa_1 = 10^5$; 3 – $\kappa_1 = 10^6$.

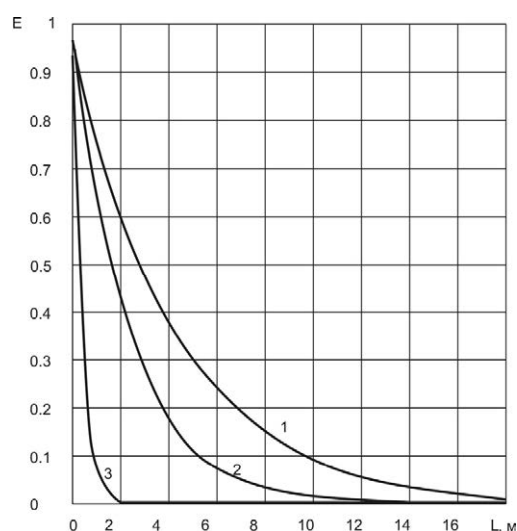


Рис. 3. Зависимость длины канала от количества капель для $\kappa_1 = 10^4$ 1 – $\kappa_2 = 10^3$; 2 – $\kappa_2 = 10^4$; 3 – $\kappa_2 = 10^5$.

Выводы. В предлагаемой работе теоретически поставлены и решены задачи, возникающие при рассмотрении процесса процеживания и адсорбции в камере очистки, которые предлагают новую методику расчета таких устройств. Предложенная методика позволяет рассчитывать оптимальное строение камеры, обеспечивающее заданную степень очистки для газовых потоков. Установлены факторы, влияющие на процесс очистки газового потока: число волосяных ершей в объеме камеры; количество капель воды; длина канала; отношение поперечных и продольной скоростей воздушного потока.

РЕЗЮМЕ

У даній роботі теоретично досліджуються процеси комплексного очищення брудного повітря, які здійснюються гірляндами волосяних йоржів і краплями води. На основі гідродинамічного підходу запропоновано фізична і математична моделі явищ очищення повітряних потоків. Запропонована методика дозволяє розраховувати оптимальну будову камери, що забезпечує заданий ступінь очищення для газових потоків.

Ключові слова: камера очищення, волосяні йоржі, краплі води, адсорбція, проціджування, розбризкуючі форсунок.

SUMMARY

In our study, we theoretically investigate the complex processes of cleaning a dirty air, which made the hair garlands ruffs and drops of water. On the basis of hydrodynamic approach the physical and mathematical model is offered of clearing of an air. The proposed method allows to calculate the optimal structure of the camera, providing the required level of clearance for gas flow.

Keywords: cleaning chamber, hair ruffs, drops of water, adsorption, filtering, splashing sprayers.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Куликов Н. И. Устройства для очистки воды / Н. И. Куликов, Н. П. Омельченко, В. Р. Пудвиль // А.С. 1450173 СССР, СКИ, В01 Д 29/08,35/10 №49 – Б.И.: 1989.
2. Куликов Н. И. Теоретические основы очистки воды / Н. И. Куликов, А. Я. Найманов, Н. П. Омельченко. – М.: ДГАСА, 1999. – 277 с.
3. Доочистка сточных вод. Сборник трудов – Кишинев: Молцагроинформреклама, 1990. – 72 с.
4. Лазарев В. И. Химические проблемы защиты атмосферы // Химия нашими глазами. – М.: Наука, 1981. – С. 451-468.
5. Дремов В. В. Расчет эффективного удаления примесей в биореакторах с волосяными ершами / В. В. Дремов, Ф. В. Недопекин, Н. И. Куликов // Вестник национально технического университета ХПИ. – 2004. – № 37. – С. 108-113.

Поступила в редакцию 05.01.2011 г.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ СТРУЙ ЖИДКОСТИ ВЫСОКОЙ СКОРОСТИ ДЛЯ ТУШЕНИЯ ГАЗОВЫХ ФАКЕЛОВ

А. Н. Семко, С. А. Виноградов*, И. Н. Грицына*

*Национальный университет гражданской защиты Украины, г. Харьков

Проведены экспериментальные исследования тушения газового факела при помощи импульсных струй жидкости высокой скорости, которые генерируются пороховым импульсным водометом. Скорость импульсной струи в зависимости от энергии заряда в экспериментах достигала 300 - 600 м/с. При помощи лазерного бесконтактного измерителя скорости измерялась скорость головы струи непосредственно перед факелом, проводилось фотографирование струи. Показано, что вокруг импульсной струи жидкости высокой скорости в воздухе образуется высокоскоростное облако брызг большого поперечного сечения, которое эффективно сбивает пламя газового факела на расстояниях 5 – 20 м от установки.

Ключевые слова: тушение газового факела, импульсная струя жидкости высокой скорости, импульсный водомет, измерение скорости струи

Введение. Открытые фонтаны, представляющие собой неуправляемый выброс пластовых флюидов, наносят большой экономический и экологический ущерб окружающей среде, принимая иногда характер стихийных бедствий. На разных расстояниях от фонтанирующей скважины могут возникнуть грифоны, появиться скопления газа в понижениях местности, что реально угрожает взрывами и пожарами.

Пожар газового фонтана является сложной чрезвычайной ситуацией техногенного характера, ликвидация которой связана со значительными финансовыми затратами и необходимости привлечения большого количества пожарной техники и личного состава.

Открытые газовые фонтаны подразделяются по мощности на [1]:

- небольшие с дебитом менее 0,5 млн. м³/сут. газа и менее 100 т нефти;
- средние с дебитом 0,5...1,0 млн. м³/сут. газа и 100...300 т нефти;
- мощные с дебитом 1,0...10,0 млн. м³/сут. газа и 300...1000 т нефти;
- большой мощности с дебитом более 10 млн. м³/сут. газа и более 1000 т нефти.

Под газопроявлениями понимается неконтролируемое поступление газа, нефти и воды на поверхность через негерметичные резьбовые соединения и дефекты, возникающие в результате нарушения герметичности стволов скважин при бурении и эксплуатации.

Практика показывает, что частота возникновения аварий, газопроявлений и открытых фонтанов составляет в среднем 0,12 случая на 100 скважин [2]. Например, на месторождениях, расположенных в штате Техас, число выбросов при разведочном бурении составляет порядка 244, при эксплуатационном бурении – 180, при заканчивании скважин – 64, при капитальном ремонте скважин – 197, при эксплуатации скважин – 85. На месторождениях, расположенных на американском континентальном шельфе, число выбросов меньше и составляет соответственно 45, 49, 25, 23 и 12. Это объясняется меньшим количеством скважин и применением более надежных конструкций скважин и внутрискважинного и устьевого оборудования.

Современные способы тушения газовых фонтанов. Для тушения пожаров нефтегазовых фонтанов разработано не менее десятка различных методов, что обусловлено, с одной стороны, исключительной сложностью технической проблемы, многофакторностью и разнообразием конкретных ситуаций на таких пожарах, а с другой – ограниченной эффективностью каждого из этих способов. В работе [3] приведены основные методы тушения пожаров газовых фонтанов в зависимости от их типа:

- закачкой воды в скважину или закрытием задвижек превентора и противовыбросового оборудования;
- струями автомобилей газодляного тушения;
- импульсной подачей порошка специальными установками;
- водяными струями из лафетных стволов;
- взрывом заряда ВВ;
- вихрепорошковым способом;
- огнетушащим порошком с помощью пожарных автомобилей;
- комбинированным способом;
- бурением наклонной скважины и закачка в нее специального раствора.

На Украине и в странах СНГ при тушении пожаров открытых фонтанов чаще всего применяются лафетные стволы (гидромониторы), автомобили газодляного тушения АГВТ-100 и АГВТ-150, пневматические порошковые пламеподавители ППП-200 [4].

Лафетные стволы применяются при тушении газовых, газоконденсатных и нефтяных фонтанов небольшой мощности, поскольку стволы должны устанавливаться на расстоянии 15 м, что в условиях сильного теплового излучения фонтана с большим дебитом не допустимо [5]. При тушении более мощных фонтанов (средней мощности), когда используется значительное количество лафетных стволов, подачу водяных струй осуществляют в два яруса. Долгое время этот метод занимал лидирующее место среди всех методов тушения газовых фонтанов. Суть его заключается в том, что струи воды, подаваемые из лафетных стволов, направляются на устье скважины в основании струи фонтана. Затем синхронно поднимают водяные струи вверх по столбу пламени до полного его отрыва.

Автомобили газоводяного тушения АГВТ-100 и АГВТ-150 применяются для тушения пожаров всех видов фонтанов, но чаще для тушения мощных фонтанов. Газоводяные струи, создаваемые этими установками, представляют собой смесь отработанных газов турбореактивного двигателя и распыленной воды. В газоводяной струе содержится около 60% воды и 40% газа, а концентрация кислорода не более 14%. По мере удаления от сопла содержание кислорода увеличивается и на рабочем расстоянии 12-15 м составляет 17-18%. Вода частично испаряется в струе раскаленного газа и в зону горения вода попадает в распыленном состоянии [4]. Экспериментально установлено, что газоводяная струя обладает высоким охлаждающим эффектом, например: при подаче 60 л/с воды (АГВТ-100) в течение 5 мин снижает температуру фонтанной арматуры, с 950 до 100-150 °С. Эффективность тушения зависит от содержания воды в струе и имеет оптимальное значение в пределах 55 - 60 л/с.

Пневматические порошковые пламеподаватели ППП-200 применяются при тушении пожара фонтанов большой мощности [4]. Тушение пожара осуществляется за счет воздействия на горящий факел распыленного порошка, выброс которого осуществляется за счет энергии сжатого воздуха. В зоне горения фонтана в течение короткого времени (1...2 с) импульсно создается огнетушащая концентрация порошка путем направленного залпового выброса установкой.

Подобный принцип реализуется и в установках на базе танковых шасси Т-62 Импульс-1, Импульс-2, Импульс-3, а также Импульс-Шторм. Машины имеют 50 стволов (Импульс-1 – 40 стволов), в каждый из которых заряжается по 30 кг порошка. Установка Импульс-Шторм способна доставить в очаг пожара за 4 секунды 1,5 тонны огнетушащего порошка. Это позволяет создать мощное огнетушащее воздействие сразу и одновременно по всей площади или объему. Основным отличием данной установки является мощное ударное воздействие на очаг пожара совместно с огнетушащими эффектами, производимыми специальными порошковыми составами.

Не редко используется метод подрыва заряда взрывчатого вещества, который генерирует ударную волну большой скорости (до 1000 м/с) [3-6]. Заряд взрывчатого вещества подается к устью скважины либо по стальному тросу, перекинутому через блоки, подвешенные на специальных опорах, либо на тележке с укосиной по рельсовым путям, проложенным к устью скважины [5]. Главными недостатками этого метода является его высокая опасность, большой объем и сложность подготовительных работ, а также необходимость в большом количестве взрывчатого вещества (100-1000 кг).

Стоит отметить, что наряду с преимуществами, которые имеют каждый из перечисленных способов, все они имеют общий недостаток – низкая дальность подачи огнетушащего вещества, что недопустимо в условиях высокого теплового излучения газового факела. Так, при тушении с помощью лафетных стволов и автомобилей газоводяного тушения оптимальная дальность подачи составляет 15 м [3, 4, 6], а безопасное расстояние $L_{без}$ для личного состава от факела уже при дебите $V = 0,5$ млн. м³/сутки составляет около 50 м (рис. 1).

Таким образом, для тушения пожаров газовых фонтанов наиболее перспективным является разработка устройств, способных обеспечивать подачу огнетушащих смесей с расстояний, превышающих критические для безопасности личного состава по тепловому излучению.

Перспективные направления разработки устройств для тушения газовых фонтанов. Во все времена наиболее доступным и простым средством для тушения пожаров была вода. Она широко используется в практике пожаротушения, кроме применения ее для отдельных видов пожаров (тушения щелочных металлов, электрооборудования под напряжением). Очевидно, что и для тушения газовых фонтанов вода занимает лидирующее место среди других огнетушащих средств, что определяется ее доступностью, дешевизной, простотой доставки и эксплуатации, а также высокими огнетушащими качествами.

Наиболее перспективным на данный момент является применение тонкораспыленной воды для тушения пожаров. Основными механизмами тушения тонкораспыленной водой является охлаждение горящего материала и образование локализирующего очаг горения облака пара. В случае если капли не будут обладать достаточной кинетической энергией, они не смогут преодолеть барьер конвективных по-

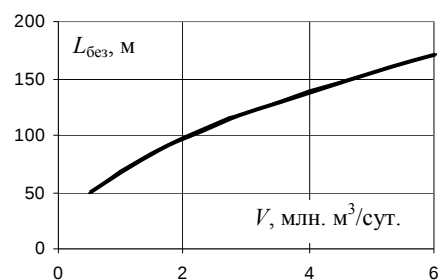


Рис. 1. Безопасное расстояние от горящего газового факела

токов горячих газов, генерируемых пламенем, и зону радиационно-кондуктивного нагрева, в результате они не смогут достигать поверхности горения и подавлять этот процесс. В этом случае тонкораспыленная вода может рассматриваться как вспомогательное средство для смягчения условий при пожаре, но не как средство подавления пожара.

