

УДК 517.5

О СОПРЯЖЕННЫХ ТРИГОНОМЕТРИЧЕСКИХ ПОЛИНОМАХ В L_0

А. Н. Адамов

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, г. Одесса

Изучается соотношение мер в пространстве L_0 тригонометрического полинома и сопряженного к нему. По сравнению со статьей В. В. Арестова 1994 года улучшены оценки константы в неравенстве как сверху, так и снизу, получена ее асимптотика.

Ключевые слова: сопряженный тригонометрический полином, пространство L_0 , оценки констант в неравенствах.

Введение. Пусть T_n – множество тригонометрических полиномов

$$T_n(t) = \sum_{k=-n}^n a_k e^{ikt}$$

порядка n с коэффициентами a_k из поля $\mathbb{C}$ комплексных чисел. Полином

$$\tilde{T}_n(t) = i \left(\sum_{k=1}^n a_k e^{ikt} - \sum_{k=1}^n a_{-k} e^{-ikt} \right)$$

называют сопряженным для T_n . Определим функционал $\|f\|_0$ на отрезке $[0, 2\pi]$ обычным образом

$$\|f\|_0 = \exp \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln |f(t)| dt \right). \quad (1)$$

Возникает вопрос о соотношении мер полиномов $T_n(t)$ и $\tilde{T}_n(t)$. Более точная формулировка требует определить точное значение величины A_n , для которой

$$\|\tilde{T}_n\|_0 \leq A_n \cdot \|T_n\|_0. \quad (2)$$

Заметим, что для сопряженных функций f и $\tilde{f}$ из L^p , $1 \leq p < \infty$, на основании теорем М. Рисса и А. Зигмунда устанавливается связь между их нормами. В случае сопряженных полиномов важно определить еще зависимость от порядка полиномов, то есть от n .

В пространстве C , когда $\|T_n\|_C = \max \{ |T_n(t)| : t \in [0, 2\pi] \}$, неравенство вида (2) получено Л. В. Тайковым. В статье [2] им доказана оценка

$$\|\tilde{T}_n\|_C \leq B_n \cdot \|T_n\|_C, \quad B_n = \frac{2}{n+1} \sum_{k=0}^{[(n-1)/2]} \operatorname{ctg} \frac{2k+1}{2(n+1)}. \quad (3)$$

В пространстве L_0 в работе В. В. Арестова [3] приводится точное значение величины

$$A_n = \|u_n\|_0, \quad \text{где } u_n(t) = 2 \sum_{k=1}^n C_{2n}^{n+k} z^k \sin kt, \quad (4)$$

и дается ее оценка сверху и снизу

$$n^{-1} C_{2n}^{n+1} \leq \|u_n\|_0 \leq 2 C_{2n}^{n+1}. \quad (5)$$

В настоящей работе дополняются исследования В. В. Арестова. Основная задача состоит в более точных оценках сверху и снизу чем в [3] величины $\|u_n\|_0$. Это оказалось возможным в результате достаточно длительных предварительных оценок, содержащихся в леммах 1-4, где рассматривались некоторые преобразования полиномов, сравнения полиномиальных коэффициентов и оценки специальных функций. В результате получено улучшение неравенства (5)

$$\exp\left(-\frac{1,58+1,98\ln n}{\sqrt{n}}\right) \leq \frac{\|u_n\|_0}{C_{2n}^{n+1}} \leq \left(1+\frac{3}{n+2}\right) \exp\left(\frac{0,56}{\sqrt{n}}\left(3+\ln\frac{n}{2}\right)\right), \quad n \geq 50 \quad (6)$$

Отсюда следует $\|u_n\|_0 / C_{2n}^{n+1} \rightarrow 1$ при $n \rightarrow \infty$.

Вспомогательные леммы и факты.

Лемма 1. Пусть

$$W_n(t) = \sum_{k=1}^n a_k \sin kt.$$

Тогда

$$\left(2\sin\frac{t}{2}\right)^2 W_n(t) = (2a_1 - a_2) \sin t - \sum_{k=1}^n (a_k - 2a_{k+1} + a_{k+2}) \sin(k+1)t, \quad a_{n+1} = a_{n+2} = 0 \quad (7)$$

Доказательство. Умножим полином $W_n(t)$ на $(2\sin t/2)$:

$$\begin{aligned} \left(2\sin\frac{t}{2}\right) W_n(t) &= \sum_{k=1}^n a_k \left(2\sin\frac{t}{2} \sin kt\right) = \sum_{k=1}^n a_k \left(\cos\left(k-\frac{1}{2}\right)t - \cos\left(k+\frac{1}{2}\right)t\right) = \\ &= a_1 \cos\frac{t}{2} - a_n \cos\left(n+\frac{1}{2}\right)t - \sum_{k=1}^{n-1} (a_k - a_{k+1}) \cos\left(k+\frac{1}{2}\right)t = a_1 \cos\frac{t}{2} - \sum_{k=1}^n (a_k - a_{k+1}) \cos\left(k+\frac{1}{2}\right)t. \end{aligned}$$

Повторим операцию:

$$\begin{aligned} \left(2\sin\frac{t}{2}\right)^2 W_n(t) &= 2a_1 \sin\frac{t}{2} \cos\frac{t}{2} - \sum_{k=1}^n (a_k - a_{k+1}) \left(2\sin\frac{t}{2} \cos\left(k+\frac{1}{2}\right)t\right) = \\ &= a_1 \sin t - \sum_{k=1}^n (a_k - a_{k+1}) (\sin(k+1)t - \sin kt) = (2a_1 - a_2) \sin t - \sum_{k=1}^n (a_k - 2a_{k+1} + a_{k+2}) \sin(k+1)t. \end{aligned}$$

Лемма доказана.

В дальнейшем часто будут встречаться биномиальные коэффициенты вида C_{2n}^{n+k} , которые будем оценивать через максимальный – C_{2n}^n . При малых k , например 1, 2, 3, 4, это легко сделать непосредственно. Для больших k докажем специальную лемму.

Лемма 2. Пусть n и k натуральные числа, $0 \leq k \leq n/\sqrt{2}$. Тогда справедливо неравенство

$$C_{2n}^{n+k} \leq C_{2n}^n \cdot \exp\left(-\frac{k^2}{n} + \frac{1}{12n}\left(2+9\frac{k^2}{n}+2\frac{k^4}{n^2}\right)\right). \quad (8)$$

Доказательство. Запишем отношения биномиальных коэффициентов через факториалы и оценим их по формуле Стирлинга $\sqrt{2\pi n}(n/e)^n \leq n! \leq \sqrt{2\pi n}(n/e)^n(1+1/(12n))$:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{C_{2n}^{n+k}}{C_{2n}^n}\right) &= \ln\left(\frac{(n!)^2}{(n+k)!(n-k)!}\right) \leq 2\left(\frac{1}{2}\ln 2\pi + \frac{1}{2}\ln n + n\ln n - n\right) + \frac{1}{6n} - \left(\frac{1}{2}\ln 2\pi + \frac{1}{2}\ln(n+k) + \right. \\ &\quad \left. + (n+k)\ln(n+k) - (n+k)\right) - \left(\frac{1}{2}\ln 2\pi + \frac{1}{2}\ln(n-k) + (n-k)\ln(n-k) - (n-k)\right) = \\ &= \ln n - \frac{1}{2}(\ln(n+k) + \ln(n-k)) + 2n\ln n - (n+k)\ln(n+k) - (n-k)\ln(n-k) + \frac{1}{6n} = \\ &= \ln n - \frac{1}{2}\left(\ln n + \ln\left(1+\frac{k}{n}\right) + \ln n + \ln\left(1-\frac{k}{n}\right)\right) + 2n\ln n - \\ &\quad - n\left(1+\frac{k}{n}\right)\left(\ln n + \ln\left(1+\frac{k}{n}\right)\right) - n\left(1-\frac{k}{n}\right)\left(\ln n + \ln\left(1-\frac{k}{n}\right)\right) + \frac{1}{6n} \end{aligned}$$

Обозначим $x = k/n$.

$$\begin{aligned}
 \ln\left(\frac{C_{2n}^{n+k}}{C_{2n}^n}\right) &\leq -\frac{1}{2}\ln(1-x^2) + 2n\ln n - n(1+x)(\ln n + \ln(1+x)) - n(1-x)(\ln n + \ln(1-x)) + \frac{1}{6n} = \\
 &= -\left(n + \frac{1}{2}\right)\ln(1-x^2) - nx(\ln(1+x) - \ln(1-x)) + \frac{1}{6n} = \\
 &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\left(x^2 + \frac{x^4}{2} + \frac{x^6}{3} + \dots + \frac{x^{2k}}{k} + \dots\right) - nx\left(2x + \frac{2x^3}{3} + \dots + \frac{2x^{2k+1}}{2k+1} + \dots\right) + \frac{1}{6n} \leq \\
 &\leq nx^2 + n\frac{x^4}{2} + \frac{x^2}{2} + n\left(\frac{x^6}{3} + \frac{x^8}{3} + \dots + \frac{x^{2k}}{3} + \dots\right) + \frac{1}{6n} + \frac{1}{2}\left(\frac{x^4}{2} + \frac{x^6}{2} + \dots + \frac{x^{2k}}{2} + \dots\right) - 2nx^2 - \frac{2nx^4}{3} = \\
 &= -nx^2 - \frac{nx^4}{6} + \frac{x^2}{2} + \frac{nx^4}{3} \cdot \frac{x^2}{1-x^2} + \frac{x^2}{4} \cdot \frac{x^2}{1-x^2} + \frac{1}{6n}
 \end{aligned}$$

Так как $x^2 = k^2 / n^2 \leq 1/2$, получим

$$\ln\left(\frac{C_{2n}^{n+k}}{C_{2n}^n}\right) \leq -\frac{k^2}{n} - \frac{k^4}{6n^3} + \frac{k^2}{2n^2} + \frac{k^4}{3n^3} \cdot 1 + \frac{k^2}{4n^2} \cdot 1 + \frac{1}{6n} = -\frac{k^2}{n} + \frac{1}{12n}\left(2 + 9\frac{k^2}{n} + 2\frac{k^4}{n^2}\right)$$

Отсюда и следует (8). Лемма доказана.