Для успешного подавления горения необходимо, чтобы размер капель был минимален, и они могли преодолеть конвективные тепловые потоки и радиационно-кондуктивный барьер, генерируемые пламенем. Малый размер капель необходим для повышения скорости испарения воды, в результате которого происходит интенсивное охлаждение и образование флегматизирующей среды водяного пара, что обеспечивает тушение пламени. В то же время уменьшение размера частиц затрудняет поддержание высоких скоростей капель и способствует более быстрому испарению капель в предпламенной зоне, что снижает эффективность пожаротушения распыленной водой. Анализ данных разных авторов показывает, что оптимальной диаметр капель для тушения различных материалов составляет $d_k \in (100 \div 150)$ мкм.

Для доставки воды к горящему факелу с безопасных дистанций необходимо обеспечить высокие скорости на выходе из устройства тушения. Эта скорость должна учитывать потери при полете струи и обеспечивать необходимую скорость непосредственно перед факелом для преодоления конвективных потоков, а также «срывного» воздействия на факел. Суть «срывного» действия заключается в том, что с увеличением скорости потока равновесное положение фронта пламени сдвигается по потоку. Свежая паровоздушная горючая смесь по мере удаления претерпевает все более сильное разбавление за счет взаимной диффузии со сносимым потоком. Скорость горения такой смеси уменьшается пропорционально степени ее разбавления и при некоторой критической скорости потока, превышающей скорость горения, струя на мгновение прерывается, а пламя отбрасывается вверх и отрывается от нее.

Скорость отрыв пламени факела можно оценить по эмпирической формуле [7]

$$V_{omp} = 100\sqrt[3]{d},$$

где d – начальный диаметр струи фонтана в метрах.

Анализ конкретных данных по изменению характера пламени при увеличении скорости горячей струи показывает, что срыв диффузионных пламен происходит в диапазоне скоростей 80-100 м/с. Очевидно, что указанные значения срывных скоростей с расстояний безопасного удаления (110-130 м) могут быть обеспечены при использовании высокоскоростных струй жидкости, генерируемых устройствами, аналогом которых является импульсный водомет (ИВ).

Схема проведения эксперимента. Для обоснования возможности тушения газовых факелов импульсными струями жидкости высокой скорости были проведены предварительные экспериментальные исследования, целью которых являлось определить принципиальную возможность тушения газовых фонтанов с помощью импульсного водомета, а также определить скорости, при которых происходит тушение факела.

Модель газового фонтана рассчитывалась по коэффициенту аэродинамического подобия, который характеризует процессы перемешивания газа с окружающей атмосферой, зависящие от напора и толщины газовой струи

$$K_{an} = \frac{w_0^2}{2gd_0},$$

где w_0 – скорость истечения газа, м/с; g – ускорение свободного падения; d_0 – диаметр скважины, м.

Моделирование газового факела проводилось для горения фонтанов с дебитом $(1 \div 3) \cdot 10^6$ м³/сут. Диаметры скважины взяты из расчета использования стандартного бурового оборудования от 0,3 до 0,5 м. При масштабе моделирования по линейным размерам М 1:100 для модельного факела диаметры насадок находятся в пределах (0,003÷0,005) м. Параметры модельных факелов для разных условий (дебита и диаметра скважины,) представлены в табл. 1.

Параметры модельного факела для разных условий

Таблица 1

Диаметр модели, м	Значение скорости (м/с) /расхода (л/с) истечения газа из модели факела при дебите газового фонтана (м ³ /сут.) и диаметре скважины (м)								
	1 000 000			2 000 000			3 000 000		
	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
0,003	16,38/ 0,116	X	X	32,76/ 0,23	X	X	49,1/ 0,347	X	X
0,004	X	9,21/ 0,116	X	X	18,43/ 0,23	X	X	27,65/ 0,347	X
0,005	X	X	5,89/ 0,116	X	X	11,8/ 0,23	X	X	17,7/ 0,347

В экспериментах использовалась модель газового факела, соответствующая усредненным параметрам.

На рис. 2 приведена схема проведения эксперимента, а на рис. 3 экспериментальная установка при

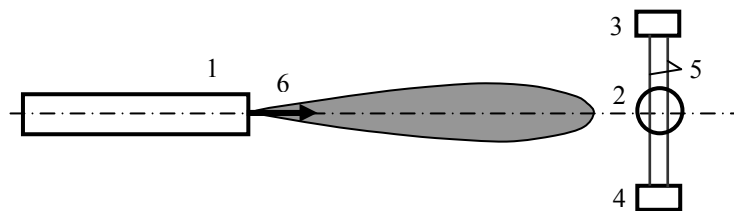


Рис. 2. Схема проведения эксперимента.

1 – пороховой ИВ, 2 – объект воздействия (газовый факел),

3 – измеритель скорости, 4 – блок лазеров, 5 – лучи лазеров, 6 – импульсная струя,

полевых испытаниях на полигоне. Здесь 1 – пороховой ИВ, 2 – импульсная струя, 3 – объект воздействия (газовый факел), 4 – измеритель скорости, 5 – блок лазеров, 6 – лучи лазеров.



Рис. 3. Схема проведения полевых испытаний на полигоне

1 – Импульсный пороховой водомет, 2 – газовый факел,

3 – блок лазеров, 4 – измеритель скорости.

В экспериментах варьировалось расстояние от импульсного водомета до факела и величина порохового заряда, от которого зависит скорость импульсной струи жидкости. Расстояние от установки до факела измерялось рулеткой, а прицеливание осуществлялось при помощи специального лазерного прицела, который закреплялся на стволе импульсного водомета.

Схема порохового ИВ, при помощи которого проводились экспериментальные исследования, изображена на рис. 4 [8]. Ствол 4 порохового ИВ, который заканчивается коническим соплом 6 с коллиматором 7, заполнен водой 3. Пороховой заряд 2 отделен от водяного заряда 3 пыжом 8. Для упрочнения самый напряженный участок ствола укреплен бандажом 5, который посажен на ствол с заданным натягом. Пороховой заряд 2 в корпусе водомета зафиксирован затвором 9, внутри которого находится воспламенитель 1. В начальный момент срабатывает воспламенитель 1 и поджигает пороховой заряд 2. Пороховые газы, образующиеся при горении пороха, начинают выталкивать водяной 3 заряд через коническое сопло 6 в виде импульсной струи жидкости. Истечение струи жидкости начинается с небольшой скоростью, которая быстро возрастает по мере увеличения давления пороховых газов.

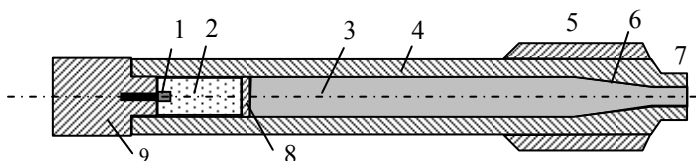


Рис. 4. Пороховой импульсный водомет.

1 – воспламенитель, 2 – камера сгорания, 3 – вода, 4 – ствол, 5 – бандаж, 6 – сопло, 7 – коллиматор, 8 – пыж, 9 – затвор.

Параметры порохового ИВ были рассчитаны теоретически по методике, изложенной в [8-10]. Движение жидкости описывалось уравнениями нестационарной газовой динамики в квазидномерной постановке, горение пороха рассматривалось в квазистационарной постановке, характерной для задач внутренней баллистики ствольных орудий. Расчеты выполнены численно методами Годунова и Родионова. Ниже приведены некоторые результаты расчетов для порохового ИВ с параметрами: масса водяного заряда 450 г, диаметр сопла и струи 15 мм.

На рис. 4 приведены графики зависимости скорости истечения струи и давления внутри ИВ от времени для порохового заряда массой 30 г (штатный режим работы ИВ). Кривая 1 – скорость истечения, 2 – давление пороховых газов, 3 – давление воды в стволе ИВ.

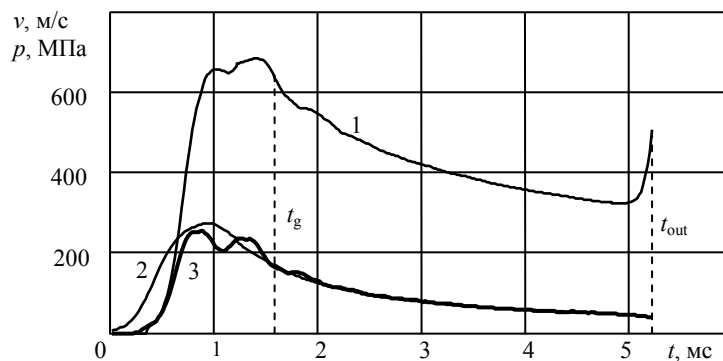


Рис. 4. Залежність швидкості виходу струї та тиску всередині порохового ІВ від часу.
1 – швидкість виходу струї, 2 – тиск порохових газів, 3 – тиск води в стволі,
 $t_g = 1,57$ мс – час горіння пороха, $t_{out} = 5,2$ мс – завершення виходу струї води.

Як видно, вихід струї порохового ІВ починається з нульової швидкості. По мірі згорання пороха швидкість виходу струї швидко зростає і досягає максимального значення 685 м/с через 1,5 мс з початку вистрелу. Порох згорає пізніше, к моменту часу $t_g = 1,57$ мс (на графіку це відмічено пунктирною лінією). Швидкість виходу струї до цього часу трохи зменшується до 647 м/с. Після згорання пороха швидкість виходу струї повільно зменшується до 320 м/с. Вихід струї закінчується к моменту часу $t_{out} = 5,2$ мс вибухом невеликої порції води пороховими газами з більш високою швидкістю.

Крива 2 тиску порохових газів в ІВ має типову форму, характерну для ствольних зброї. Максимальний тиск порохових газів досягає 275 МПа к моменту часу 0,95 мс. Потім тиск порохових газів монотонно зменшується до 40 МПа к кінцю вистрелу. Тиск води в стволі ІВ (крива 3) не перевищує тиску порохових газів і має пульсуючий характер, який відображає хвильові процеси всередині установки при вистрелі, пов'язані з хвилями стиснення та розрідження, які відбиваються від межі порохових газів та різниці сопла. Пульсації тиску незначительні і мало впливають на швидкість виходу імпульсної струї. Тиск рідини в установці та швидкість виходу струї дуже добре узгоджуються з рівнянням Бернуллі для несжимаємої рідини та стаціонарного процесу. Максимальна швидкість виходу струї ІВ, розрахована за тиском рідини всередині установки на цей момент, становить 678 м/с, що відрізняється від точного розрахунку в нестационарній постановці для стискаємої рідини всього на 1%. Приведені результати розрахунків показують, що параметри порохового ІВ з достатньою точністю можна розраховувати в більш простій квазістаціонарній постановці без урахування стисливості рідини.

В табл. 2 наведені результати розрахунків максимальної швидкості виходу імпульсної струї рідини порохового ІВ для різних зарядів пороха.

Таблиця 2

Залежність параметрів ІВ від маси пороха

маса пороха, г	30	20	10
Максимальна швидкість струї, м/с	685	505	300
максимальний тиск порохових газів, МПа	275	143	46,5

Як і слід було очікувати, при зменшенні маси пороха (енергії вистрелу) максимальна швидкість струї та тиск всередині установки зменшувалися, причому тиск зменшувався набагато швидше, ніж швидкість. Наприклад, для порохового заряду 10 г (маса пороха в 3 рази менше штатної) максимальна швидкість виходу струї зменшилась в 2,3 рази, а тиск – в 6 раз. Відношення між швидкістю та тиском задовільно узгоджуються з рівнянням Бернуллі для несжимаємої рідини, згідно з яким тиск пропорційно квадрату швидкості. Істотне зменшення максимального тиску всередині установки при незначительному зменшенні максимальної швидкості струї рідини є позитивним фактором для міцнісних характеристик установки: чим менше тиск в установці, тим товщі може бути її корпус, менше маса і, як наслідок, більша мобільність.

Специфічний характер залежності швидкості виходу струї ІВ від часу (швидке зростання в початку виходу від нуля до максимуму, а в подальшому спад практично до нуля), визначає закономірності поширення імпульсної струї. В початку виходу більш швидкі частинки виходять з сопла ІВ рідини пробиваються через більш повільні, вихідні раніше. В результаті в струї виникає радіальне течення, яке призводить до збільшення поперечного перерізу струї. Швидкість радіального течення v_r можна оцінити за рівнянням Бернуллі для надлишкового тиску в

струе, которое возникает при столкновении более быстрого заднего участка струи с более медленным передним, вытекшим ранее [11, 12]. Эти оценки показывают, что скорость радиального течения пропорциональна корню квадратному из избыточного давления $v_r \sim \sqrt{\Delta p} \sim \Delta v$, которое в свою очередь пропорционально квадрату разности скоростей Δv соударяющихся участков струи. Поэтому на начальной стадии истечения скорость головы струи возрастает до тех пор, пока высокоскоростные участки не достигнут головы струи. В дальнейшем скорость головы струи уменьшается из-за торможения воздухом. Радиальное течение вызывает утолщение струи и образование вокруг нее ореола брызг, который движется со скоростью, мало отличающейся от скорости ядра струи.