Следствие. При $k \sim \sqrt{n}$ удобно считать $k^2 / n = c$, и тогда (8) принимает вид

$$C_{2n}^{n+k} \leq C_{2n}^n \cdot e^{-c} \cdot \exp\left(\frac{1}{12n}(2 + 9c + 2c^2)\right) \quad (9)$$

Лемма 3. Если

$$f(\tau) = \int_0^{\pi/2} \ln(2\sin t + 2\sin \tau) dt \quad (10) \quad \text{и} \quad g(\tau) = \int_{\tau}^{\pi/2} \ln(2\sin t - 2\sin \tau) dt, \quad (11)$$

тогда

$$0 \leq f(\tau) \leq \tau(\ln 2 / \tau + 1), \quad 0 \leq \tau < \pi/2 \quad (12), \quad -2\tau \ln 2 \leq g(\tau) \leq 0, \quad 0 \leq \tau < \pi/2 \quad (13)$$

Доказательство. Так как интеграл Эйлера $\int_0^{\pi/2} \ln \sin t dt = -\frac{\pi}{2} \ln 2$, то $\int_0^{\pi/2} \ln(2\sin t) dt = f(0) = g(0) = 0$. Преобразуем интегралы:

$$\begin{aligned}
 f(\tau) &= \int_0^{\pi/2} \ln(2\sin t + 2\sin \tau) dt = \int_0^{\pi/2} \ln\left(4\sin \frac{t+\tau}{2} \cos \frac{t-\tau}{2}\right) dt = \int_0^{\pi/2} \ln\left(2\sin \frac{t+\tau}{2}\right) dt + \\
 &+ \int_0^{\pi/2} \ln\left(2\sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{t-\tau}{2}\right)\right) dt = 2 \int_{\tau/2}^{\pi/4+\tau/2} \ln(2\sin t) dt + 2 \int_{\pi/4+\tau/2}^{\pi/2+\tau/2} \ln(2\sin t) dt = 2 \int_{\tau/2}^{\pi/2+\tau/2} \ln(2\sin t) dt = \\
 &= 2 \left(\int_0^{\pi/2} \ln(2\sin t) dt + \int_{\pi/2}^{\pi/2+\tau/2} \ln(2\sin t) dt - \int_0^{\tau/2} \ln(2\sin t) dt \right) = 2 \left(\int_0^{\tau/2} \ln(2\cos t) dt - \int_0^{\tau/2} \ln(2\sin t) dt \right) = \\
 &= -2 \int_0^{\tau/2} \ln(\operatorname{tg} t) dt \leq -2 \int_0^{\tau/2} \ln t dt = -2 \frac{\tau}{2} \left(\ln\left(\frac{\tau}{2}\right) - 1 \right) = \tau \left(\ln\left(\frac{2}{\tau}\right) + 1 \right)
 \end{aligned}$$

Отсюда следует неравенство (12). Аналогично,

$$\begin{aligned}
 g(\tau) &= \int_{\tau}^{\pi/2} \ln(2\sin t - 2\sin \tau) dt = \int_{\tau}^{\pi/2} \ln\left(4\sin \frac{t-\tau}{2} \cos \frac{t+\tau}{2}\right) dt = \int_{\tau}^{\pi/2} \ln\left(2\sin \frac{t-\tau}{2}\right) dt + \\
 &+ \int_{\tau}^{\pi/2} \ln\left(2\sin\left(\frac{\pi}{2} - \frac{t+\tau}{2}\right)\right) dt = 2 \int_0^{\pi/4-\tau/2} \ln(2\sin t) dt + 2 \int_{\pi/4-\tau/2}^{\pi/2-\tau} \ln(2\sin t) dt = 2 \int_0^{\pi/2-\tau} \ln(2\sin t) dt = \\
 &= 2 \left(\int_0^{\pi/2} \ln(2\sin t) dt - \int_{\pi/2-\tau}^{\pi/2} \ln(2\sin t) dt \right) = -2 \int_0^{\tau/2} \ln(2\cos t) dt \geq -2 \int_0^{\tau/2} \ln 2 dt = -2\tau \ln 2
 \end{aligned}$$

Это и есть неравенство (13). Лемма доказана.

Лемма 4. Для полинома $u_n(t)$ справедливо неравенство:

$$|u_n(t)| \geq n^{-1} C_{2n}^{n+1} |2 \sin t| \quad (14)$$

Доказательство. Повторяя рассуждения В. В. Арестова из доказательств леммы 2 и теоремы 4 статьи [3] получаем, считая $C_{2n-1}^{2n} = 0$:

$$\begin{aligned} |u_n(t)| &= \left| 2 \sum_{k=0}^{2n} C_{2n}^k z^k \sin kt \right| = \left| 2 \cos \frac{t}{2} \right| \left| 2 \sum_{k=0}^{n-1} C_{2n-1}^{n+k} \sin \left(k + \frac{1}{2} \right) t \right| = \\ &= 4 \left| \cos \frac{t}{2} \right| \cdot \left| \sum_{k=0}^{n-1} (C_{2n-1}^{n+k} - C_{2n-1}^{n+k+1}) \sum_{j=0}^k \sin \left(j + \frac{1}{2} \right) t \right| \end{aligned}$$

Так как $\sum_{j=0}^k \sin \left(j + \frac{1}{2} \right) t = \left(\sin^2 \left(k + \frac{1}{2} \right) t \right) / \sin \frac{t}{2} \geq 0$ при $0 \leq t \leq 2\pi$, то

$$\begin{aligned} \left| \sum_{k=0}^{n-1} (C_{2n-1}^{n+k} - C_{2n-1}^{n+k+1}) \sum_{j=0}^k \sin \left(j + \frac{1}{2} \right) t \right| &\geq (C_{2n-1}^{n+k} - C_{2n-1}^{n+k+1}) \sin \frac{t}{2} \geq \frac{C_{2n}^{n+1}}{n} \sin \frac{t}{2}, \text{ и} \\ |u_n(t)| &\geq 4n^{-1} C_{2n}^{n+1} |\cos t / 2| \sin t / 2 = n^{-1} C_{2n}^{n+1} |2 \sin t|. \end{aligned}$$

Лемма доказана.

Основной результат.

Теорема. Пусть T_n тригонометрический полином порядка n , $\tilde{T}_n$ сопряженный к нему. Тогда

$$\|\tilde{T}_n\|_0 \leq K_n \cdot C_{2n}^{n+1} \cdot \|T_n\|_0, \quad (15)$$

и для K_n справедлива оценка

$$\exp \left(-\frac{1,58 + 1,98 \ln n}{\sqrt{n}} \right) \leq K_n \leq \left(1 + \frac{3}{n+2} \right) \exp \left(\frac{0,56}{\sqrt{n}} \left(3 + \ln \frac{n}{2} \right) \right), \quad n \geq 50 \quad (16)$$

Доказательство. Исходя из результата В. В. Арестова (4) надо оценить меру полинома $u_n(t) = 2 \sum_{k=1}^n C_{2n}^{n+k} z^k \sin kt$, которую представим в виде $\|u_n\|_0 = K_n \cdot C_{2n}^{n+1}$. Из (5) следует, что $1/n \leq K_n \leq 2$. Чтобы улучшить эту оценку, применим к полиному u_n лемму 1, таким образом, используя близость к друг другу его соседних коэффициентов. Для удобства будем считать, что $C_{2n}^{2n+1} = C_{2n}^{2n+2} = 0$, и обозначим

$$a_k = C_{2n}^{n+k}, \quad b_k = a_k - a_{k+1} = C_{2n}^{n+k} \frac{2k+1}{n+k+1}, \quad c_k = b_k - b_{k+1} = C_{2n}^{n+k} \frac{-2n+4k^2+8k+2}{(n+k+1)(n+k+2)}$$

Тогда

$$\begin{aligned} u_n(t) (2 \sin t / 2)^2 &= (4a_1 - a_2) 2 \sin t + 2 \sum_{k=1}^n (a_k - 2a_{k+1} + a_{k+2}) \sin(k+1)t = \\ &= - (4C_{2n}^{n+1} - 2C_{2n}^{n+2}) \sin t - 2 \sum_{k=1}^n (C_{2n}^{n+k} - 2C_{2n}^{n+k+1} + C_{2n}^{n+k+2}) \sin(k+1)t = \\ &= 2C_{2n}^{n+1} \left(1 + \frac{3}{n+2} \right) (2 \sin t - S_n), \quad S_n = \frac{2}{C_{2n}^{n+1} \left(1 + \frac{3}{n+2} \right)} \sum_{k=1}^n c_k \sin(k+1)t \end{aligned} \quad (17)$$

Теперь изучим поведение величины S_n на единичной окружности. Очевидно

$\left| \sum_{k=1}^n c_k (z^{n+k+2} - z^{-k}) \right| \leq 2 \sum_{k=1}^n |c_k|$. Исследуем знаки c_k , которые совпадают со знаками выражения $(-2n+4k^2+8k+2)$, последнее положительно при $k \geq k_0 = \left\lceil \sqrt{(n+1)/2} \right\rceil$. Тогда $|c_k| = b_k - b_{k+1}$ при $k \geq k_0$, и $|c_k| = -b_k + b_{k+1}$ при $k < k_0$. Итого имеем

$$\sum_{k=1}^n |c_k| = \sum_{k=1}^{k_0-1} (-c_k) + \sum_{k=k_0}^n c_k = \sum_{k=1}^{k_0-1} (-b_k + b_{k+1}) + \sum_{k=k_0}^n (b_k - b_{k+1}) = b_{k_0} - b_1 + b_{k_0} - b_{n+1} = 2b_{k_0} - b_1.$$

Положим $\varepsilon_n = \frac{4b_{k_0} - 2b_1}{C_{2n}^{n+1} \left(1 + \frac{3}{n+2}\right)}$. Применяя лемму 2, получим при $n \geq 50$ $\ln \left(\frac{C_{2n}^{n+k_0}}{C_{2n}^n} \right) \leq -\frac{1}{2} + \frac{7}{12n}$ и

$$b_{k_0} = \frac{C_{2n}^{n+k_0} (2k_0 + 1)}{n + k_0 + 1} \leq C_{2n}^{n+1} \left(\frac{C_{2n}^{n+k_0}}{C_{2n}^n} \cdot \frac{n+1}{n} \right) \cdot \frac{2 \left[\sqrt{(n+1)/2} \right] + 1}{n + \left[\sqrt{(n+1)/2} \right] + 1} \leq C_{2n}^{n+1} \sqrt{\frac{2}{ne}}.$$

Тогда

$$\varepsilon_n \leq 4\sqrt{2/(ne)}, \quad |S_n| \leq \varepsilon_n, \quad |z| = 1 \quad (18)$$

Обозначим $\tau_n = \arcsin \varepsilon_n / 2$. Заметим, что при $n \geq 5$ $\varepsilon_n \leq 0,6$ и соответственно $\tau_n \leq 0,51$, $\varepsilon_n \leq 2,04\sqrt{2/(ne)}$. Для оценки сверху величины K_n получим

$$\begin{aligned} K_n = \frac{\|u_n\|_0}{C_{2n}^{n+1}} &= \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) \|2\sin t - S_n\|_0 = \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) \exp \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln |2\sin t - S_n| dt \right) \leq \\ &\leq \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) \exp \left(\frac{1}{2\pi} \left(\int_0^\pi \ln |2\sin t + \varepsilon_n| dt + \int_\pi^{2\pi} \ln |-2\sin t + \varepsilon_n| dt \right) \right) = \\ &= \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) \exp \left(\frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \ln |2\sin t + \varepsilon_n| dt \right) = \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) \exp \left(\frac{2}{\pi} f(\tau_n) \right). \end{aligned}$$

Таким образом, выделена функция из леммы 3, применяя которую, учитывая, что $\varepsilon_n \leq 0,5$ при $n \geq 13$, получим

$$K_n \leq \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) \exp \left(\frac{2\tau_n}{\pi} \left(\ln \frac{2}{\tau_n} + 1 \right) \right) \quad (19)$$

При $n \geq 50$ соответственно

$$\frac{2\tau_n}{\pi} \left(\ln \frac{2}{\tau_n} + 1 \right) \leq \frac{4,08\sqrt{2/(ne)}}{\pi} \left(\ln \frac{2}{2,04\sqrt{2/(ne)}} + 1 \right) \leq \frac{0,56 \ln n + 1,26}{\sqrt{n}}$$

Это влечет за собой оценку сверху в (16)

Теперь перейдем к оценке K_n снизу. Аналогично 1-ой части доказательства будем выделять функцию g . Из (17) имеем

$$|u_n(t)| = (2\sin t/2)^{-2} C_{2n}^{n+1} \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) |2\sin t - S_n|, \quad 0 < t < 2\pi \quad (20)$$

Тогда из (20) и (18) следует, что

$$\begin{aligned} |u_n(t)| &\geq (2\sin t/2)^{-2} C_{2n}^{n+1} \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) |2\sin t - 2\varepsilon_n|, \quad \tau_n < t < \pi - \tau_n \\ |u_n(t)| &\geq (2\sin t/2)^{-2} C_{2n}^{n+1} \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) |-2\sin t - 2\varepsilon_n|, \quad \pi + \tau_n < t < 2\pi - \tau_n \end{aligned}$$

На остальных частях отрезка $[0, 2\pi]$ оценим неравенством (14). По определению (1) имеем

$$\begin{aligned} \ln K_n &\geq \left(1 - \frac{\tau_n}{\pi}\right) \ln \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) - \frac{1}{\pi} \left(\int_{\tau_n}^{\pi-\tau_n} \ln(2\sin t/2) dt + \int_{\pi+\tau_n}^{2\pi-\tau_n} \ln(2\sin t/2) dt \right) + \\ &\quad + \frac{2}{\pi} \int_{\tau_n}^{\pi/2} \ln(2\sin t - 2\varepsilon_n) dt - \frac{2\tau_n}{\pi} \ln n + \frac{2}{\pi} \int_0^{\tau_n} \ln(2\sin t) dt \end{aligned}$$

Из условия $\int_0^{2\pi} \ln |2\sin t/2| dt = 0$ получаем

$$\ln K_n \geq \left(1 - \frac{\tau_n}{\pi}\right) \ln \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) + \frac{1}{\pi} \left(\int_0^{\tau_n} \ln \left(2 \sin \frac{t}{2}\right) dt + \int_{\pi-\tau_n}^{\pi} \ln \left(2 \sin \frac{t}{2}\right) dt \right) + \frac{2}{\pi} g(\tau_n) - \frac{2\tau_n}{\pi} \ln n + \frac{2}{\pi} \int_0^{\tau_n} \ln(2 \sin t) dt$$

Оценим все слагаемые отдельно

$$\left(1 - \frac{\tau_n}{\pi}\right) \ln \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) \geq 0, \quad \int_{\pi-\tau_n}^{\pi} \ln(2 \sin t / 2) dt \geq 0$$

$$\frac{1}{\pi} \int_0^{\tau_n} \ln \left(2 \sin \frac{t}{2}\right) dt \geq \frac{1}{\pi} \tau_n \left(\ln \left(2 \sin \frac{\tau_n}{2}\right) - 1 \right) \geq \frac{0,51}{\pi} \varepsilon_n (\ln(0,51 \varepsilon_n) - 1),$$

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\tau_n} \ln(2 \sin t) dt \geq \frac{2}{\pi} \tau_n (\ln(2 \sin \tau_n) - 1) \geq \frac{1,02}{\pi} \varepsilon_n (\ln \varepsilon_n - 1).$$

С учетом неравенства (13) получим

$$g(\tau_n) \geq -2\tau_n \ln 2 \geq -1,02 \varepsilon_n \ln 2, \quad -\frac{2\tau_n}{\pi} \ln n \geq -\frac{1,02}{\pi} \varepsilon_n \ln n.$$

Таким образом

$$\ln K_n \geq \frac{\varepsilon_n}{\pi} (0,51 \ln(0,51 \varepsilon_n) - 0,51 + 1,02 (\ln \varepsilon_n - 1 - \ln n - 2 \ln 2)) \geq -(1,05 - 0,49 \ln \varepsilon_n + 0,33 \ln n) \varepsilon_n.$$

При $n \geq 50$ имеем

$$\ln K_n \geq - \left(1,05 - 0,49 \ln \left(4 \sqrt{\frac{2}{ne}}\right) + 0,33 \ln n\right) \cdot \left(4 \sqrt{\frac{2}{ne}}\right) \geq -\frac{1,53 + 1,95 \ln n}{\sqrt{n}}. \quad (21)$$

Теорема доказана.

Замечание. Ограничение $n \geq 50$ связано с тем, что при оценке биномиальных коэффициентов применяется лемма 2 основанная на формуле Стирлинга, а ее точность при малых n не так велика. Но при $n < 50$ величина k_0 принимает только значения 1, 2, 3, 4 для $2 \leq n \leq 7$, $8 \leq n \leq 17$, $18 \leq n \leq 31$ и $32 \leq n \leq 49$ соответственно. Тогда b_{k_0} можно найти непосредственно, а для ε_n имеем

$$\varepsilon_n = \begin{cases} \frac{6}{n+5}, & 2 \leq n \leq 7 \\ \frac{14n-38}{(n+3)(n+5)}, & 8 \leq n \leq 17 \\ \frac{22n^2-126n-16}{(n+3)(n+4)(n+5)}, & 18 \leq n \leq 31 \\ \frac{30n^3-288n^2+114n-576}{(n+3)(n+4)(n+5)^2}, & 32 \leq n \leq 49 \end{cases}$$

Все остальные шаги в доказательстве теоремы повторяются аналогично, только в оценке сверху берутся $n \geq 13$, чтобы оценка была меньше 2, а для оценки снизу достаточно ограничения $n \geq 5$, которое гарантирует условие $\varepsilon_n \leq 0,6$. Итого имеем

$$K_n \leq \left(1 + \frac{3}{n+2}\right) \exp \left(\frac{1,02 \varepsilon_n}{\pi} \left(\ln \frac{4}{1,02 \varepsilon_n} + 1 \right) \right), \quad 13 \leq n \leq 49 \quad (22)$$

$$K_n \geq \exp \left(- \left(1,05 + 0,49 \ln \frac{1}{\varepsilon_n} + 0,33 \ln n \right) \varepsilon_n \right), \quad 5 \leq n \leq 49 \quad (23)$$

Приведем численные значения оценок сверху и снизу K_n при некоторых значениях n .

Таблиця

n	Оценка K_n снизу	Оценка K_n сверху	n	Оценка K_n снизу	Оценка K_n сверху
5	0,335999	2	50	0,273915	1,720875
7	0,364988	2	100	0,349662	1,509495
10	0,331711	2	200	0,432329	1,36713
13	0,330092	1,971939	500	0,54322	1,242638
17	0,343588	1,844505	1000	0,62236	1,178915
20	0,335852	1,809405	2000	0,693814	1,132471
25	0,337863	1,745053	5000	0,773788	1,089315
30	0,348314	1,684573	10000	0,822954	1,066337
40	0,354848	1,618956			

Легко видеть, что к 1 K_n стремятся медленно. Скачок при $n = 50$ объясняется разными формулами вычислений.

РЕЗЮМЕ

Вивчається відношення мір у просторі L_0 тригонометричного полінома та спряженого до нього. У порівнянні зі статтею В.В.Арестова 1994 року покращені оцінки константи у нерівності як зверху, так і знизу, отримана її асимптотика.