Эксперименты по тушению газового факела при помощи ИВ. В экспериментах исследовалась принципиальная возможность тушения газового факела при помощи импульсной струи жидкости с большого расстояния. Было проведено 4 выстрела с расстояний 5 и 10 м для пороховых зарядов 30, 20 и 10 г. В экспериментах измерялась скорость головы импульсной струи жидкости в месте расположения факела, проводилось фотографирование и видеосъемка струи на разных стадиях ее распространения. Скорость головы струи измерялась при помощи бесконтактного лазерного измерителя скорости, позволяющего регистрировать скорость в интервале от 50 до 3000 м/с.

Результаты экспериментов представлены в табл. 3. Во всех экспериментах пламя было сбито и факел потушен.

Таблица 3

Результаты экспериментальных исследований

№	масса пороха, г	расход из скважины, л/с	расстояние до факела, м	скорость струи у факела, м/с	результат
1	30	0,23	5	316	факел потушен
2	30	0,347	10	576	факел потушен
3	20	0,347	5	538	факел потушен
4	10	0,347	5	—	факел потушен

Посредством видеосъемки изучалось поведение струи жидкости в воздухе. Из-за отсутствия скоростной видеокамеры съемка проводилась обычной бытовой камерой со скоростью 30 кадров/сек. Поэтому при съемке случайным образом регистрировались отдельные кадры струи, а динамику распространения струи получить не удалось из-за малой скорости съемки.

На рис. 5 изображена начальная стадия формирования струи ИВ. В струе хорошо видны характерные выбросы, которые образуются при вытекании частиц жидкости, имеющих более высокую скорость, чем предыдущие. Начальная форма струи с выбросами очень похожа на фотографии, полученные при высокоскоростном фотографировании струи импульсного водомета в работе [13].



Рис. 5. Начальная фаза распространения импульсной струи жидкости.

1 – ИВ, 2 – импульсная струя жидкости, 3 – газовый факел

На рис. 6 приведена средняя фаза распространения импульсной струи жидкости при тушении газового факела. Видно, что на расстоянии 2-2,5 м от водомета струя приобретает форму копья с пеленой брызг, образующих плотный непрозрачный ореол брызг, который перемещается с достаточно большой



Рис. 6. Средняя фаза распространения импульсной струи жидкости.

1 – ИВ, 2 – импульсная струя жидкости, 3 – газовый факел

скоростью. Это подтверждает теоретические предположения о том, что струя в процессе полета обдирается воздухом, при этом часть капель испаряется, а головная часть струи вытягивается до размеров около 1 м. Измеренная скорость головы струи возле факела достигала около 550 м/с.

На рис. 7 показан конечная фаза тушения газового факела импульсной струей жидкости. Из фотоснимка видно, что струя попадает в основание факела и отсекает горящий факел от скважины. Верхняя

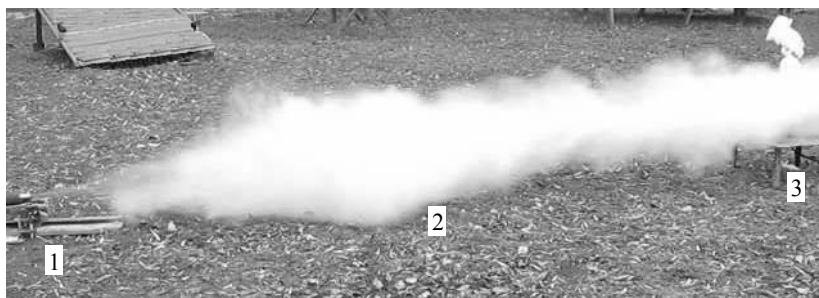


Рис. 7. Конечная фаза тушения газового факела импульсной струей жидкости.

1 – ИВ, 2 – импульсная струя жидкости, 3 – газовый факел

часть факела еще догорает, а нижняя часть сбита импульсной струей и потушена. Скорость импульсной струи жидкости значительно превышает скорость поступления газа из скважины в зону горения факела, что способствует срыву пламени и прекращению горения факела. Вдоль траектории импульсной струи видна пелена мелких брызг и водяного пара, которые быстро рассеиваются в воздухе.

Проведенные эксперименты показали, что импульсная струя жидкости порохового ИВ может тушить горящий газовый факел модели скважины на расстоянии 10 м и более. Дальнейшие исследования по тушению газовых факелов импульсными струями жидкости высокой скорости должны быть направлены на оптимизацию параметров порохового ИВ, выбор рациональной конструкции ИВ, исследованию динамики распространения импульсной струи жидкости в воздухе и механизма взаимодействия импульсной струи с горящим факелом.

Выводы. Проведены экспериментальные исследования тушения модельного газового факела при помощи импульсных струй жидкости высокой скорости, которые генерируются пороховым импульсным водометом. В экспериментах варьировалась величина порохового заряда и расстояние от установки до факела. При помощи лазерного бесконтактного измерителя скорости измерялась скорость головы струи непосредственно перед факелом, проводилось фотографирование струи. Максимальная расчетная скорость импульсной струи в зависимости от энергии заряда составляла 300 - 600 м/с, что хорошо согласуется с измеренными значениями. Показано, что в процессе распространения импульсная струя жидкости высокой скорости «обдирается» воздухом и вокруг нее образуется высокоскоростное облако брызг большого поперечного сечения, которое эффективно сбивает пламя газового факела на расстояниях порядка 5 – 20 м от установки.

Проведенные экспериментальные исследования подтвердили теоретические предположения о возможности тушения газовых факелов с помощью импульсных струй жидкости. Полученные скорости отрыва факела свидетельствуют о необходимости проведения дальнейших исследований, направленных на определение поля скоростей по длине струи и поля плотностей по поперечному сечению струи.

РЕЗЮМЕ

Проведено експериментальні дослідження гасіння газового факела за допомогою імпульсних струменів рідини високої швидкості, які генеруються пороховим імпульсним водометом. Швидкість імпульсного струменя залежно від енергії заряду в експериментах досягала 300 - 600 м/с. За допомогою лазерного безконтактного вимірника швидкості вимірюлася швидкість голови струменя безпосередньо перед факелом, проводилося фотографування струменя. Показано, що навколо імпульсного струменя рідини високої швидкості в повітрі утвориться високошвидкісна хмара бризів великого поперечного перерізу, що ефективно збиває полум'я газового факела на відстанях 5 - 20 м від установки.

Ключові слова: гасіння газового факела, імпульсний струмінь рідини високої швидкості, імпульсний водомет, вимір швидкості струменя.

SUMMARY

The experimental researches of gas flame suppression by means high speed pulse liquid jet which are generated powder pulse hydro cannon are spent. The velocity of the pulse jet depending on a charge energy and ranged from 300 to 600 m/s. The flow photographing of the head jet velocity right near the gas flame was spent with the help of laser non-contact measuring instrument. It is shown, that round the pulse liquid jet of high speed in air the high-speed cloud of splashes with the big cross-section which effectively forces down a flame of the gas flame on distances 5 - 20 m from installation is formed.

Keywords: suppression of a gas torch, high speed pulse liquid jet, powder pulse hydro cannon, measurement of jet speed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Малеванский В. Д. Открытые газовые фонтаны и борьба с ними / В. Д. Малеванский. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 288 с.
2. Чабаев Л. У. Технологические и методологические основы предупреждения и ликвидации газовых фонтанов при эксплуатации и ремонте скважин: автореф. дис. на соискание уч. ст. доктора техн. наук: спец. 05.26.03 «Пожарная и промышленная безопасность (нефтегазовый комплекс)» / Л. У. Чабаев. – Уфа, 2009. – 47 с.
3. Боевой устав противопожарной службы (утвержден приказом Председателя Комитета по государственному контролю и надзору в области чрезвычайных ситуаций Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Казахстан от 27.12.05 г. № 373).
4. Повзик А. Я. Пожарная тактика / А. Я. Повзик. – М.: ЗАО «Спецтехника», 2004. – 416 с.
5. Мамиконянц Г. М. Тушение пожаров мощных газовых и нефтяных фонтанов / Г. М. Мамиконянц. – М.: Недра, 1971. – 95 с.
6. Михеев В. П. Газовое топливо и его сжигание / В. П. Михеев. – Л.: Недра, Ленингр. отд-ние, 1966. – 327 с.
7. Грицина І. М. Проблеми гасіння пожеж нафтових та газових фонтанів / І. М. Грицина, С. А. Виноградов // Об'єднання теорії та практики – залог підвищення боєздатності оперативно-рятувальних підрозділів: матеріали науково-технічної конференції. – Харків: УЦЗУ, 2008. – С. 65-66.
8. Семко А. Н. Импульсные струи жидкости высокого давления / А. Н. Семко. – Донецк: Вебер (Донецкое отделение), 2007. – 149 с.
9. Семко А. Н. Внутренняя баллистика порохового водомета и гидропушки / А. Н. Семко // Теорет. и прикл. механика. – Харьков: Основа, 2002. – Вып. 35. – С. 181-185.
10. Решетняк В. В. Применение метода Родионова для расчета квазиодномерных движений идеальной сжимаемой жидкости / В. В. Решетняк, А. Н. Семко // Прикладная гидромеханика. – 2009. – Т. 9 (81), № 3. – С. 56-64.
11. Черменский Г. П. Избыточное давление в импульсной струе жидкости / Г. П. Черменский // ПМТФ, 1970. – № 1. – С. 174–176.
12. Dunne B. Velocity discontinuity instability of liquid jet / B. Dunne, B. Cassen // J. Applied Phys. – 1956. – Vol. 27, No 6. – June. – P. 57-582.
13. Noumi M. Flow characteristics and impact phenomena of pulsed water jets / M. Noumi, K. Yamamoto // Proceedings of The Third Pacific Rim International Conference on Water Jet Technology (Tainan, Taiwan, Nov. 30 - Dec. 2, 1992). – 1992. – P. 47-58.

Поступила в редакцию 16.03.2011 г.

УДК 519.876.2:336

МОДЕЛИ ПОЛИВАРИАНТНОГО АНАЛИЗА БАЗЫ ЗНАНИЙ СППР В АУДИТЕ*Т. В. Нескородева*

В статье рассматривается проблема разработки моделей поливариантного анализа деятельности предприятия. Для случая, когда множество проверяемых показателей адекватно описывается с применением модели винеровского поля, выполнена формализация зависимостей для восстановления (под восстановлением понимается построение наилучшей в среднеквадратическом смысле оценки) показателей экономической деятельности по наблюдениям на множестве выборочной проверки, которое в плоскости параметров проверяемых показателей имеет вид неубывающих ступенчатых кривых.

Ключевые слова: аудит, база знаний, винеровское поле, система поддержки принятия решений, модели анализа.

Введение. В развитии аудита актуальной проблемой является разработка моделей анализа показателей учета и отчетности для наполнения базы знаний систем поддержки принятия решений (СППР) в аудите [1, 2].

Вопросы организации аудиторской деятельности и методики проведения аудита у субъектов хозяйствования изложены в [3]. Применение методов выборочной статистики при проведении аудита описано в [4]. В [5, 6] систематизированы теоретические основы построения и применения моделей и методов принятия решений в экономике, анализе и аудите.

В [7] предложена технология поливариантного анализа деятельности предприятия в рамках СППР в аудите, 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 и в отличие от существующих методов позволяет осуществлять комбинированный (вертикальный и горизонтальный) анализ. Предложенная технология базируется на моделях восстановления показателей экономической деятельности по наблюдениям на множествах выборочной проверки. В [8] доказано, что множество проверяемых показателей адекватно описываются с применением модели винеровского поля. В [9] решены задачи восстановления по реализациям винеровского поля на участках двух монотонно неубывающих кривых. Для практического их применения в базе знаний СППР в аудите представляет интерес частный случай, когда участки кривых имеют ступенчатый вид.

В данной работе разработаны модели комбинированного анализа (вертикального и горизонтального) для наполнения базы знаний СППР в аудите.

Постановка задачи. Формализовать зависимости для условного математического ожидания $\bar{m}_\gamma(u, v) = M\{w(u, v) | F_\gamma\}$ и дисперсии (ошибки прогноза) $d_\gamma(u, v) = M\{(w(u, v) - \bar{m}_\gamma(u, v))^2 | F_\gamma\}$, где $w(x, y)$, $x \geq 0$, $y \geq 0$ – винеровское поле, заданное на некотором вероятностном пространстве (Ω, σ, P) , γ – множество параметров показателей выборочной проверки, которое имеет вид участков двух монотонно неубывающих ступенчатых кривых γ_1 и γ_2 , (u, v) – параметры оцениваемого показателя, $F_\gamma = \sigma\{w(x, y), (x, y) \in \gamma\}$.