Ключові слова: Спряжений тригонометричний поліном, простір L_0 , оцінки констант у нерівностях.

SUMMARY

We study ratio of measures of trigonometric polynomial and conjugate trigonometric polynomial in L_0 space. Compared to V.V.Arestov article 1994 estimates of constant in inequality are improved. New upper and lower bounds are got. Also asymptotic estimate is given.

Keywords: Conjugate trigonometric polynomial, L_0 space, constant estimates in inequalities.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahler K. On the zeros of the derivative of a polynomial / K. Mahler. – Proc. Roy. Soc. London Ser. A. – 1961. – Vol. 264, No 1317. – P. 145-154.
2. Тайков Л. В. О сопряженных тригонометрических полиномах / Л. В. Тайков // Мат. зам. – 1990. – Т. 48, вып. 4. – С. 110-114.
3. Арестов В. В. Неравенство Сеге для производных сопряженного тригонометрического полинома в L_0 / В. В. Арестов // Мат. зам. – 1994. – Т. 56, вып. 6. – С. 10-26.

Поступила в редакцию 28.03.2011 г.

УДК 517.5

ОБОБЩЕНИЕ ФОРМУЛЫ УМНОЖЕНИЯ ДЛЯ ЗОНАЛЬНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ НА СФЕРЕ

Вит. В. Волчков

Получено обобщение классической формулы умножения для многочленов Гегенбауэра.

Ключевые слова: теоремы сложения, формулы умножения, функции Лежандра, многочлены Гегенбауэра.

Введение. Пусть G – полупростая некомпактная (или соответствующая компактная или неоднородная группа Ли), $G = KAK$ – ее разложение Картана. Если $h_1, h_2 \in A$ и $k \in K$, то существуют такие элементы $k_1, k_2 \in K$ и $h \in A$, что $h_1 k h_2 = k_1 h k_2$. Пусть T – представление группы G . Используя обозначения из [1, гл. 2, § 1, пп. 1.3, 1.5], соотношение $T(h_1)T(k)T(h_2) = T(k_1)T(h)T(k_2)$ можно записать в виде

$$\sum_{q,p} T_{ri,qp}(h_1) Q_q(k) T_{qp,sj}(h_2) = Q_r(k_1) T_{ri,sj}(h) Q_s(k_2)$$

(см. [1, гл. 3, § 1, формула (2)]). Это общая форма теоремы сложения для специальных функций, связанных с представлением T . Из теоремы сложения следует соотношение

$$t_{rqu}(h_1) t_{qsv}(h_2) = \sqrt{\dim Q_q} \sum_{w,\gamma} \int_K t_{rsw}(h) d_{u\beta,w\gamma}^r(k_1) d_{u\beta,v\delta}^q(k) d_{w\gamma,v\delta}^s(k_2) dk,$$

которое является общей формулой умножения (см. [1, гл. 3, § 2, формула (30)]). Используя выражения для матричных элементов представлений конкретных групп, в [1] получены явные теоремы сложения и умножения для ряда классических специальных функций. В частности, хорошо известна следующая формула умножения для зональных сферических функций на единичной сфере S^n в евклидовом пространстве R^{n+1} :

$$\begin{aligned} \int_0^\pi C_l^{(n-1)/2}(\cos t \cos r + \sin t \sin r \cos \theta) (\sin \theta)^{n-2} d\theta = \\ = \frac{2^{n-2} l! \Gamma^2((n-1)/2)}{\Gamma(l+n-1)} C_l^{(n-1)/2}(\cos r) C_l^{(n-1)/2}(\cos t). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь и далее символом $C_l^{(n-1)/2}$ обозначаются многочлены Гегенбауэра. Одним из обобщений равенства (1) является формула умножения для присоединенных сферических функций:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi C_l^{(n-1)/2}(\cos t \cos r + \sin t \sin r \cos \theta) C_k^{(n-2)/2}(\cos \theta) (\sin \theta)^{n-2} d\theta = \\ = \frac{2^{2k+n-2} (l-k)! \Gamma^2((n-1)/2 + k) \Gamma(n+k-2)}{k! \Gamma(n-2) \Gamma(l+k+n-1)} (\sin r \sin t)^k C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\cos r) C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\cos t). \end{aligned} \quad (2)$$

Формула (2) играет важную роль в различных вопросах анализа на сфере S^n . В частности, она существенно применяется при изучении функций на S^n с нулевыми интегралами по сферическим шапочкам фиксированного радиуса (см. [2, часть 2, гл. 3], а также [3]). Представляет интерес нахождение других обобщений равенства (1). Некоторые результаты в этом направлении содержатся в [4, 5].

Постановка задачи. Пусть числа t , r и $t+r$ принадлежат $[0, \pi)$. Требуется вычислить интеграл

$$\begin{aligned} \int_0^\pi C_k^{(n-2)/2} \left(\frac{\sin t \cos r \cos \theta + \cos t \sin r}{\sqrt{1 - (\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta)^2}} \right) C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta) \times \\ \times (1 - (\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta)^2)^{k/2} (\sin \theta)^{n-2} d\theta. \end{aligned}$$

Интегралы такого вида появляются, например, в задачах, связанных со сферическим преобразованием Радона на сфере и обобщают интегралы из классической формулы умножения (1).

Построение решения задачи. Пусть $H^{n+1,l}$ – пространство сферических гармоник степени l на S^n . Следуя [6, гл. 9, § 3], введем канонический базис в пространстве $H^{n+1,l}$. Обозначим через K набор целых чисел $(k_1, \dots, k_{n-2}, \pm k_{n-1})$ с условием $l \geq k_1 \geq \dots \geq k_{n-1} \geq 0$. Положим

$$A_K^l = \left(\frac{1}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \prod_{j=0}^{n-2} \frac{2^{2k_{j+1}+n-j-3} (k_j - k_{j+1})! (n-j+2k_j-1) \Gamma^2((n-j-1)/2 + k_{j+1})}{\sqrt{\pi} \Gamma(k_j + k_{j+1} + n-j-1)} \right)^{1/2},$$

где $k_0 = l$, Γ – гамма-функция. Отметим, что

$$A_O^l = \left(\frac{l! \Gamma(n-1)(n+2l-1)}{\Gamma(n+l-1)(n-1)} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

$$A_M^l = 2^{m+n-3} \Gamma\left(\frac{n-2}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n-1}{2} + m\right) \left(\frac{(l-m)! m! (n+2l-1)(n+2m-2)}{\pi \Gamma(l+m+n-1) \Gamma(m+n-2)(n-1)} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где $O = (0, \dots, 0)$, $M = (m, 0, \dots, 0)$ (см. [6, гл. 9, § 3, п. 6, формула (6) и § 4, п. 2]). Пусть $\theta_1, \dots, \theta_n$ – сферические координаты точки $\xi \in S^n$. Функции

$$Y_K^l(\xi) = A_K^l \prod_{j=0}^{n-2} C_{k_j-k_{j+1}}^{(n-j-1)/2+k_{j+1}}(\cos \theta_{n-j})(\sin \theta_{n-j})^{k_{j+1}} e^{\pm i k_{n-1} \theta_1} \quad (5)$$

образуют ортогональный базис в пространстве $H^{n+1,l} \subset L^2(S^n)$. Пусть a_r – вращение в плоскости (x_{n+1}, x_n) на угол r , то есть

$$a_r x = (x_1, \dots, x_{n-1}, x_n \cos r + x_{n+1} \sin r, -x_n \sin r + x_{n+1} \cos r).$$

Для $K' = (k, 0, \dots, 0)$ имеем (см. [6, гл. 9, § 4, п. 1, формула (1)])

$$Y_{K'}^l(a_r \xi) = \sum_K t_{KK'}^{n+1,l}(a_r^{-1}) Y_K^l(\xi),$$

где $t_{KK'}^{n+1,l}$ – матричные элементы квазирегулярного представления группы вращений в R^{n+1} . Проинтегрируем это равенство по геодезическому шару B_t радиуса t с центром в точке $(0, \dots, 0, 1)$ на S^n . Из определения многочленов Гегенбауэра [5, гл. 9, § 3, п. 4] следует, что

$$\int_{B_t} Y_K^l(\xi) d\xi = \omega_{n-1} A_O^l \int_0^t C_l^{(n-1)/2}(\cos \theta) (\sin \theta)^{n-1} d\theta, \text{ если } K = O,$$

и

$$\int_{B_t} Y_K^l(\xi) d\xi = 0, \text{ если } K \neq O,$$

где ω_{n-1} – площадь S^{n-1} . Поэтому, в результате указанного интегрирования, находим

$$\int_{B_t} Y_{K'}^l(a_r \xi) d\xi = \omega_{n-1} A_O^l t_{OK'}^{n+1,l}(a_r^{-1}) \int_0^t C_l^{(n-1)/2}(\cos \theta) (\sin \theta)^{n-1} d\theta. \quad (6)$$

Выражения для $Y_{K'}^l(\xi)$ и $t_{OK'}^{n+1,l}(a_r^{-1})$ имеют вид (см. (5) и [6, гл. 9, § 4, п. 1, формула (9)])

$$Y_{K'}^l(\xi) = A_{K'}^l C_k^{(n-2)/2} \left(\frac{\xi_n}{\sqrt{1-\xi_{n+1}^2}} \right) C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\xi_{n+1}) (1-\xi_{n+1}^2)^{k/2}, \quad (7)$$

$$t_{OK'}^{n+1,l}(a_r^{-1}) = \frac{2^k \Gamma((n-1)/2+k)}{\Gamma((n-1)/2)} \left(\frac{(n+2k-2)\Gamma(n-1)\Gamma(n+k-2)!(l-k)!}{k!\Gamma(l+k+n-1)\Gamma(l+n-1)} \right)^{1/2} \times \\ \times (\sin r)^k C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\cos r). \quad (8)$$

Соотношения (6) – (8) дают

$$\int_0^t \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \dots \int_0^\pi A_{K'}^l C_k^{(n-2)/2} \left(\frac{\sin \theta_n \cos r \cos \theta_{n-1} + \cos \theta_n \sin r}{\sqrt{1 - (\cos \theta_n \cos r - \sin \theta_n \sin r \cos \theta_{n-1})^2}} \right) \times \\ C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\cos \theta_n \cos r - \sin \theta_n \sin r \cos \theta_{n-1}) (1 - (\cos \theta_n \cos r - \sin \theta_n \sin r \cos \theta_{n-1})^2)^{k/2} \times \\ (\sin \theta_n)^{n-1} (\sin \theta_{n-1})^{n-2} \dots (\sin \theta_3)^2 \sin \theta_2 d\theta_1 \dots d\theta_n = \\ \omega_{n-1} A_O^l \frac{2^k \Gamma((n-1)/2+k)}{\Gamma((n-1)/2)} \left(\frac{(n+2k-2)\Gamma(n-1)\Gamma(n+k-2)!(l-k)!}{k!\Gamma(l+k+n-1)\Gamma(l+n-1)} \right)^{1/2} (\sin r)^k C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\cos r) \times \\ \int_0^t C_l^{(n-1)/2}(\cos \theta) (\sin \theta)^{n-1} d\theta.$$

Дифференцируя это равенство по t и учитывая (3), (4), приходим к требуемой формуле

$$\int_0^\pi C_k^{(n-2)/2} \left(\frac{\sin t \cos r \cos \theta + \cos t \sin r}{\sqrt{1 - (\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta)^2}} \right) C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta) \times \\ \times (1 - (\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta)^2)^{k/2} (\sin \theta)^{n-2} d\theta = \\ \frac{\pi \Gamma(n-1) \Gamma(n+k-2) l!}{2^{n-3} \Gamma(n/2) \Gamma((n-2)/2) k! \Gamma(l+n-1)} (\sin r)^k C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\cos r) C_l^{(n-1)/2}(\cos t). \quad (9)$$

Анализ результатов. Делая в интеграле (9) замену переменной

$$\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta = \cos \gamma,$$

получаем

$$\int_{|t-r|}^{t+r} C_k^{(n-2)/2} \left(\frac{\cos t - \cos \gamma \cos r}{\sin r \sin \gamma} \right) ((\cos \gamma - \cos(t+r))(\cos(t-r) - \cos \gamma))^{(n-3)/2} \times \\ C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\cos \gamma) (\sin \gamma)^{k+1} d\gamma = \\ = \frac{\pi \Gamma(n-1) \Gamma(n+k-2) l!}{2^{n-3} \Gamma(n/2) \Gamma((n-2)/2) k! \Gamma(l+n-1)} (\sin r)^{n+k-2} C_{l-k}^{(n-1)/2+k}(\cos r) (\sin t)^{n-2} C_l^{(n-1)/2}(\cos t). \quad (10)$$

Соотношения (9), (10) при $n=2$ теряют смысл и нуждаются в соответствующей интерпретации. Эта интерпретация может быть получена с помощью известного предельного соотношения

$$\lim_{p \rightarrow 0} \Gamma(p) C_k^p(x) = \frac{2}{k} T_k(x),$$

где $T_k(x)$ – многочлен Чебышева ([6, гл. 9, § 4, п. 8, формула (11)]).

При $n=2$ равенство (9) необходимо понимать как следующее соотношение

$$\int_0^\pi T_k \left(\frac{\sin t \cos r \cos \theta + \cos t \sin r}{\sqrt{1 - (\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta)^2}} \right) C_{l-k}^{k+1/2}(\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta) \times \\ \times (1 - (\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta)^2)^{k/2} d\theta = \pi (\sin r)^k C_{l-k}^{k+1/2}(\cos r) P_l(\cos t), \quad (11)$$

где $P_l(\cos t)$ – многочлен Лежандра.

Аналогично, равенство (10) при $n=2$ принимает вид

$$\int_{|t-r|}^{t+r} T_k \left(\frac{\cos t - \cos \gamma \cos r}{\sin r \sin \gamma} \right) \frac{C_{l-k}^{k+1/2}(\cos \gamma)(\sin \gamma)^{k+1} d\gamma}{\sqrt{(\cos \gamma - \cos(t+r))(\cos(t-r) - \cos \gamma)}} =$$

$$\pi(\sin r)^k C_{l-k}^{k+\frac{1}{2}}(\cos r) P_l(\cos t). \quad (12)$$

Наконец, полагая в (9) – (12) $l = k$, получаем соотношения

$$\int_0^\pi C_k^{(n-2)/2} \left(\frac{\sin t \cos r \cos \theta + \cos t \sin r}{\sqrt{1 - (\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta)^2}} \right) (1 - (\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta)^2)^{k/2} (\sin \theta)^{n-2} d\theta =$$

$$= \frac{\pi \Gamma(n-1)}{2^{n-3} \Gamma(n/2) \Gamma((n-2)/2) (k+n-2)} (\sin r)^k C_k^{(n-1)/2}(\cos t),$$

$$\int_{|t-r|}^{t+r} C_k^{(n-2)/2} \left(\frac{\cos t - \cos \gamma \cos r}{\sin r \sin \gamma} \right) ((\cos \gamma - \cos(t+r))(\cos(t-r) - \cos \gamma))^{(n-3)/2} (\sin \gamma)^{k+1} d\gamma =$$

$$= \frac{\pi \Gamma(n-1)}{2^{n-3} \Gamma(n/2) \Gamma((n-2)/2) (k+n-2)} (\sin r)^{n+k-2} (\sin t)^{n-2} C_k^{(n-1)/2}(\cos t),$$

$$\int_0^\pi T_k \left(\frac{\sin t \cos r \cos \theta + \cos t \sin r}{\sqrt{1 - (\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta)^2}} \right) (1 - (\cos t \cos r - \sin t \sin r \cos \theta)^2)^{k/2} d\theta =$$

$$= \pi(\sin r)^k P_k(\cos t),$$

$$\int_{|t-r|}^{t+r} T_k \left(\frac{\cos t - \cos \gamma \cos r}{\sin r \sin \gamma} \right) \frac{(\sin \gamma)^{k+1} d\gamma}{\sqrt{(\cos \gamma - \cos(t+r))(\cos(t-r) - \cos \gamma)}} =$$

$$= \pi(\sin r)^k P_k(\cos t),$$

первые два из которых справедливы при $n \geq 3$.

Выводы. В работе доказаны соотношения, обобщающие формулу умножения для зональных сферических функций на n -мерной сфере. В качестве частных случаев получены интегральные формулы для многочленов Чебышева и Лежандра.

РЕЗЮМЕ

Одержано узагальнення класичної формули множення для многочленів Гегенбауера.

Ключові слова: теореми додавання, формули множення, функції Лежандра, многочлени Гегенбауера.

SUMMARY

Generalizations of the classical multiplication formula for Gegenbauer polynomials are obtained.

Keywords: addition theorems, multiplication formulas, Legendre functions, Gegenbauer polynomials.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Виленкин Н. Я. Представления групп Ли и специальные функции / Н. Я. Виленкин, А. У. Климык // Некоммутативный гармонический анализ – 2. Итоги науки и техн. Сер. Совр. пробл. мат. Фундам. направления. – М.: ВИНТИ, 1990. – Т. 59 – С. 145-264.
2. Volchkov V. V. Integral geometry and convolution equations / V. V. Volchkov. – Dordrecht: Kluwer, 2003. – 454 p.
3. Volchkov V. V. Harmonic analysis of mean periodic functions on symmetric spaces and the Heisenberg group / V. V. Volchkov, Vit. V. Volchkov. – London: Springer, 2009. – 671 p.
4. Бейтмен Г. Высшие трансцендентные функции. Т. 1 / Г. Бейтмен, А. Эрдейи. – М.: Наука, 1974. – 294 с.
5. Прудников А. П. Интегралы и ряды. Специальные функции / А. П. Прудников, Ю. А. Брычков, О. И. Маричев. – М.: Наука, 1983. – 750 с.
6. Виленкин Н. Я. Специальные функции и теория представлений групп / Н. Я. Виленкин. – М.: Наука, 1991. – 576 с.

Поступила в редакцию 15.01.2011 г.

АСИМПТОТИЧНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛИВНОЇ СИСТЕМИ З ІМПУЛЬСАМИ

Г. В. Завізіон, І. Г. Ключник

Кіровоградський державний педагогічний університет ім. Володимира Винниченка, м. Кіровоград

Пропонується асимптотичний метод дослідження коливних систем диференціальних рівнянь.

Ключові слова: асимптотичний метод, коливна система, імпульс, система диференціальних рівнянь.

Вступ. В статті [1] пропонується асимптотичний метод інтегрування m -частотної коливної системи, а також встановлена математична відповідність між положенням рівноваги амплітудних усереднених рівнянь коливної системи і інваріантними торами. В роботах [2, 3] доведено, що положення рівноваги усередненого рівняння для імпульсного диференціального рівняння другого порядку викликає існування інваріантної множини.

В даній статті розглядається m -частотна коливна система диференціальних рівнянь з імпульсами на поверхні. Пропонується асимптотичний метод дослідження і виведено формули для визначення коефіцієнтів розвинення з імпульсних умов усередненого рівняння. Встановлена асимптотична властивість.