Решение задачи. Для формализации зависимостей для величин $\bar{m}_\gamma(u, v)$ и $d_\gamma(u, v)$ воспользуемся явными формулами из [9], где предполагается, что кривые γ_1 и γ_2 задаются следующими уравнениями:

$$\gamma_1 : \begin{cases} x = x(\tau), \\ y = y(\tau), \end{cases} \tau \in [0, 1]; \quad \gamma_2 : \begin{cases} x = \tilde{x}(\tau), \\ y = \tilde{y}(\tau), \end{cases} \tau \in [0, 1];$$

и расположены на плоскости таким образом, что выполняются следующие условия: $x(1) < \tilde{x}(0)$, $y(0) < \tilde{y}(1)$, а также, что точка (u, v) принадлежит области ограниченной участками кривых γ_1 и γ_2 и прямыми $y = y(1)$, $y = \tilde{y}(0)$, $x = x(0)$, $x = \tilde{x}(1)$. Эту область можно представить в виде объединения следующих областей (явный вид формул для $\bar{m}_\gamma(u, v)$ и $d_\gamma(u, v)$ будет зависеть от того какой из этих областей принадлежит точка (u, v)) (рис. 1):

$$\begin{aligned}
 D_1 &= \{x = x(\tau), y(0) < y < y(\tau), \tau \in (0,1)\}, \\
 D'_1 &= \{x(1) < x < \tilde{x}(0), y(0) < y \leq y(1)\}, \\
 D''_1 &= \{x(0) \leq x < x(1), \tilde{y}(1) < y \leq y(0)\}, \\
 D'''_1 &= \{x(1) \leq x < \tilde{x}(0), \tilde{y}(1) < y \leq y(0)\}, \\
 D_2 &= \{x = x(\tau), \tilde{y}(\tau) < y < \tilde{y}(1), \tau \in (0,1)\}, \\
 D'_2 &= \{x(1) < x \leq \tilde{x}(0), \tilde{y}(0) \leq y < \tilde{y}(1)\}, \\
 D''_2 &= \{\tilde{x}(0) \leq x < \tilde{x}(1), \tilde{y}(1) \leq y < y(0)\}, \\
 D_3 &= \{\tilde{x}(0) \leq x \leq \tilde{x}(1), y(0) \leq y \leq y(1)\}, \\
 D_4 &= \{x(0) \leq x \leq x(1), \tilde{y}(0) \leq y \leq \tilde{y}(1)\}.
 \end{aligned}$$

Если участки кривых γ_1 и γ_2 – ступенчатые, то функции $x(\tau)$, $\tilde{x}(\tau)$, $y(\tau)$, $\tilde{y}(\tau)$ имеют следующий вид:

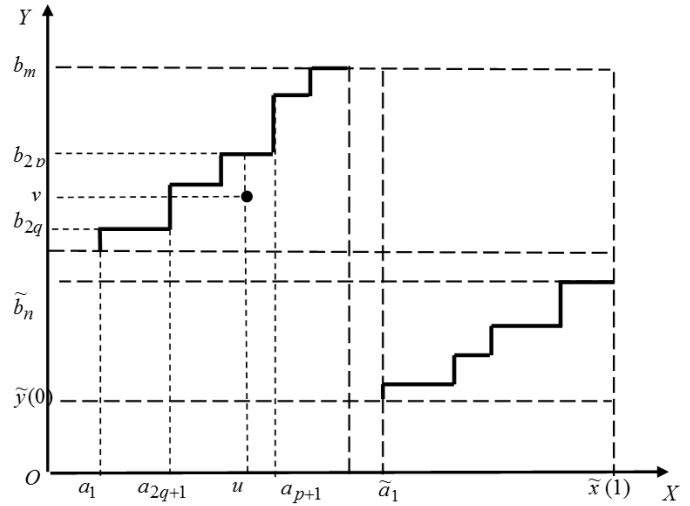


Рис. 1. Геометрическое представление подмножества анализа

$$x(\tau) = \sum_{j=0}^{m/2-1} a_{2j+1} \chi([\tau_{2j}, \tau_{2j+1}), \tau), \quad a_{2j+1} = \text{const}, j = \overline{0, m/2-1}, (a_{2j+1} < a_{2j+3}), \quad (1)$$

где $\{\tau_j\}, j = \overline{0, m}$ – разбиение отрезка $[0,1]$, $0 = \tau_0 < \tau_1 < \dots < \tau_m = 1$,

$$\chi([\tau', \tau''), \tau) = \begin{cases} 1, & \text{если } \tau \in [\tau', \tau''), \\ 0, & \text{если } \tau \notin [\tau', \tau''). \end{cases}$$

$$\frac{x(\tau) - a_{2j+1}}{a_{2j+3} - a_{2j+1}} = \frac{\tau - \tau_{2j+1}}{\tau_{2j+2} - \tau_{2j+1}}, \quad \tau \in [\tau_{2j+1}, \tau_{2j+2}), \quad j = \overline{0, m/2-1}, \quad a_{m+1} = x(1), \quad (2)$$

$$y(\tau) = \sum_{j=1}^{m/2} b_{2j} \chi([\tau_{2j-1}, \tau_{2j}), \tau), \quad b_{2j} = \text{const}, j = \overline{1, m/2}, \quad (b_{2j} < b_{2j+2}), \quad (3)$$

$$\frac{y(\tau) - b_{2j}}{b_{2j+2} - b_{2j}} = \frac{\tau - \tau_{2j}}{\tau_{2j+1} - \tau_{2j}}, \quad \tau \in [\tau_{2j}, \tau_{2j+1}), \quad j = \overline{0, m/2-1}, \quad b_0 = y(0), \quad (4)$$

$$\tilde{x}(\tau) = \sum_{j=1}^{n/2-1} \tilde{a}_{2i+1} \chi([\tau_{2i}, \tau_{2i+1}), \tau), \quad (5)$$

где

$$\tilde{a}_{2i+1} = \text{const}, i = \overline{0, n/2-1}, (\tilde{a}_{2i+1} < \tilde{a}_{2i+3}), \quad \tilde{a}_{n+1} = \tilde{x}(1),$$

$\{\tau_i\}, i = \overline{0, n}$ – разбиение отрезка $[0,1]$, $0 = \tau_0 < \tau_1 < \dots < \tau_n = 1$.

$$\frac{\tilde{x}(\tau) - \tilde{a}_{2i+1}}{\tilde{a}_{2i+3} - \tilde{a}_{2i+1}} = \frac{\tau - \tau_{2i+1}}{\tau_{2i+2} - \tau_{2i+1}}, \quad \tau \in [\tau_{2i+1}, \tau_{2i+2}), \quad (6)$$

$$\tilde{y}(\tau) = \sum_{i=1}^{n/2} \tilde{b}_{2i} \chi([\tau_{2i-1}, \tau_{2i}), \tau), \quad \tilde{b}_{2i} = \text{const}, i = \overline{1, n/2}, \quad (\tilde{b}_{2i} < \tilde{b}_{2i+2}), \quad (7)$$

$$\frac{\tilde{y}(\tau) - \tilde{b}_{2i}}{\tilde{b}_{2i+2} - \tilde{b}_{2i}} = \frac{\tau - \tau_{2i}}{\tau_{2i+1} - \tau_{2i}}, \quad \tau \in [\tau_{2i}, \tau_{2i+1}), \quad \tilde{b}_0 = \tilde{y}(0). \quad (8)$$

Не ограничивая общности можно считать, что числа m и n четные.

Пусть: если $x(0) \leq u \leq x(1)$, то $a_{2p-1} < u \leq a_{2p+1}$; если $\tilde{x}(0) \leq u \leq \tilde{x}(1)$, то $\tilde{a}_{2l-1} < u \leq \tilde{a}_{2l+1}$; если $y(0) \leq v \leq y(1)$, то $b_{2q} \leq v < b_{2q+2}$; если $\tilde{y}(0) \leq v \leq \tilde{y}(1)$, то $\tilde{b}_{2g} \leq v < \tilde{b}_{2g+2}$. Обозначим:

$$w(a_j, b_k) = w_j^k, \quad w(\tilde{a}_i, \tilde{b}_s) = \tilde{w}_i^s,$$

$$B = \frac{a_1}{b_0} + \sum_{j=1}^{m/2-1} \frac{a_{2j+1} - a_{2j-1}}{b_{2j}}, \quad \tilde{B} = \frac{\tilde{b}_0}{\tilde{a}_1} + \sum_{i=1}^{n/2-1} \frac{\tilde{b}_{2i+2} - \tilde{b}_{2i}}{\tilde{a}_{2i+1}},$$

$$\bar{m}_1 = \frac{w_1^0}{b_0} + \sum_{j=1}^{m/2-1} \frac{w_{2j+1}^{2j} - w_{2j-1}^{2j}}{b_{2j}}, \quad \bar{m}_2 = -\frac{\tilde{w}_1^0}{\tilde{a}_1} - \sum_{i=0}^{n/2-1} \frac{\tilde{w}_{2i+1}^{2i+2} - \tilde{w}_{2i+1}^{2i}}{\tilde{a}_{2i+1}}.$$

Положим $q = 0$, если $y(1) \leq v \leq y(0)$, и $p = m/2$, если $x(1) \leq u \leq \tilde{x}(0)$.

$$\alpha = \begin{cases} 1, & \text{if } y(0) \leq v \leq y(1); \\ \frac{v}{y(0)}, & \text{if } 0 < v < y(0) \end{cases} \quad \beta = \begin{cases} 1, & \text{if } \tilde{x}(0) \leq u \leq \tilde{x}(1); \\ \frac{u}{\tilde{x}(0)}, & \text{if } x(1) < u \leq \tilde{x}(0) \end{cases}$$

Учитывая обозначения сделанные выше, имеют место следующие утверждения.

Теорема 1. Пусть параметры (u, v) оцениваемого показателя принадлежат области $D_1 \cup D'_1 \cup D''_1$. Множество параметров показателей выборочной проверки описывается уравнениями (1) – (8). Тогда (с вероятностью $P = 1$) зависимость наилучшей (в среднеквадратическом смысле) оценки показателя $w(u, v)$ от значений показателей с параметрами в вершинах ступенчатых кривых имеет вид:

$$\bar{m}(u, v) = K_1(u, v)\bar{m}_1 + K_2(u, v)\bar{m}_2 + \alpha w(a_{2q+1}, v) -$$

$$- v \sum_{j=q+1}^{p-1} \frac{w_{2j+1}^{2j} - w_{2j-1}^{2j}}{b_{2j}} - v \left[\frac{w_{2p+1}^{2p} - w(\beta^{-1}u, b_{2p})}{b_{2p}} \right] \quad (9)$$

Для данной модели ошибка оценивания описывается зависимостью:

$$d(u, v) = uv - (v + K_1(u, v)) [\alpha a_{2q+1} + vC] - K_2(u, v) \left[\tilde{b}_0 - \frac{u\tilde{b}_0}{\tilde{a}_1} + u\tilde{B} \right], \quad (10)$$

где

$$K_1(u, v) = -\frac{[u - a_{2q+1} - vC]\tilde{B}}{1 - B\tilde{B}}, \quad K_2(u, v) = -K_1(u, v)B, \quad C(u, v) = \sum_{j=q}^{p-1} \frac{a_{2j+3} - a_{2j+1}}{b_{2j+2}}.$$

Доказательство теоремы 1. Из уравнений (1) – (8) следует:

$$\dot{x}(\tau) = \begin{cases} 0, & \tau \in [\tau_{2j}, \tau_{2j+1}), \\ \frac{a_{2j+3} - a_{2j+1}}{\tau_{2j+2} - \tau_{2j+1}}, & \tau \in [\tau_{2j+1}, \tau_{2j+2}), \end{cases} \quad \dot{y}(\tau) = \begin{cases} \frac{b_{2j+2} - b_{2j}}{\tau_{2j+1} - \tau_{2j}}, & \tau \in [\tau_{2j}, \tau_{2j+1}), \\ 0, & \tau \in [\tau_{2j+1}, \tau_{2j+2}), \end{cases} \quad (11)$$

где $j = \overline{0, m/2 - 1}$;

$$\dot{\tilde{x}}(\tau) = \begin{cases} 0, & \tau \in [\tau_{2i}, \tau_{2i+1}), \\ \frac{\tilde{a}_{2i+3} - \tilde{a}_{2i+1}}{\tau_{2i+2} - \tau_{2i+1}}, & \tau \in [\tau_{2i+1}, \tau_{2i+2}), \end{cases} \quad \dot{\tilde{y}}(\tau) = \begin{cases} \frac{\tilde{b}_{2i+2} - \tilde{b}_{2i}}{\tau_{2i+1} - \tau_{2i}}, & \tau \in [\tau_{2i}, \tau_{2i+1}), \\ 0, & \tau \in [\tau_{2i+1}, \tau_{2i+2}), \end{cases} \quad (12)$$

где $i = \overline{0, n/2 - 1}$.

Из равенств (11) и (12) следует

$$\varphi(\tau) = \begin{cases} \frac{(b_{2j+2} - b_{2j})a_{2j+1}}{\tau_{2j+1} - \tau_{2j}}, & \tau \in [\tau_{2j}, \tau_{2j+1}), \\ \frac{(a_{2j+3} - a_{2j+1})b_{2j}}{\tau_{2j+2} - \tau_{2j+1}}, & \tau \in [\tau_{2j+1}, \tau_{2j+2}), \end{cases} \quad j = \overline{0, m/2 - 1} \quad (13)$$

$$\tilde{\varphi}(\tau) = \begin{cases} \frac{(\tilde{b}_{2i+2} - \tilde{b}_{2i})\tilde{a}_{2i+1}}{\tau_{2i+1} - \tau_{2i}}, \tau \in [\tau_{2i}, \tau_{2i+1}), \\ \frac{(\tilde{a}_{2i+3} - \tilde{a}_{2i+1})\tilde{b}_{2i}}{\tau_{2i+2} - \tau_{2i+1}}, \tau \in [\tau_{2i+1}, \tau_{2i+2}), \end{cases} \quad i = \overline{0, n/2-1} \quad (14)$$

Учитывая зависимости (1) – (8) и (11) – (14) получим

$$B = \frac{x(0)}{y(0)} + \int_0^1 \frac{\dot{x}^2(\tau)}{\phi(\tau)} d\tau = \frac{a_1}{b_0} + \sum_{j=1}^{m/2-1} \int_{\tau_{2j-1}}^{\tau_{2j}} \frac{a_{2j+1} - a_{2j-1}}{b_{2j}(\tau_{2j} - \tau_{2j-1})} d\tau = \frac{a_1}{b_0} + \sum_{j=1}^{m/2-1} \frac{a_{2j+1} - a_{2j-1}}{b_{2j}}, \quad (15)$$

$$\tilde{B} = \frac{\tilde{y}(0)}{\tilde{x}(0)} + \int_0^1 \frac{\dot{\tilde{y}}^2(\tau)}{\tilde{\phi}(\tau)} d\tau = \frac{\tilde{b}_0}{\tilde{a}_1} + \sum_{i=1}^{n/2-1} \int_{\tau_{2i-1}}^{\tau_{2i}} \frac{\tilde{b}_{2i+2} - \tilde{b}_{2i}}{\tilde{a}_{2i+1}(\tau_{2i} - \tau_{2i-1})} d\tau = \frac{\tilde{b}_0}{\tilde{a}_1} + \sum_{i=1}^{n/2-1} \frac{\tilde{b}_{2i+2} - \tilde{b}_{2i}}{\tilde{a}_{2i+1}}, \quad (16)$$

$$\bar{m}_1 = \left[\frac{w(x(0), y(0))}{y(0)} + \int_0^1 \frac{\dot{x}(\tau)}{\phi(\tau)} dw(\tau) \right] = \frac{w_1^0}{b_0} + \sum_{j=1}^{m/2-1} \int_{\tau_{2j-1}}^{\tau_{2j}} \frac{dw(\tau)}{b_{2j}} = \frac{w_1^0}{b_0} + \sum_{j=1}^{m/2-1} \frac{w_{2j+1}^{2j} - w_{2j-1}^{2j}}{b_{2j}}, \quad (17)$$

$$\bar{m}_2 = \left[\frac{w(\tilde{x}(0), \tilde{y}(0))}{\tilde{x}(0)} + \int_0^1 \frac{\dot{\tilde{y}}(\tau)}{\tilde{\phi}(\tau)} d\tilde{w}(\tau) \right] = -\frac{\tilde{w}_1^0}{\tilde{a}_1} + \sum_{i=0}^{n/2-1} \int_{\tau_{2i}}^{\tau_{2i+2}} \frac{d\tilde{w}(\tau)}{\tilde{a}_{2i+1}} = -\frac{\tilde{w}_1^0}{\tilde{a}_1} - \sum_{i=0}^{n/2-1} \frac{\tilde{w}_{2i+1}^{2i+2} - \tilde{w}_{2i+1}^{2i}}{\tilde{a}_{2i+1}}. \quad (18)$$

Подставляя в формулы для величин $\bar{m}_\gamma(u, v)$ и $d_\gamma(u, v)$ из [9] равенства (15) – (18), получим зависимости (9) – (10). Теорема доказана.

Далее положим $l = 0$, если $x(1) \leq u \leq \tilde{x}(0)$ и $q = n/2$, если $\tilde{y}(1) \leq v \leq y(0)$.

Теорема 2. Пусть параметры (u, v) оцениваемого показателя принадлежат области $D_2 \cup D'_2 \cup D''_2$. Множество параметров показателей выборочной проверки описывается уравнениями (1) – (8). Тогда (с вероятностью $P = 1$) зависимость наилучшей (в среднеквадратическом смысле) оценки показателя $w(u, v)$ от значений показателей с параметрами в вершинах ступенчатых кривых имеет вид:

$$\begin{aligned} \bar{m}(u, v) = & \tilde{K}_1(u, v)\bar{m}_1 + \tilde{K}_2(u, v)\bar{m}_2 + \\ & + \beta w(u, \tilde{b}_{2l}) + u \sum_{j=l}^{g-1} \frac{\tilde{w}_{2i+1}^{2i+2} - \tilde{w}_{2i+1}^{2i}}{\tilde{a}_{2i+1}} + u \left[\frac{\tilde{w}_{2g+1}^{2g} - w(\tilde{a}_{2g+1}, \alpha^{-1}v)}{\tilde{a}_{2g+1}} \right], \end{aligned} \quad (19)$$

Для данной модели ошибка оценивания описывается зависимостью:

$$d(u, v) = uv - \left(u + \tilde{K}_2(u, v) \right) [\beta \tilde{b}_{2l} + u \tilde{C}] - \tilde{K}_1(u, v) \left[a_1 - \frac{va_1}{b_0} + vB \right], \quad (20)$$

где

$$\tilde{K}_1(u, v) = \frac{v - \tilde{b}_{2l} - u\tilde{C}}{1 - B\tilde{B}}, \quad \tilde{K}_2(u, v) = -\tilde{K}_1(u, v)B, \quad \tilde{C}(u, v) = \sum_{j=l}^{g-1} \frac{\tilde{b}_{2j+2} - \tilde{b}_{2j}}{\tilde{a}_{2j+1}},$$

процессы $w(\tau)$ и $\tilde{w}(\tau)$, $\tau \in [0, 1]$ и случайные функции $\bar{m}_1$ и $\bar{m}_2$ определяются равенствами (1) – (2).

Доказательство теоремы 2 проводится аналогично доказательству теоремы 1.

Таким образом, в теоремах 1, 2 доказано, что если множество γ имеет вид участков двух монотонно неубывающих ступенчатых кривых γ_1 и γ_2 , то оценки $\bar{m}_\gamma(u, v)$ и $d_\gamma(u, v)$ зависят от наблюдений поля только в вершинах этих кривых и, следовательно, восстановление можно выполнить по наблюдениям в конечном числе точек.

Выводы. В статье разработаны модели анализа экономических показателей деятельности предприятия в случае, когда подмножество анализа в плоскости параметров показателей имеет вид ступенчатых неубывающих кривых. Данные модели позволяют осуществлять многовариантный анализ экономических показателей деятельности в случае, когда последние адекватно описываются с применением модели винеровского поля и могут быть использованы для наполнения базы знаний СППР в аудите.

РЕЗЮМЕ

У статті розглядається проблема розробки моделей поліваріантного аналізу діяльності підприємства. Для випадку, коли множина перевірених показників адекватно описується із застосуванням моделі вінерівського поля, виконано формалізацію залежностей для відновлення (під відновленням розуміється побудова найкращою в середньоквадратичному значенні оцінки) показників економічної діяльності за спостереженнями на множині вибіркової перевірки, що у площині параметрів показників, які перевіряються, має вигляд неспадних східчастих кривих.

Ключові слова: аудит, база знань, вінерівське поле, система підтримки прийняття рішень, моделі аналізу.

SUMMARY

The paper addresses the problem of modeling multivariate analysis of the enterprise. For the case when the set of verifiable indicators are adequately described using the model of Wiener field, formalization of dependency is made to restore (under restoration construction is understood best in the mean-square estimation) the economic performance of the observations on a set of random checks, which in the parameter plane verifiable indicators takes the form of non-decreasing step curves.

Keywords: audit, knowledge base, Wiener field, a decision support system, the model analysis.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Титоренко Г. А. Автоматизированные информационные технологии в экономике / Г. А. Титоренко. – М.: Юнити, 2006. – 400 с.
2. Івахненко С. В. Комп'ютерний аудит. Контрольні методики і технології / С. В. Івахненко. – К.: Знання, 2005. – 286 с.
3. Кулаковська Л. П. Організація і методика аудиту / Л. П. Кулаковська, Ю. В. Піча. – К.: Каравела, 2004. – 568 с.
4. Елисеева И. И. Статистические методы в аудите / И. И. Елисеева, А. А. Терехов. – М. Фин. и стат., 1998. – 176 с.
5. Елисеева И. И. Моделі і методи прийняття рішень в аналізі та аудиті / И. И. Елисеева, А. А. Терехов. – Львів: Магнолія, 2010. – 262 с.
6. Гаркуша С. А. Економічна суть та класифікація методів і прийомів фінансового аналізу при проведенні аудиту / С. А. Гаркуша // Облік і фінанси АПК. – 2009. – № 1. – С. 133-137.
7. Нескородева Т. В. Інформаційна технологія СППР «Аудит» / Т. В. Нескородева // Вісник Донецького національного університету. Сер. А. Природн. науки. – 2010. – Вип. 1. – С. 252 - 258.
8. Криводубский О. А. Математическое обеспечение для интеллектуальной системы принятия решений в аудите / О. А. Криводубский, Т. В. Нескородева // Штучний інтелект. – 2007. – № 1. – С. 159-164.
9. Нескородева Т. В. Восстановление винеровского поля на плоскости по реализациям на участках двух монотонно неубывающих кривых / Т. В. Нескородева // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Сер.: Математика, прикладна математика і механіка. – 2010. – № 922. – С. 32-42.

Поступила в редакцію 22.02.2011 г.

АЛГОРИТМ РАСПОЗНАВАНИЯ ГРАФОВ ТРЕМЯ АГЕНТАМИ

А. В. Стёпкин

Славянский государственный педагогический университет, г. Славянск

В работе рассматривается задача распознавания неизвестного конечного графа коллективом агентов. Два агента-исследователя одновременно передвигаются по графу, считывают и изменяют метки элементов графа, передают необходимую информацию агенту-экспериментатору, который строит представление исследуемого графа. Предложен алгоритм кубической (от числа вершин графа) временной и квадратической емкостной сложности, который распознает любой конечный неориентированный граф. Для распознавания графа каждому агенту требуется 2 различные краски (всего 3 краски). Метод основан на методе обхода графа в глубину.

Ключевые слова: распознавание графа, обход графа, агенты.

Введение. Важной и актуальной проблемой компьютерной науки является проблема взаимодействия управляющей и управляемой систем [1]. Ранее подобное взаимодействие было рассмотрено в [2], в предположении, что оно представлено передвижением одного агента-исследователя (АИ) по неизвестному графу и обменом данными с агентом-экспериментатором (АЭ), который и производил восстановление графа по данным, полученным от АИ.

Целенаправленное перемещение агента в операционной среде (ОС) невозможно, пока не будет сформирована достаточно полная её модель. В вопросе моделирования ОС определен ряд подходов, одним из которых является топологический [3], при котором агенту доступна информация о связях между различными областями среды и недоступна метрическая и алгоритмическая информация о среде. Зачастую подобная ситуация возникает в роботике [4]. Топологическая модель представляет собой граф, оснащенный дополнительной информацией на ребрах, в вершинах и инциденторах.

Данная работа посвящена решению задачи, в предположении, что взаимодействие управляющей и управляемой систем представляется процессом перемещения двух АИ по неизвестной среде, заданной конечным графом [5]. А суть взаимодействия заключается в обмене данными АИ с АЭ, на основе которого возможно восстановление графа.

Основные определения и обозначения. Требуется разработать такой алгоритм функционирования АИ и АЭ, что АИ, будучи помещены в произвольные, но не совпадающие вершины произвольного неизвестного агента-исследователя и агенту-экспериментатору графа G , все элементы которого окрашены цветом w , через конечное число шагов обойдут его, передавая АЭ информацию. АЭ, в свою очередь, используя эту информацию, через конечное число шагов восстановит граф H , изоморфный G , то есть распознает G .

В работе рассматриваются конечные, неориентированные графы без петель и кратных ребер. Все неопределяемые понятия общеизвестны, с ними можно ознакомиться, например, в [6-8]. Пусть $G = (V, E)$ – граф, у которого V – множество вершин, E – множество ребер (то есть множество двухэлементных подмножеств (u, v) , где $u, v \in V$). Тройку $((u, v), v)$ будем называть инцидентором («точкой прикосновения») ребра (u, v) и вершины v . Множество таких троек обозначим I . Множество $L = V \cup E \cup I$ назовем множеством элементов графа G . Функцией раскраски графа G назовем отображение $\mu: L \rightarrow \{w, r, y, b\}$, где w интерпретируется как белый цвет (краска), r – красный, y – желтый, b – черный. Пару (G, μ) называют раскрашенным графом. Последовательность $u_1, u_2, \dots, u_k$ попарно смежных вершин называют путем в графе G , а k – длиной пути. При условии $u_1 = u_k$ путь называют циклом. Окрестностью $O(v)$ вершины v будем называть множество элементов графа, состоящее из вершины v , всех вершин u смежных с v , всех ребер (v, u) и всех инциденторов $((v, u), v), ((v, u), u)$. Число вершин V и ребер E обозначим через n и m соответственно. Ясно что $m \leq n(n-1)/2$. Изоморфизмом между графами G и H назовем такую биекцию $\phi: V_G \rightarrow V_H$, что $(v, u) \in E_G$ тогда и только тогда, когда $(\phi(v), \phi(u)) \in E_H$. Таким образом, изоморфные графы равны с точностью до обозначения вершин и раскраски их элементов.