Асимптотичний метод дослідження. Нехай задана поверхня у вигляді

$$f(x) \equiv (r, \operatorname{arctg} \frac{B^+ Hx}{B^+ x} + \pi l) - 2\pi k = 0, \quad k \in Z, \quad l \in Z^m, \quad (1)$$

де

$$(r, \operatorname{arctg} \frac{B^+ Hx}{B^+ x} + \pi l) = \sum_{i=1}^m r_i (\operatorname{arctg} \frac{B_i^+ H_i x_i}{B_i^+ x_i} + \pi l_i), \quad x \in R^{2n}, \quad x_i \in R^2, \\ r = (r_1 \dots r_m), \quad l = (l_1 \dots l_m), \quad r_i \in R.$$

Тут B, B^+, H визначені в [1].Розглянемо систему рівнянь, яка зовні поверхні $f(x) = 0$ задана рівнянням

$$\frac{dx}{dt} = \lambda Hx + \varepsilon X(x, \varepsilon), \quad (2)$$

а на поверхні $f(x) = 0$ задовольняє імпульсні умови

$$\Delta x|_{f(x)=0} = (\lambda Hx + \varepsilon I(x, \varepsilon))|_{f(x)=0}, \quad (3)$$

де мають місце розвинення

$$X(x, \varepsilon) = \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^{v-1} X_v(x), \quad I(x, \varepsilon) = \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^{v-1} I_v(x).$$

Замість евклідових координат $x \in R^{2n}$ введемо полярні координати $(\varphi, h) \in F_n \times R^{+n}$, поклавши

$$x = \Phi(\varphi)BH = (H \sin \varphi + E \cos \varphi)Bh = \operatorname{diag}((H_1 \sin \varphi_1 + E \cos \varphi_1)Bh_1, \dots, (H_n \sin \varphi_n + E \cos \varphi_n)Bh_n), \quad (4)$$

де $R^+ = (0; +\infty)$, $R^{+n} = (R^+)^n$; F_n – n -вимірний тор.За допомогою формул (4) поверхня $f(x) = 0$ прийме вигляд

$$(r, \varphi) = 2\pi k, \quad k \in Z, \quad (r, \varphi) = \sum_{j=1}^m r_j \varphi_j.$$

Згідно [1] система рівнянь (2), (3) в полярній системі координат прийме вигляд

$$\frac{dh}{dt} = \varepsilon B^+ \Phi(-\varphi)X(\Phi(\varphi)BH, \varepsilon), \quad \frac{d\varphi}{dt} = \lambda + \varepsilon B^+ H \Phi(-\varphi)X(\Phi(\varphi)Bh, \varepsilon)/h \quad (5)$$

$$\Delta h|_{(r, \varphi)=2\pi k} = \varepsilon B^+ I(\Phi(\varphi)Bh, \varepsilon)|_{(r, \varphi)=2\pi k}.$$

З доведення теореми 20.3 із [4] випливає наступна лема.

Лема 1. Нехай виконуються умови:

$$a_j < 0, r_j > 0, (\omega, r) > 0, j = \overline{1, m},$$

в яких $\sum_{j=1}^m r_j = p$ – ціле число; $a = -B^+ H \Phi(-\phi) X(\Phi(\phi) B h, 0) / h = (a_1 \dots a_m)$. Нехай $t_k(\phi)$ – моменти

часу, в яких траєкторія $\phi = \phi_t(\phi)$ перетинає поверхню $(r, \phi) = 2\pi k$, тобто $t_k(\phi)$ є розв'язками рівняння

$$(r, \phi_{t_k}(\phi)) = 2\pi k. \quad (6)$$

Тоді функції $t_k(\phi)$ задовольняють наступні умови:

- 1) при кожному цілому k існує єдиний розв'язок рівняння (6);
- 2) для функцій $t_k(\phi)$ виконується співвідношення $t_k(\phi) = t_{k-p}(\phi) + 2\pi$ і справедлива нерівність $t_{k+1}(\phi) - t_k(\phi) \geq \theta > 0$.

Асимптотичний розв'язок системи (2) шукаємо у вигляді

$$x = y + \varepsilon u_1(y) + \dots + \varepsilon^p u_p(y) + \dots, \quad (7)$$

в якому $y = y(t, \varepsilon)$ є розв'язком усередненого рівняння

$$\frac{dy}{dt} = \lambda H y + \varepsilon Y_1(y) + \dots + \varepsilon^p Y_p(y) + \dots, \quad t \neq t_i, \quad (8)$$

де u_j , ($j = 1, 2, \dots$) – розв'язок гомологічного рівняння

$$L_0 u_j = X_j(y) - Y_j(y), \quad (9)$$

який задовольняє умову

$$S u_j(y) = 0. \quad (10)$$

Тут $L_0 = \frac{\partial}{\partial y}(\lambda H y) - \lambda H$ – гомологічний оператор, S – усереднюючий оператор; функції $Y_j(y)$ і формули обернення оператора L_0 визначаються в [1]. Імпульсні умови для усередненого рівняння (8) шукаємо у вигляді

$$\Delta y|_{f(x)=0} = (\lambda H y + \varepsilon \tilde{I}(y, \varepsilon))|_{f(x)=0} \quad (11)$$

де $\tilde{I}(y, \varepsilon)$ має розвинення

$$\tilde{I}(y, \varepsilon) = \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^{v-1} \tilde{I}_v(y).$$

Виходячи з імпульсних умов (11) усередненого рівняння (8), виведемо формули для визначення коефіцієнтів $\tilde{I}_v(y)$ розвинення $\tilde{I}(y, \varepsilon)$. З (7) знайдемо, що

$$\Delta x|_{f(x)=0} = (\Delta y + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v \Delta u_v(y))|_{f(x)=0}. \quad (12)$$

Підставляючи (12), (7) в (5) на поверхні $f(x) = 0$, отримаємо рівність

$$\Delta y + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v \Delta u_v(y) = \lambda H(y + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v u_v(y)) + \varepsilon I(y + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v u_v(y), \varepsilon). \quad (13)$$

Розвинемо $\varepsilon I(y + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v u_v(y), \varepsilon)$ за степенями параметра ε :

$$\varepsilon I(y + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v u_v(y), \varepsilon) = \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v I^{(v)}(y). \quad (14)$$

Перетворивши вираз

$$\Delta y + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v \Delta u_v(y) = (E + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v \frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y}) \Delta y$$

і підставивши (14) в (13) маємо

$$(E + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v \frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y}) \Delta y = \lambda H y + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v \lambda H u_v(y) + \sum_{v=1}^{\infty} \varepsilon^v I^{(v)}(y). \quad (15)$$

Підставивши (11) в (15), на поверхні $f(x) = 0$ маємо рівняння

$$\frac{\Delta u_1(y)}{\Delta y} \lambda H y - \varepsilon^v \lambda H u_1(y) = I^{(1)}(y) - \tilde{I}_1(y), \quad (16)$$

$$\frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y} \lambda H y - \lambda H u_v(y) = I^{(v)}(y) - \sum_{s=1}^{v-1} \frac{\Delta u_s(y)}{\Delta y} \tilde{I}_{v-s}(y) - \tilde{I}_v(y).$$

Скориставшись тим, що

$$y(t_i + 0) = y(t_i) + \Delta y, \quad \Delta u_v(y) = u_v(y(t_i + 0)) - u_v(y(t_i)) = u_v(y(t_i) + \Delta y) - u_v(y(t_i))$$

і перейшовши в (16) до границі при $\Delta y \rightarrow 0$, маємо, що на поверхні $f(x) = 0$ вірними є рівності

$$L_0 u_1(y) = I_0^{(1)}(y) - \tilde{I}_1(y), \quad L_0 u_v(y) = I_0^{(v)}(y) - \tilde{I}_v(y), \quad (17)$$

де

$$I_0^{(1)}(y) = I^1(y), \quad I_0^{(v)}(y) = I^{(v)}(y) - \sum_{s=1}^{v-1} \frac{du_s(y)}{dy} \tilde{I}_{v-s}(y).$$

Нехай на відрізку $0 \leq y \leq T$ рівняння (6) має $d = d(T)$ розв'язків $t_1(\varphi) < \dots < t_d(\varphi)$. На поверхні $f(x) = 0$ функція $u_v(y)$ задовольняє рівняння (17) і умови

$$S u_v(y) = 0, \quad \tilde{I}_v(y) = S I_0^{(v)}(y). \quad (18)$$

Оператор усереднення S визначається рівністю

$$S I_0^{(v)}(y) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{d(T)} e^{-\lambda H t_i(\varphi)} I_0^{(v)}(e^{\lambda H t_i(\varphi)} y),$$

а обертання оператора L_0 на поверхні $f(x) = 0$ – рівністю

$$L_0^{-1}(I_0^{(v)}(y) - S I_0^{(v)}(y)) = - \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{r=1}^{d(T)} \sum_{j=1}^r (e^{\lambda H t_j(\varphi)} I_0^{(v)}(e^{\lambda H t_j(\varphi)} y) - S I_0^{(v)}(y)) \quad (19)$$

Згідно формули для середнього значення квазіперіодичної функції

$$S I_0^{(v)}(y) = \frac{1}{(2\pi)^m} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \Phi(-K\psi) I_0^{(v)}(\Phi(K\psi)y) d\psi_1 \dots d\psi_m.$$

Але

$$e^{\lambda H t_i} I_0^{(v)}(e^{\lambda H t_i} y) = \Phi((-K\omega t_i)y) I_0^{(v)}(\Phi(K\omega t_i)y). \quad (20)$$

З використанням (20) зробимо перетворення

$$\sum_{j=1}^r (e^{\lambda H t_j} I_0^{(v)}(e^{\lambda H t_j} y) - S I_0^{(v)}(y)) = \sum_{j=1}^r \Phi(-K\omega t_j) I_0^{(v)}(\Phi(K\omega t_j)y) - S I_0^{(v)}(y)) = \sum_{j=1}^r \sum_{k \neq 0} I_{0k}^{(v)}(y) e^{i(k, \omega)t_j},$$

де

$$I_{0k}^{(v)}(y) = \frac{1}{(2\pi)^m} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \Phi(-K\psi) I_0^{(v)}(\Phi(K\psi)y) e^{-i(K\psi)y} d\psi_1 \dots d\psi_m. \quad (21)$$

В силу формули (21) оператор L_0^{-1} виразимо через формулу (19) у вигляді

$$L_0^{-1}(I_0^{(v)}(y) - SI_0^{(v)}(y)) = -\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{r=1}^{d(T)} \sum_{j=1}^r \sum_{k \neq 0} I_{0k}^{(v)}(y) e^{i(K\omega)t_i}. \quad (22)$$

Так як $I_{0k}^{(v)}(y)$ приймає дійсні значення, то з врахуванням (22) оператор L_0^{-1} обчислюється за формулою

$$L_0^{-1}(I_0^{(v)}(y) - SI_0^{(v)}(y)) = -\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{r=1}^{d(T)} \sum_{j=1}^r \sum_{k \neq 0} I_{0k}^{(v)}(y) \cos(K\omega)t_j. \quad (23)$$

Таким чином доведена теорема.

Теорема. Нехай $X_j(x), I_j(x)$ – поліноми по змінній x , тоді асимптотичне зведення системи (2), (3) до усередненої імпульсної системи визначається за формулами (7) – (10), (11), (18), (21), (23).

Запишемо систему рівнянь (2), (3) зовні поверхні $f(x) = 0$ у вигляді

$$\frac{dx}{dt} = \lambda Hx + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v X(x) + \varepsilon^{p+1} X'_{p+1}(x, \varepsilon) \quad (24)$$

з імпульсною умовою

$$\Delta x|_{f(x)=0} = (\lambda Hx + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v I_v(x) + \varepsilon^{p+1} I'_{p+1}(x, \varepsilon))|_{f(x)=0}. \quad (25)$$

При встановленні асимптотичної властивості зупинимося на доведенні лема.

Лема 2. Нехай на поверхні $f(x) = 0$ виконуються нерівності

$$\|u_v(x)\| \leq M, \quad \left\| \frac{du_v(x)}{dx} \right\| \leq M, \quad x \in D_\rho, \quad \left\| \frac{\Delta u_v(x)}{\Delta x} \right\| \leq M. \quad (26)$$

Тоді існує $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(\rho, M) > 0$, що заміна

$$x = y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v u_v(y) \quad (27)$$

приводить (24), (25) до вигляду

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= \lambda Hy + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v Y_v(y) + \varepsilon^{p+1} Y'_{p+1}(y, \varepsilon), \\ \Delta y|_{f(x)=0} &= (\lambda Hy + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \tilde{I}_v(y) + \varepsilon^{p+1} \tilde{I}'_{p+1}(y, \varepsilon))|_{f(x)=0}, \end{aligned} \quad (28)$$

де $Y'_{p+1}(y, \varepsilon), \tilde{I}'_{p+1}(y, \varepsilon)$ – функції, які визначені при $(y, \varepsilon) \in D_\rho \times [0; \varepsilon_0]$ і мають розрив першого роду на поверхні $f(x) = 0$.

Доведення. Доведемо, що заміна (27) приводить рівність (25) до рівності (28). Підставивши (27) в (25), маємо, що на поверхні $f(x) = 0$ вірною є рівність

$$\begin{aligned} (E + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y}) \Delta y &= \lambda H(y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v u_v(y)) + \\ &+ \sum_{v=1}^p \varepsilon^v I_v(y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v u_v(y)) + \varepsilon^{p+1} I'_{p+1}(y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v u_v(y), \varepsilon). \end{aligned} \quad (29)$$

В ліву і праву частини (29) додамо такий вираз

$$- (E + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y}) (\lambda Hy + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \tilde{I}_v(y))$$

маємо

$$(E + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y}) (\Delta y - \lambda Hy - \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \tilde{I}_v(y)) =$$

$$= \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \lambda H u_v(y) + \sum_{r=1}^p \varepsilon^r I_r(y) + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v u_v(y) - \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \tilde{I}_v(y) - \\ - \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y} (\lambda H y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \tilde{I}_v(y)) + \varepsilon^{p+1} I'_{p+1}(y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v u_v(y), \varepsilon).$$

Застосувавши формули для визначення $\tilde{I}_v(y)$, $u_v(y)$, $v=1, 2, \dots$ на поверхні $f(x)=0$, отримаємо

$$(E + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y})(\Delta y - \lambda H y - \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \tilde{I}_v(y)) = \\ = \varepsilon^{p+1} (\tilde{I}^{(1)}(y, \varepsilon) + I'_{p+1}(y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v u_v(y), \varepsilon)), \\ \tilde{I}^{(1)}(y, \varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon^{p+1}} (\lambda H (y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v u_v(y)) + \sum_{r=1}^p \varepsilon^r X_r(y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v u_v(y)) - \\ - (E + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y})(\lambda H y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \tilde{I}_v(y))). \quad (30)$$

Умови (26) забезпечують існування матриці, яка є оберненою до матриці $E + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y}$. Тоді з (30)

одержимо (28), в якій

$$\tilde{I}'_{p+1}(y, \varepsilon) = (E + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v \frac{\Delta u_v(y)}{\Delta y})^{-1} (\tilde{I}^{(1)}(y, \varepsilon) + \tilde{I}'_{p+1}(y + \sum_{v=1}^p \varepsilon^v u_v(y), \varepsilon)).$$

Лема доведена.

Висновки. Запропоновано асимптотичний метод дослідження і виведені формули для визначення коефіцієнтів розвинутих з імпульсних умов усередненого рівняння. Встановлена асимптотична властивість.

РЕЗЮМЕ

Предлагается асимптотический метод исследования колебательных систем дифференциальных уравнений.

Ключевые слова: асимптотический метод, колебательная система, импульс, система дифференциальных уравнений.

SUMMARY

We propose the asymptotic method of study the oscillatory system of differential equations.

Keywords: the asymptotic method, the oscillatory system, impulse, system of differential equations.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Самойленко А. М. Асимптотический метод исследования m -частотных колебательных систем / А. М. Самойленко // Укр. мат. журн. – 1998. – Т. 50, № 10. – С. 1367-1387.
2. Импульсные дифференциальные уравнения с многозначной и разрывной правой частью / Н. А. Перестюк, В. А. Плотников, А. М. Самойленко, Н. В. Скрипник. – К.: Ин-т математики НАН Украины, 2007. – 428 с.
3. Samoilenko A.M. Impulsive differential equations / A. M. Samoilenko, N. A. Perestyuk. – Singapore–Hong-Kong–New Jersey, 1995. – 420 p.
4. Самойленко А. М. Счётные системы дифференциальных уравнений / А. М. Самойленко, Ю. В. Теплинский. – К.: Ин-т математики АН Украины, 1993. – 308с.

Надійшла до редакції 07.04.2011 р.

УДК 539:519.517.3

**ПОВЕДЕНИЕ ПОЛЯ ДЕФОРМАЦИИ ФРАКТАЛЬНОЙ ДИСЛОКАЦИИ
ПРИ НАЛИЧИИ БИФУРКАЦИЙ***В. С. Абрамов**Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, г. Донецк*

Для описания поведения комплексного поля деформации фрактальной дислокации в рамках статистического подхода вводятся усредненные комплексные функции. Показано, что у функции смещения и усредненных функций существуют мнимые части, которые свидетельствуют о наличии эффективного затухания. Методом численного моделирования показано, что наличие нелинейной связи между состояниями узлов двумерной дискретной решетки приводит к образованию новых структурных состояний поля деформации и возникновению кривизны линейной фрактальной дислокации. Показано, что имеет место эффект ветвления решений, наличие квантовых и необычных статистических свойств поля деформации.

Ключевые слова: фрактальная дислокация, комплексное поле деформации, структурное состояние, кривизна дислокации, бифуркация.

Введение. В теории квантовой информации [1] одной из важных является проблема создания квантового компьютера [2]. При этом операции квантовой логики предполагают реализовывать с помощью оптических процессоров. Одним из таких процессоров является твердотельный квантовый эхо-процессор, основанный на явлении стимулированного фотонного эха [3]. В качестве носителя информации предлагается выбирать примесные кристаллы с активными рабочими атомами (или группой атомов, агрегатов, кластеров), которые являются активными наноструктурными элементами. Актуальность фундаментальных исследований различных наноструктурных элементов связана с возможным использованием их при создании новых приборов и материалов: новой элементной базы, средств записи, переработки, отображения, сохранения квантовой информации [4, 5]; комнатнотемпературного спинового транзистора [6]; магниторезистивной либо ферроэлектрической ячеек [7] в цифровой микроэлектронике как носителей информации оперативной памяти. Свойства таких наноструктурных материалов определяются параметрами как отдельного, так и ансамблем взаимодействующих структурных элементов. С другой стороны, отдельный наноструктурный элемент является квантовым объектом [8], а наноструктурный материал представляет собой фрактальную среду [9]. Новые структурные состояния в таких наноразмерных элементах могут быть созданы как под влиянием внешних воздействий (температуры, давления [10], деформаций, напряжений, импульсов слабого магнитного поля [11], импульсов рентгеновского лазера на свободных электронах [12] и т.д.), так и могут возникнуть в ходе различных релаксационных процессов. Так в [10] на основе анализа данных рентгеновской дифракции показано, что аморфное состояние сплавов на Со-основе после предварительной обработки импульсами гидростатического давления, в целом, сохраняется, однако его тонкая структура изменяется. Тонкая структура гало свидетельствует о возникновении новых структурных состояний или о появлении наночастиц равновесной кристаллической фазы. Изменения свойств и структуры примесно-дефектных комплексов типа дислокация-стопоры после воздействия импульсами микропластической деформации (при увеличении амплитуды деформации) и слабого магнитного поля исследовались в [11] методом низкочастотного дислокационного внутреннего трения. Наличие на кинетических кривых особенностей типа локальных экстремумов (максимумов, минимумов) свидетельствует о возникновении динамических неравновесных метастабильных структурных состояний, которые далее в ходе структурной релаксации стремятся к квазиравновесным метастабильным структурным состояниям [13].