Мобильные агенты A и B передвигаются по графу из вершины v в вершину u по ребру (v, u) , могут изменять окраску вершин v, u , ребра (v, u) , инциденторов $((v, u), v), ((v, u), u)$. Находясь в вер-

шине v , агенты воспринимают метки всех элементов окрестности $O(v)$ и на их основании определяют по какому ребру (v, u) они будут перемещаться и как будут перекрашивать элементы $v, u, (v, u), ((v, u), v), ((v, u), u)$. АЭ передает, принимает и идентифицирует сообщения АИ, обладает конечной, неограниченно растущей внутренней памятью, в которой фиксируется результат функционирования АИ на каждом шаге, и, кроме того, постепенно выстраивается представление графа G (изначально неизвестного агентам) списками ребер и вершин.

Отметим, что работа алгоритма осуществляется следующим образом: АИ помещаются в различные вершины графа G , эти вершины сразу окрашиваются в красный и желтый цвета для агентов A и B соответственно. АИ передвигаются одновременно, пошагово передавая АЭ информацию, АЭ в свою очередь обрабатывает полученные от них данные.

Стратегия решения задачи. Рассматриваемый алгоритм основан на стратегии поиска в глубину. Эта стратегия такова: агенты идут «в глубину», пока это возможно, возвращаются назад, ищут другой путь с еще не посещенными вершинами и не пройденными ребрами. В случае обнаружения смежной вершины, окрашенной в «чужой» цвет, агент метит все перешейки из текущей вершины в чужую область и сообщает второму АИ, через агента-экспериментатора, о необходимости распознавания помеченных перешейков. Пока второй АИ распознает перешейки, первый АИ не может метить новые перешейки. В случае отсутствия других возможных вариантов перемещения, кроме как пометить новый перешеек, первый АИ останавливается до того момента, пока второй АИ не распознает все помеченные перешейки.

Предлагаемая стратегия обладает рядом особенностей: 1) Граф G агентам не известен. 2) При обходе графа G , агенты создают неявную нумерацию пройденных вершин: при первом посещении вершины она окрашивается агентом A в красный цвет (в желтый цвет в случае агента B) и ей фактически ставится в соответствие номер, равный значению переменной $Cч_A$ для агента A ($Cч_B$ для агента B). Отметим, что $Cч_A$ и $Cч_B$ принимают соответственно нечетные и четные значения. На основе нумерации и происходит восстановление графа путем построения графа H изоморфного G . В процессе обхода агенты строят неявные деревья поиска в глубину. Относительно этих деревьев все ребра разделяются на древесные (окрашиваются при первом прохождении по ним красным либо желтым цветом), обратные (не принадлежат дереву и окрашиваются при первом прохождении в черный цвет) и ребра перешейки (соединяют деревья, построенные разными агентами). Древесные ребра проходятся как минимум 2 раза и при последнем проходе окрашиваются агентами в черный цвет. Обратные ребра проходятся один раз. А вот ребра перешейки проходятся каждым агентом по два раза: первый прошедший по нему агент метит перешеек, окрашивая его в красный цвет в случае агента A (в желтый цвет в случае агента B), второй прошедший по нему агент распознает перешеек и красит его в черный цвет.

Красные (желтые) вершины графа G , на каждом шаге алгоритма, образуют красный (желтый) путь. При проходе в новую вершину красный (желтый) путь удлиняется, при проходе назад (в случае если это не возврат для распознавания перешейков) – укорачивается, при распознавании обратного ребра и перешейков – не изменяется. Вершина, у которой все инцидентные ребра распознаны, окрашивается в черный цвет. Алгоритм заканчивает работу, когда красный и желтый пути становятся пустыми, а все вершины черными.

Обход графа. В работе АИ можно выделить 5 режимов:

1) *Обычный режим.* АИ движется вперед по белым вершинам, окрашивая вершины, соединяющие их ребра и дальние инциденторы в «свой» цвет. Если нет возможных путей перемещения, то АИ возвращается назад, окрашивая пройденные вершины, ребра и ближние инциденторы в черный цвет. Вернувшись в начальную вершину, АИ завершает работу. На каждом шаге АИ обменивается данными с АЭ.

2) *Распознавание обратных ребер.* Если при движении вперед было обнаружено обратное ребро, то агент прекращает работу в обычном режиме. АИ переходит по обратному ребру, окрашивая его в черный цвет, и по своему пути возвращается в вершину, в которой сменил режим работы. Достигнув этой вершины, агент переключается в обычный режим работы. На каждом шаге АИ обменивается данными с АЭ.

3) *Пометка перешейков.* Если в процессе обхода графа был обнаружен перешеек, то при условии, что все ранее помеченные данным АИ перешейки были распознаны, агент переключается в режим пометки перешейков. В этом режиме АИ переходит по перешейку в чужую область, окрашивая ребро и дальний инцидентор в «свой» цвет. На следующем шаге возвращается по этому перешейку, ничего не окрашивая, и ищет другие перешейки из этой вершины. Пометив все перешейки, АИ сообщает об этом АЭ, который в свою очередь, дает команду второму АИ о необходимости распознавания помеченных перешейков. По завершению режима пометки перешейков АЭ содержит информацию о количестве помеченных перешейков.

4) *Распознавание перешейков.* Получив от АЭ команду о необходимости распознавания перешейков, АИ переключается в режим распознавания перешейков. Если в этот момент агент работает в режиме распознавания обратного ребра, то АИ переключится в режим распознавания перешейков, лишь по за-

вершению распознавания обратного ребра. В этом режиме АИ возвращается назад по своему пути до обнаружения ближайшей вершины, инцидентной помеченному перешейку. Под помеченным перешейком понимается ребро, у которого ближний инцидентор, ребро и дальняя вершина этого ребра окрашены в «чужой» цвет. Далее возможны два случая: *Помечено один перешеек*. АИ переходит по нему в чужую область, окрашивая перешеек в «свой» цвет, а дальний инцидентор в черный. На следующем шаге возвращается по этому перешейку в свою область, окрашивая дальний инцидентор и перешеек в черный цвет. Далее движется вперед по своему пути, пока не вернется в вершину, в которой было произведено переключение в режим распознавания перешейков. *Помечено не менее двух перешейков*. АИ переходит по первому найденному помеченному перешейку в чужую область, окрашивая его в «свой» цвет, а дальний инцидентор в черный. На следующем шаге АИ возвращается по этому перешейку в свою область, окрашивая его в черный цвет, а оба инцидентора в красный. Далее АИ движется назад по своему пути, пока не будет найден следующий помеченный перешеек. Далее возможно два варианта.

4.1. *Следующий помеченный перешеек не последний*. АИ переходит по найденному перешейку, окрашивая его в «свой» цвет, а дальний инцидентор в черный. На следующем шаге АИ возвращается по этому перешейку в свою область, окрашивая его и оба инцидентора в черный цвет. И снова возвращается назад по своему пути до следующего помеченного перешейка.

4.2. *Следующий помеченный перешеек последний*. АИ переходит по найденному перешейку, окрашивая его в «свой» цвет, а дальний инцидентор в черный. На следующем шаге АИ возвращается по этому перешейку в свою область, окрашивая его в черный цвет, а оба инцидентора в красный.

АИ переходит по последнему перешейку в чужую область, окрашивая инциденторы в черный цвет. На следующем шаге АИ переходит по первому распознанному перешейку в свою область, окрашивая инциденторы в черный цвет. Далее АИ возвращается в вершину, в которой было произведено переключение в режим распознавания перешейков.

5) *Одновременное попадание двух АИ в одну белую вершину*. При одновременном попадании двух АИ в одну белую вершину, каждый АИ окрашивает вершину наполовину, и она становится красно-желтой. Агент *В* на следующем шаге отступает назад по своему пути и переходит в режим пометки перешейков (при этом ребро, по которому он вернулся уже посчитано как первый перешеек, а длина желтого пути уменьшена на одну вершину). Агент *А* видит разноцветную вершину как свою, но при распознавании окрашивает в черный цвет обе половинки.

Алгоритмы обхода и восстановления. Опишем подробно алгоритмы, реализующие описанную выше стратегию. Процесс распознавания состоит из двух принципиально разных типов алгоритмов: «Обход» и «Восстановление». Первый тип алгоритма описывает обход неизвестного графа *G* агентами-исследователями, с целью проведения серии элементарных экспериментов и передачи информации АЭ. Второй тип алгоритма представляет собой анализ результатов элементарных экспериментов и их объединение, в результате которого будет построен граф *H*, изоморфный распознаваемому графу *G*.

Рассмотрим непосредственно сами алгоритмы.

Алгоритм работы агента *А*:

Вход: граф *G* неизвестный АИ и АЭ, все элементы графа *G* окрашены краской *w*, агент *А* помещен в произвольную вершину *v*.

Выход: все элементы графа *G*, которые попадут в область работы агента *А*, окрашены краской *b*, агент *А* находится в исходной вершине *v*; пошагово выданы команды АЭ.

Данные: *v* - рабочая вершина графа *G*, в которой находится агент.

Алгоритм:

1. Агент *А* красит ($\mu(v) := r$);
2. Запрос *AN*;
3. if *AN* $\neq 1$ then do
4. Запрос *BN*;
5. if *BN* = 0 then МЕТИМ_ПЕР_А(*v*);
6. else ВЫБОР_ХОДА_А(*v*);
7. end do;
8. else РАСП_ПЕР_А(*v*);

Все, процедуры, которые не описаны ниже, представлены в [9].

РАСП_ПЕР_А(*v*):

1. $Z := K$;
2. if в $O(v)$ нет ребра, у которого ($\mu(v, u) = y$) then do
3. Агент *А* выполняет ОТСТУП_А(*v*);
4. go to 2 данной процедуры;
5. end do;
6. else do

7. if $((K = Z) \text{ or } (K = 1)) \text{ and } (Z \neq 1)$ then агент A виконує $PACP_ABB(v)$;
8. else агент A виконує процедуру $PACP_ABbb(v)$;
9. Агент A запитує у АЗ значення змінної K ;
10. if $K \neq 0$ then go to 2 данної процедури;
11. else Агент A виконує процедуру $OBH_A(v)$;
12. if $Z \neq 1$ then do
13. if в $O(v)$ є ребро, у якого $(\mu((v,u),v)=r) \text{ and } (\mu(v,u)=b) \text{ and } (\mu((v,u),u)=r)$ then do
14. Агент A виконує процедуру $ВПЕРЕД_AR_N(v)$;
15. go to 13 данної процедури;
16. end do;
17. else if в $O(v)$ є ребро, у якого $(\mu(v,u)=r) \text{ and } (\mu(u)=r) \text{ and } (\mu((v,u),u)=r)$ then do
18. Агент A виконує процедуру $ВПЕРЕД_AR(v)$;
19. go to 17 данної процедури;
20. end do;
21. else go to 2 алгоритма обходу;
22. end do;
23. else go to 17 данної процедури;
24. end do;

При виконанні процедури $HAZAD_A(v)$, агент A вибирає з околиць $O(v)$ ребро, для якого виконується умова $((\mu(v,u)=r) \text{ and } (\mu((v,u),v)=r)) \text{ and } (\mu(v)=r)$, і переходить по ньому в вершину u . При цьому, виробляє фарбування $\mu(v):=b$, $\mu(v,u):=b$, $\mu((v,u),v):=b$, виконує присвоєння $v:=u$ і записує в список M повідомлення: $HAZAD_A$;

$PACP_A(v)$:

1. Агент A вибирає з околиць $O(v)$ ребро (v,u) , у якого $((\mu(v)=\mu(u)=r) \text{ and } (\mu(v,u)=w))$ і переходить по ньому в вершину u ;
2. Агент A фарбує $\mu(v,u)=b$;
3. Агент A записує в список M повідомлення: $ОБРАТНОЕ_РЕБРО_A$;
4. while в $O(u)$ існує ребро (u,l) у якого $(\mu(u,l)=r) \text{ and } (\mu((u,l),l)=r) \text{ and } (\mu(l)=r)$ do
5. Агент A переходить по ребру (u,l) в вершину l ;
6. $u:=l$;
7. Агент A записує в список M повідомлення: $ОТСТУПИЛ_A$;
8. end do;
9. Агент A записує в список M повідомлення: $РЕБРО_РАСПОЗНАНО_A$;

Виконуючи процедуру $PACP_ABbb(v)$, агент A вибирає з околиць $O(v)$ ребро (v,u) , для якого виконується умова $\mu(v,u)=u$ і переходить по ньому в вершину u , виробляючи фарбування $\mu(v,u):=r$, $\mu((v,u),u):=b$. Виконує присвоєння $v:=u$ і записує в список M повідомлення: $ВПЕРЕД_ABB$. Після чого агент A вибирає з околиць $O(v)$ ребро, для якого виконується умова $((\mu(v,u)=r) \text{ and } (\mu((v,u),v)=b))$, і переходить по ньому в вершину u , фарбуючи $\mu((v,u),v):=r$, $\mu(v,u):=b$, $\mu((v,u),u):=r$, виконує присвоєння $v:=u$ і записує в список M повідомлення: $HAZAD_ABB$.

Процедура $PACP_ABbb(v)$ аналогічна процедурі $PACP_ABB(v)$, з відмінністю лише в тому, що виконуючи повернення по доріжці в свою область, агент A фарбує ребро і дальній інцидентор слідуючим образом $\mu(v,u):=b$, $\mu((v,u),u):=b$.

При виконанні процедури $ВПЕРЕД_AR_N(v)$, агент A вибирає з околиць $O(v)$ ребро, задовільняюче умові $(\mu((v,u),v)=r) \text{ and } (\mu(v,u)=b) \text{ and } (\mu((v,u),u)=r)$, переходить по ньому в вершину u , виробляючи фарбування $\mu((v,u),v):=b$, $\mu((v,u),u):=b$. Після чого виконує присвоєння $v:=u$ і записує в список M повідомлення: $ВПЕРЕД_AR_N$.

Виконуючи процедуру $СТОП_A(v)$, агент A фарбує $\mu(v):=b$ і завершує роботу.

Алгоритм роботи агента B :

Вход: граф G невідомий АІ і АЗ, всі елементи графа G фарбовані кольором w , агент B поміщений в довільну вершину s .

Выход: все элементы графа G , которые попадут в область работы агента B , окрашены краской b , агент B находится в исходной вершине s ; пошагово выданы команды АЭ.

Данные: s - рабочая вершина графа G , в которой находится агент.

Алгоритм:

1. Агент B красит $(\mu(s) := y)$;
2. Запрос BN ;
3. if $BN \neq 1$ then do
4. Запрос AN ;
5. if $\mu(s) = ry$ then do
6. Агент B выполняет процедуру $ВОЗВРАТ_B(s)$;
7. Агент B выполняет процедуру $МЕТИМ_ПЕР_B(s)$;
8. end do;
9. else if $AN = 0$ then $МЕТИМ_ПЕР_B(s)$;
10. else $ВЫБОР_ХОДА_B(s)$;
11. end do;
12. else $РАСП_ПЕР_B(s)$;

Все процедуры агента B , которые не рассмотрены ниже, аналогичны процедурам агента A .

Выполняя процедуру $МЕТИМ_ПЕР_B(s)$, агент B проверяет наличие в окрестности $O(s)$ ребра (s, z) , для которого выполняется условие $(\mu(s, z) = w) \text{ and } ((\mu(z) = r) \text{ or } (\mu(z) = ry))$ (1).

Если такое ребро обнаружено и в вершине z находится агент A , то агент B выполняет процедуру $СТОИТ_B(z)$ и возвращается в строку 7 АО. Если же в вершине z нет агента A , то агент B выполняет процедуру $МЕТИМ_BA(z)$ и возвращается в начало данной процедуры.

Если в окрестности $O(s)$ не обнаружено ребра, удовлетворяющего условию (1), то агент B запрашивает значение переменной L . При этом: если $L = 0$, то агент B выполняет процедуру $ВЫБОР_ХОДА_B(z)$, иначе агент B выполняет процедуру $ФИКС_B(z)$ и возвращается в строку 2 АО.

ВЫБОР_ХОДА_B(s):

1. if в $O(s)$ обнаружено ребро, у которого $(\mu(s, z) = w) \text{ and } (\mu(z) = \mu(s) = y)$ then do
2. Агент B выполняет процедуру $РАСП_B(s)$;
3. go to 2 алгоритма обхода;
4. end do;
5. else if в $O(s)$ обнаружено ребро, у которого $(\mu(s, z) = w) \text{ and } (\mu(z) = w)$ then do
6. Агент B выполняет процедуру $ВПЕРЕД_B(s)$;
7. go to 2 алгоритма обхода;
8. end do;
9. else if в $O(s)$ есть ребро, у которого $((\mu(s, z) = w) \text{ and } ((\mu(z) = r) \text{ or } (\mu(z) = ry)))$ then do
10. Агент B выполняет процедуру $СТОИТ_B(s)$;
11. go to 2 алгоритма обхода;
12. end do;
13. else if в $O(s)$ есть ребро, у которого $(\mu(s, z) = r)$ then do
14. Агент B выполняет процедуру $СТОИТ_B(s)$;
15. go to 2 алгоритма обхода;
16. end do;
17. else if в $O(s)$ есть ребро, у которого $((\mu(s, z) = y) \text{ and } ((\mu(z) = r) \text{ or } (\mu(z) = ry)))$ then do
18. Агент B выполняет процедуру $СТОИТ_B(s)$;
19. go to 4 алгоритма обхода;
20. end do;
21. else if в $O(s)$ есть ребро, у которого $(\mu(s, z) = y) \text{ and } (\mu(s) = y) \text{ and } (\mu((s, z), s) = y)$ then do
22. Агент B выполняет процедуру $НАЗАД_B(s)$;
23. go to 2 алгоритма обхода;
24. end do;
25. else агент B выполняет процедуру $СТОП_B$;

Выполняя процедуру $МЕТИМ_BA(s)$, агент B выбирает из окрестности $O(s)$ произвольное ребро (s, z) , для которого выполняется условие $((\mu(s, z) = w) \text{ and } ((\mu(z) = r) \text{ or } (\mu(z) = ry)))$, переходит по нему в вершину z , окрашивая $\mu(s, z) := y$, $\mu((s, z), z) := y$, выполняет присвоение $s := z$ и записывает в список N сообщение: $ВПЕРЕД_BA$. Далее агент B выбирает из окрестности $O(s)$ ребро (s, z) , удовлетворяющее условию $((\mu(s, z) = y) \text{ and } ((\mu(s) = r) \text{ or } (\mu(s) = ry)))$, переходит по нему в вершину z , выполняет присвоение $s := z$ и записывает в список N сообщение: $НАЗАД_BA$.

При выполнении процедуры $ВОЗВРАТ_B(s)$ агент B выбирает из окрестности $O(s)$ ребро, для которого выполняется условие $(\mu(s, z) = y) \text{ and } (\mu((s, z), s) = y)$, переходит по нему в вершину z , выполняет присвоение $s := z$ и записывает в список N сообщение: $ВОЗВРАТ_B$.

Алгоритм «Восстановление» и процедуры, которые не рассмотрены ниже, изложены в [9] с поправкой, что при использовании цикла с предусловием, условие имеет вид: $(M \neq \emptyset) \text{ or } (N \neq \emptyset)$.

$ОБР_СП_A()$:

1. if $Mes = "ВПЕРЕД_A"$ then $ВПЕРЕД_A()$;
2. if $Mes = "ВПЕРЕД_AB"$ then $ВПЕРЕД_AB()$;
3. if $Mes = "ВПЕРЕД_ABB"$ then $ВПЕРЕД_ABB()$;
4. if $Mes = "НАЗАД_A"$ then $НАЗАД_A()$;
5. if $Mes = "НАЗАД_AB"$ then $НАЗАД_AB()$;
6. if $Mes = "НАЗАД_ABB"$ then $НАЗАД_ABB()$;
7. if $Mes = "ФИКС_A"$ then $ФИКС_A()$;
8. if $Mes = "ОБН_A"$ then $ОБН_A()$;
9. if $Mes = "ОТСТУПИЛ_A"$ then $ОТСТУПИЛ_A()$;
10. if $Mes = "РЕБРО_РАСПОЗНАНО_A"$ then $РЕБРО_РАСПОЗНАНО_A()$;
11. if $Mes = "ОТСТУП_A"$ then $ОТСТУП_A()$;

$ОТСТУП_A()$: $i := i + 1$;

$ВПЕРЕД_ABB()$: $E_H := E_H \cup \{N_B, r(t - i)\}$;

$ОТСТУПИЛ_A()$: $i := i + 1$;

$РЕБРО_РАСПОЗНАНО_A()$: $E_H := E_H \cup \{r(t), r(t - i)\}$; $i := 0$;

Процедуры работы со списком команд от агента B , которые не рассмотрены ниже, аналогичны процедурам работы со списком команд от агента A .

$ОБР_СП_B()$:

1. if $Mes = "ВПЕРЕД_B"$ then $ВПЕРЕД_B()$;
2. if $Mes = "ВПЕРЕД_BA"$ then $ВПЕРЕД_BA()$;
3. if $Mes = "ВПЕРЕД_BAA"$ then $ВПЕРЕД_BAA()$;
4. if $Mes = "НАЗАД_B"$ then $НАЗАД_B()$;
5. if $Mes = "НАЗАД_BA"$ then $НАЗАД_BA()$;
6. if $Mes = "НАЗАД_BAA"$ then $НАЗАД_BAA()$;
7. if $Mes = "ФИКС_B"$ then $ФИКС_B()$;
8. if $Mes = "ОБН_B"$ then $ОБН_B()$;
9. if $Mes = "ОТСТУПИЛ_B"$ then $ОТСТУПИЛ_B()$;
10. if $Mes = "РЕБРО_РАСПОЗНАНО_B"$ then $РЕБРО_РАСПОЗНАНО_B()$;
11. if $Mes = "ОТСТУП_B"$ then $ОТСТУП_B()$;
12. if $Mes = "ВОЗВРАТ_B"$ then $ВОЗВРАТ_B()$.

$ВОЗВРАТ_B()$: $L := 1$; $Cч_B := Cч_B - 2$;

Свойства алгоритма распознавания. В начале алгоритма, при $n \geq 3$, как минимум, по одному разу выполняются процедуры: $ВПЕРЕД_A(v)$, $ВПЕРЕД_A()$ и $ВПЕРЕД_B(s)$, $ВПЕРЕД_B()$. При выполнении процедур $ВПЕРЕД_A(v)$ и $ВПЕРЕД_B(s)$ АИ посещают новую вершину графа G . Процедурами агента АЭ $ВПЕРЕД_A()$ и $ВПЕРЕД_B()$ создается новая вершина графа H . При одновременном попадании двух АИ в одну белую вершину процедурами $ВПЕРЕД_A()$ и $ВПЕРЕД_B()$ будет создано две новые вершины графа H . Одна из вершин (дублирующая вершину созданную агентом A) будет удалена командой $ВОЗВРАТ_B()$. Таким образом, процесс выполнения описанного алгоритма индуцирует отображение $\varphi: V_G \rightarrow V_H$ вершин графа G в вершины графа H . Причем $\varphi(v) = t$ (когда вершина v окрашена в красный цвет и $t = Cч_A$) и $\varphi(s) = p$ (когда вершина s окрашена в желтый цвет и $p = Cч_B$). Указанное отображение естественным образом устанавливает неявную нумерацию вершин графа G . Более того, отображение φ является биекцией, поскольку в связном графе G все вершины достижимы из начальных вершин. Поэтому все вершины посещаются агентами, то есть окрашиваются в красный и желтый цвета.

Из описания алгоритма следует, что агенты АИ проходят все ребра графа G , поскольку при окончании алгоритма все ребра становятся черными. При выполнении процедуры $ВПЕРЕД_A()$ или $ВПЕРЕД_B()$

АЭ распознает древесное ребро (v, u) и так нумерует вершину u , что ребру (v, u) однозначно соответствует ребро $(\varphi(v), \varphi(u))$ графа H . При выполнении процедур *РЕБРО_РАСПОЗНАНО_A()* или *РЕБРО_РАСПОЗНАНО_B()* агент АЭ распознает обратное ребро (v, u) графа G и ставит ему в однозначное соответствие ребро $(\varphi(v), \varphi(u))$ графа H . При выполнении процедур *ФИКС_A()*, *ВПЕРЕД_ABB()* или *ФИКС_B()*, *ВПЕРЕД_BAA()* АЭ распознает перешеек (v, u) графа G и ставит ему в однозначное соответствие ребро $(\varphi(v), \varphi(u))$ графа H . Следовательно, φ является изоморфизмом графа G на граф H .

Таким образом, выполняя алгоритм распознавания, агенты распознают любой граф G с точностью до изоморфизма.

Подсчитаем временную и емкостную сложность в равномерной шкале [6]. Для этого рассмотрим свойства красного и желтого путей. Из описания алгоритма следует, что на каждом шаге алгоритма красный (желтый) путь – это простой путь, соединяющий начальную вершину v (s – в случае агента B) с номером $\varphi(v) = 1$ ($\varphi(s) = 2$) с вершиной u (z) с номером $\varphi(u) = Cч_A$ ($\varphi(z) = Cч_B$). Следовательно, общая длина красного и желтого пути не превосходит n .

При выполнении процедур *ВПЕРЕД_A(v)*, *ВПЕРЕД_B(s)* и *НАЗАД_A(v)*, *НАЗАД_B(s)* агенты АИ проходят одно ребро. При выполнении процедур *РАСП_A(v)*, *РАСП_B(s)* агенты АИ проходят одно обратное ребро и не более $n - 2$ (изначально одна вершина уже окрашена в «чужой» цвет) ребер красного (желтого) пути. При выполнении процедур *РАСП_A(v)*, *РАСП_B(s)* агенты АИ проходят фактически цикл, состоящий из обратного ребра и некоторого конечного отрезка красного (желтого) пути, соединяющего вершины инцидентные обратному ребру. При выполнении процедур *МЕТИМ_AB(v)*, *МЕТИМ_BA(s)* и *РАСП_ABB(v)*, *РАСП_ABBb(v)*, *РАСП_BAA(s)*, *РАСП_BAAb(s)* оба АИ проходят один и тот же перешеек, сначала в одном направлении, потом в обратном. Выполняя процедуры *ВПЕРЕД_AR(v)*, *ВПЕРЕД_BR(s)* и *ОТСТУП_A(v)*, *ОТСТУП_B(s)* агенты АИ проходят одно красное (желтое) ребро. При выполнении процедур *ВПЕРЕД_AR_N(v)*, *ВПЕРЕД_BR_N(s)* АИ проходят одно черное ребро. При выполнении процедур *ФИКС_A(v)*, *ФИКС_B(s)* и *ОБН_A(v)*, *ОБН_B(s)* агенты АИ не передвигаются, а только делают записи в свой список команд для АЭ, на что так же уходит один ход.

При подсчете временной сложности алгоритма будем считать, что инициализация алгоритма, анализ окрестности $O(v)$ рабочей вершины и выбор одной из возможных процедур занимают некоторое постоянное число единиц времени. Так же будем считать, что выбор ребер, проход по ним АИ и обработка команд АЭ полученных на данном этапе от АИ осуществляется за 1 единицу времени. Тогда временная сложность алгоритма определяется следующими соотношениями:

1. Инициализация выполняется один раз и ее асимптотическая сложность равна $O(1)$;
2. процедуры *ВПЕРЕД_A(v)* и *ВПЕРЕД_B(s)* выполняются не более чем $n - 1$ раз, и общее время их выполнения оценивается как $O(n)$;
3. аналогично общее время выполнения процедур *НАЗАД_A(v)* и *НАЗАД_B(s)*, оценивается как $O(n)$;
4. на выполнение процедур *МЕТИМ_AB(v)* и *МЕТИМ_BA(s)* уходит время, которое оценивается как $2 \times O(n) \times n$, то есть как $O(n^2)$;
5. аналогично выполнение процедур *РАСП_ABB(v)*, *РАСП_ABBb(v)* и *РАСП_BAA(s)*, *РАСП_BAAb(s)* занимает время, оцениваемое как $O(n^2)$;
6. процедуры *ВПЕРЕД_AR(v)* и *ВПЕРЕД_BR(s)* выполняются за время, оцениваемое как $O(n) \times n$, то есть как $O(n^2)$;
7. процедуры *ВПЕРЕД_AR_N(v)* и *ВПЕРЕД_BR_N(s)* выполняются за время, оцениваемое как $O(n)$;
8. аналогично процедуры *ОТСТУП_A(v)* и *ОТСТУП_B(s)* выполняются за время, оцениваемое как $O(n) \times n$, то есть как $O(n^2)$;
9. время, затрачиваемое на процедуры *ФИКС_A(v)* и *ФИКС_B(s)*, оценивается как $O(n)$;
10. время, затрачиваемое на процедуры *ОБН_A(v)* и *ОБН_B(s)*, оценивается как $O(n)$;
11. выполнение процедур *РАСП_A(v)* и *РАСП_B(s)*, оценивается как $O(n) \times m$, то есть как $O(n^3)$;
12. время выполнения процедур *СТОИТ_A(v)* и *СТОИТ_B(s)* в общей сложности для всех четырех возможных случаев, оценивается как $O(n) + O(n^2) = O(n^2)$;

Следовательно, суммарная временная сложность $T(n)$ алгоритма удовлетворяет соотношению:

$$T(n) = O(n^3).$$

Емкостная сложность $S(n)$ алгоритма определяется сложностью списков $V_H, E_H, r(1)...r(t), y(1)...y(p)$, сложность которых соответственно определяется величинами $O(n), O(n^2), O(n), O(n)$. Следовательно, $S(n) = O(n^2)$.

Таким образом, временная сложность алгоритма распознавания равна $O(n^3)$, а емкостная – $O(n^2)$. При этом алгоритм использует 3 краски.

Выводы. В работе предложен новый алгоритм точного распознавания графа среды временной сложности $O(n^3)$, а емкостной – $O(n^2)$. АИ имеют память, ограниченную числом n , и используют по две краски каждый. Этот алгоритм показывает, что при распознавании графа двумя АИ асимптотическая временная и асимптотическая емкостная сложности остаются такими же, как при распознавании графа одним АИ [2]. Временная сложность алгоритма, в лучшем случае, может быть понижена в 2 раза.

На основе данного исследования предполагается создать новые, более эффективные алгоритмы, которые позволят улучшить результаты, полученные с помощью аналогичного алгоритма [9].

РЕЗЮМЕ

В роботі розглядається задача розпізнавання невідомого скінченного графа колективом агентів. Два агента-дослідника одночасно рухаються графом, зчитують та змінюють помітки елементів графа, передають необхідну інформацію агенту-експериментатору, який будує уявлення про досліджуваний граф. Запропоновано алгоритм кубічної (від числа вершин графа) часової та квадратичної ємнісної складності, який розпізнає будь-який скінченний неорієнтований граф. Для розпізнавання графа кожному агенту необхідно 2 різні фарби (усього 3 фарби). Метод базується на методі обходу графа в глибину.

Ключові слова: розпізнавання графа, обхід графа, агенти.

SUMMARY

Problem of exploration finite unknown graph by a collective of agents is considered in this work. Two agents-researchers simultaneously move on graph, they read and change marks of graph elements, transfer the information to the agent-experimenter. It builds explored graph representation. The algorithm cubic (from amount of nodes of the graph) time and quadratic capacity complexities is proposed. It recognizes any finite non-oriented graph. For graph exploration each agent needs two different marks (in total three colors). The method is based on depth-first traversal method.

Keywords: graph exploration, graph traversal, agents.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Капитонова Ю. В. Математическая теория проектирования вычислительных систем / Ю. В. Капитонова, А. А. Летичевский. – М.: Наука, 1988. – 296 с.
- Грунский И. С. Распознавание конечного графа блуждающим по нему агентом / И. С. Грунский, Е. А. Татаринov // Вестник Донецкого университета. Сер. А. Естественные науки. – 2009. – № 1. – С. 492-497.
- Kuipers B. The spatial semantic hierarchy / B. Kuipers. // Artificial Intelligence. – 2000. – Vol. 119, No 1-2. – P. 191-233.
- Dudek G. Computational principles of mobile robotics / G. Dudek, M. Jenkin. – Cambridge Univ. press, Cambridge. 2000. – 280 p.
- Кудрявцев В. Б. Введение в теорию автоматов./ В. Б. Кудрявцев, С. В. Алешин, А. С. Подкозлин. – М.: Наука, 1985. – 320 с.
- Ахо А. Построение и анализ вычислительных алгоритмов./ А. Ахо, Дж. Хопкрофт, Дж. Ульман. – М.: Мир, 1979. – 536 с.
- Кормен Т. Алгоритмы: построение и анализ / Т. Кормен, Ч. Лейзерсон, Р. Ривест. – М.: МЦНМО, 2001. – 960 с.
- Касьянов В. Н. Графы в программировании: обработка, визуализация и применение / В. Н. Касьянов, В. А. Евстигнеев. – СПб.: БХВ-Петербург, 2003. – 1104 с.
- Стёпкин А. В. Распознавание конечного графа коллективом агентов / А. В. Стёпкин // Информатика та комп'ютерні технології-2009: матеріали V міжнар. наук.-тех. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Донецьк, 24-26 лист. 2009 р.). – Донецьк, 2009. – Т. 2 – С. 126-131.

Поступила в редакцию 18.10.2010 г.

ПРАВИЛА ДЛІА АВТОРІВ

1. Для публікації у «Віснику Донецького університету, Сер. А: Природничі науки» приймаються не опубліковані раніше наукові роботи.

2. Рукопис подається в 2-х примірниках (українською, російською або англійською мовами), надрукованих з одного боку аркуша паперу формату А4 (другий примірник підписується авторами). Обсяг рукопису, як правило, не повинен перевищувати 8 сторінок, включаючи малюнки, таблиці, список літератури. Разом із рукописом подається CD-диск з повним текстом статті й окремими додатковими електронними файлами зазначеними нижче (в форматі WORD for WINDOWS 6.0-7.0 Rus / Office 97-2003). Основний текст статті – шрифт Times New Roman Суг, розмір 10 пт., з вирівнюванням по ширині; резюме, список літератури, таблиці, підписуючі підписи – шрифт Times New Roman Суг, розмір 9. Формули, їх компоненти і усі змінні в тексті та окремо в рядках набираються лише за допомогою редактора формул Microsoft Equation 3.0 або MathType 5.0; текст та змінна – курсивом, матриця і вектор – полужирним курсивом; розмір: 11 пт., 9 пт., 8 пт., 18 пт., 12 пт. (звичайний, крупний індекс, дрібний індекс, крупний символ, дрібний символ – відповідно); поля дзеркальні: верхнє – 20 мм, нижнє – 25 мм, зсередини – 30 мм, зовні – 20 мм. Міжрядковий інтервал – одинарний. Абзацний відступ – 1 см.

3. Рукопис починається з індексу УДК у верхньому лівому кутку сторінки. Текст рукопису повинен відповідати структурній схемі: **назва** – жирний, посередині (прописними літерами без перенесення слів); **ініціали та прізвище авторів**, курсив, по лівому краю (для тих, хто не є співробітником університету, наводиться повна назва організації, яку представляє автор); **резюме** обсягом до 100 слів, має коротко відображати предмет статті, застосовані методи досліджень та основні результати, отримані авторами, та закінчуватися **ключовими словами**; **вступ** (постановка проблеми у загальному вигляді та зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями, аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми і на які спирається автор, виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття, формулювання цілей статті); **основний розділ** (можливі підрозділи, де викладаються основні матеріали дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів); **висновки** з даного дослідження (стисло і чітко підсумовуються основні результати, отримані авторами і перспективи подальших розвідок у даному напрямку). Прізвища та ініціали авторів, назва статті, текст резюме і ключові слова українською, російською і англійською мовами додається до рукопису на окремому аркуші та у вигляді окремого файлу. Для авторів – не громадян України надання україномовного перекладу резюме необов'язкове. Сторінки рукопису повинні бути послідовно пронумеровані. Всі значення фізичних величин виражаються в системі СІ. Для текстового матеріалу використовується теперішній час (за виключенням звернення до попередніх статей).

4. Рисунки і таблиці оформляються відповідно ДСТУ 3008-95 та розташовуються по тексту строго в межах друкованого поля книжкової орієнтації сторінок. Уся текстова інформація на рисунках повинна бути чіткою та розбірливою і не мати зайвих деталей (наприклад на графіках не допускаються „вторинні” відмітки на координатних осях та ін.). Необхідно слідкувати за тим, щоб після можливого зменшення до розміру 80 мм висота літер та цифр на рисунку залишалась не меншою 2 мм. Кожний рисунок має підпис (не поєднаний з малюнком), а таблиця – заголовок (вирівнювання по центру). Всі рисунки і таблиці повинні бути послідовно пронумеровані арабськими цифрами. Бажано додавати ілюстративний матеріал в графічному форматі JPG, TIFF, BMP та ін. (графіки – чорно-білі, 300 dpi; фотографії – у відтінках сірого, 300 dpi) у вигляді окремих файлів з назвами ris1, ris2, ... Формули мають наскрізну нумерацію з правого поля.

5. Перелік літературних джерел (список літератури) подається загальним списком в кінці рукопису в порядку посилань у тексті (а не в алфавітному порядку) на мові оригіналу відповідно вимог викладених у Бюлетені ВАК України (2008, №3, с. 9-13). Посилання на джерело дається в квадратних дужках. Необхідне включення у список якомога більш свіжих першоджерел з досліджуваного питання (не більш, як трьох - чотирьохрічної давності). Не слід обмежуватись цитуванням робіт, які належать тільки одному колективу авторів чи дослідницькій групі. Дуже бажаним є посилання на сучасні закордонні публікації. Статті, що не містять посилань на роботи, які вийшли протягом останнього десятиріччя, як правило, автоматично вважаються такими, що не відповідають редакційним вимогам.

6. Стаття супроводжується листом-заявою від організації, відомостями про авторів (ПІБ, місце роботи, посада, поштова адреса, телефон, E-mail).

7. Рукописи що не відповідають редакційним вимогам, та статті, що не відповідають тематиці журналу, до розгляду не приймаються.

8. Авторам розсилається коректура статті. Ніякі зміни, за виключенням виправлення помилок і відновлення пропущеного при складанні, не допускаються. Виправлену і підписану коректуру необхідно протягом двох днів після одержання повернути до редколегії.

Матеріали надсилаються за адресою: 83001, м. Донецьк-1, вул. Університетська, 24.
Контактні: тел/факс 305-16-51
E-mail: res.pro-rector@donnu.edu.ua

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Донецький національний університет

Вісник Донецького національного університету
Серія А. Природничі науки

Науковий журнал

2011 – № 1

Українською, російською та англійською мовами

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ №14285-3256Р від 20.06.2008 р.

Друкується за рішенням Вченої Ради Донецького національного університету

Редактор *Є. В. Алтухов*

Комп'ютерна верстка *М. В. Фоменко*

Підписано до друку 29.04.2011 р. Формат 60х84/8, Папір офсетний.

Друк RISO. Умовн. друк. арк. 20,25. Тираж 300 прим. Замовл. ____

Видруковано у Центр інформаційних комп'ютерних технологій Донецького національного університету
83001, Донецьк, вул. Університетська, 24

Свідоцтво про держреєстрацію: серія ДК №1854 від 24.06.2004 р.