Под действием внешних воздействий в деформируемом твердом теле происходит изменение структуры активных наноразмерных элементов, а при некоторых критических значениях параметров наблюдается существенная перестройка структуры. Для теоретического описания таких структурных изменений строятся различные математические модели. Одним из наиболее эффективных методов анализа поведения таких нелинейных моделей является теория бифуркаций. В рамках этой теории происходит потеря устойчивости и изменение числа решений нелинейных уравнений (процесс ветвления или бифуркации решений) [14].

В данной работе объектом исследования является фрактальная дислокация [15], которая возникает на дискретной прямоугольной решетке и является одним из неклассических структурных объектов в наноструктурном материале. Описание структурных состояний фрактальной дислокации основывается на теории дробного исчисления [16] и концепции фрактала. Поле деформации фрактальной дислокации, в

общем случае, является комплексным, стохастическим и дискретным [17 – 19]. Наличие дискретности тесно связано с появлением квантовых свойств и квантового хаоса [20], что приводит к существенному изменению поведения поля деформации, усредненных функций и других характеристик фрактальной дислокации. Целью данной работы является дальнейшее исследование поведения структурных состояний поля деформации фрактальной дислокации при наличии бифуркаций решений нелинейных уравнений.

Основные уравнения и ветвление решений. В работе [17] получено выражение для полной энергии E фрактальной дислокации в виде

$$E = E_\varepsilon + \varepsilon_3 n_0 \chi_\alpha; \quad E_\varepsilon = \varepsilon_2 (n_1 + n_2) + \varepsilon_3 n_3, \quad (1)$$

где $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, ε_3 – собственные энергии; n_1, n_2, n_3 – числа заполнения состояний (в диагональном представлении); $n_0 = sn^2(u_\alpha, k)$; k и $u_\alpha = F(\varphi_\alpha, k)$ – модуль и аргумент эллиптических функций Якоби; F – неполный эллиптический интеграл первого рода; φ_α – полярный угол в плоскости Oxy . Незвестная функция χ_α связана с собственной функцией Φ_α соотношением

$$\chi_\alpha = \Phi_\alpha / \left((1-\alpha) I_z^\alpha \Phi_\alpha \right). \quad (2)$$

Здесь I_z^α – оператор дробного интеграла с фрактальным индексом α по безразмерной переменной координате z , определяемый выражением

$$I_z^\alpha \Phi_\alpha = \int_{z_c}^z \Phi_\alpha(\xi) |z - \xi|^{\alpha-1} d\xi / \Gamma(\alpha), \quad (3)$$

где z_c – критическое значение координаты; Γ – гамма функция.

Из уравнения (1) находим функцию

$$g_1 = (1-\alpha) / \chi_\alpha = (1-\alpha) \varepsilon_3 (1-2n_0) / (E - E_\varepsilon). \quad (4)$$

Параметр u допускает интерпретацию как безразмерного смещения точек фрактальной дислокации (поля деформаций), которое связано с параметром λ_α модельными соотношениями (закон Гука)

$$u = \lambda_\alpha / \lambda_0 = F(\varphi, k), \quad u_\alpha = u - u_0, \quad (5)$$

где λ_0 – нормировочный параметр; u_0 – безразмерное постоянное смещение точек фрактальной дислокации; φ – переменный угол. Из (5) следует, что поиск функции смещения u сводится к поиску собственных значений λ_α , удовлетворяющих следующему дифференциальному уравнению [17]

$$D_z^\alpha \Phi_\alpha = \lambda_\alpha \Phi_\alpha. \quad (6)$$

Оператор D_z^α дробной производной с фрактальным индексом α по безразмерной переменной координате z определяется выражением

$$D_z^\alpha \Phi_\alpha = \partial_z \int_{z_c}^z \Phi_\alpha(\xi) |z - \xi|^{-\alpha} d\xi / \Gamma(1-\alpha). \quad (7)$$

При $z > \xi$ оператор D_z^α совпадает с левосторонним оператором $D_{z_c+}^\alpha$, а при $z < \xi$ – с правосторонним оператором $D_{z_c-}^\alpha$ дробных производных Римана-Лиувилля. Использование этих операторов позволяет описать поведение функции Φ_α при переходе через критическое значение $z = z_c$.

Далее находим функцию Φ_α как решение уравнения (6) для задачи типа Коши в виде

$$\Phi_\alpha = h(z_c) |z - z_c|^{\alpha-1} E_{\alpha,\alpha}(\psi_\alpha); \quad \psi_\alpha = \lambda_\alpha |z - z_c|^\alpha; \quad h(z) = I_z^{1-\alpha} \Phi_\alpha, \quad (8)$$

где $E_{\alpha,\alpha}(\psi_\alpha)$ – функция Миттаг-Леффлера [16].

Затем определяем из уравнения (2) функцию χ_α и функцию g_1 из выражения (4) с учетом (8). В результате находим

$$g_1 = \Phi_\alpha / I_z^\alpha \Phi_\alpha = |z - z_c|^{-\alpha} E_{\alpha,\alpha}(\psi_\alpha) / E_{\alpha,2\alpha}(\psi_\alpha). \quad (9)$$

Из уравнения (9) получаем нелинейное уравнение относительно λ_α

$$\lambda_\alpha = g_1 - \Gamma(2\alpha) / \left(|z - z_c|^\alpha \Gamma(\alpha) R_{\alpha 1} \right); \quad R_{\alpha 1} = 1 + \Gamma(2\alpha) \psi_\alpha E_{\alpha,3\alpha}(\psi_\alpha). \quad (10)$$

При выполнении условия $\Gamma(2\alpha)\psi_\alpha E_{\alpha,3\alpha}(\psi_\alpha) \ll 1$ из (10) следует решение для λ_α со сдвигом, зависящим от координаты z

$$\lambda_\alpha = g_1 - \Gamma(2\alpha) / \left(|z - z_c|^\alpha \Gamma(\alpha) \right). \quad (11)$$

Для $\alpha \in [0;1]$ при $|z - z_c| \rightarrow \infty$ из (11) следует, $\lambda_\alpha = g_1$, т.е. совпадает с решением (4).

Дальнейшая процедура выделения λ_α из функций $R_{\alpha 1}$ приводит к новому нелинейному квадратному уравнению относительно λ_α с функциями g_2, g_3 также зависящими от λ_α (ветвление решений или бифуркация)

$$\lambda_\alpha^2 - (g_1 - g_2)\lambda_\alpha - g_1 g_2 + (g_3 / 4) = 0; \quad (12)$$

$$g_2 = \Gamma(3\alpha) / \left(|z - z_c|^\alpha \Gamma(2\alpha) R_{\alpha 2} \right), \quad g_3 = 4\Gamma(3\alpha) / \left(|z - z_c|^{2\alpha} \Gamma(\alpha) R_{\alpha 2} \right),$$

$$R_{\alpha 2} = 1 + \Gamma(3\alpha)\psi_\alpha E_{\alpha,4\alpha}(\psi_\alpha). \quad (13)$$

Усредненные функции поля деформации дислокации. Анализ поведения комплексного поля деформации удобно проводить в терминах усредненных функций. Для этого рассмотрим прямоугольную дискретную решетку с размерами $N_1 \times N_2$. Отклонение узлов этой решетки от состояния покоя описывается оператором смещения $\hat{u}$. Этому оператору ставится в соответствие прямоугольная матрица с матричными элементами u_{nm} , где $n = \overline{1, N_1}$; $m = \overline{1, N_2}$. Указанные элементы находятся при решении нелинейного уравнения (12) с учетом связи (5) методом итераций. Сама итерационная процедура моделирует стохастический процесс на прямоугольной дискретной решетке. Элементы $u_{nm}(z, \alpha)$ в общем случае являются случайными комплексными функциями от двух действительных переменных z и α (безразмерной координаты и фрактальной размерности вдоль оси Oz), а также зависят от ряда других внутренних и внешних управляющих параметров.

Поэтому для описания комплексного поля деформации фрактальной дислокации используются элементы теории случайных матриц и вводятся усредненные функции в рамках статистического подхода, где усреднение выполняется по узловым индексам n, m [18, 19]. Отметим, что при этом усреднение по z, α отсутствует.

Усредненную функцию $M(z, \alpha)$ вводим соотношением

$$M(z, \alpha) = Sp(\hat{\rho}\hat{u}) = M'(z, \alpha) + iM''(z, \alpha), \quad (14)$$

где Sp – операция вычисления следа квадратной матрицы; Re, Im – операции выделения реальной, мнимой частей $M'(z, \alpha) = Re M(z, \alpha)$, $M''(z, \alpha) = Im M(z, \alpha)$ комплексной функции $M(z, \alpha)$; i – мнимая единица; $\hat{\rho} = \hat{\xi}_{N2}^T \hat{\xi}_{N1} / N_2 N_1$; $\sum_{m=1}^{N_2} \sum_{n=1}^{N_1} \rho_{mn} = 1$; символ « T » означает операцию транспонирования;

$\hat{\xi}_{N1}, \hat{\xi}_{N2}$ – вектор-строки размерности $1 \times N_1, 1 \times N_2$, соответственно, и элементами равными единице. Применив операцию эрмитового сопряжения « $+$ » к выражению (14), получим

$$M^+(z, \alpha) = M^*(z, \alpha) = (Sp(\hat{\rho}\hat{u}))^+ = Sp(\hat{u}^+ \hat{\rho}^T) = M' - iM''. \quad (15)$$

Знак « $*$ » означает операцию комплексного сопряжения. Далее вводим комплексные усредненные функции $G_1(z, \alpha), G_2(z, \alpha)$

$$G_1 = Sp(\hat{\rho}^T \hat{\rho} \hat{u} \hat{u}^+) = G'_1 + iG''_1; \quad G'_1 = Re G_1; \quad G''_1 = Im G_1; \quad (16)$$

$$G_2 = Sp(\hat{\rho} \hat{\rho}^T \hat{u}^+ \hat{u}) = G'_2 + iG''_2; \quad G'_2 = Re G_2; \quad G''_2 = Im G_2. \quad (17)$$

Вновь применив операцию « $+$ » к выражениям (16), (17), находим

$$G_1^* = Sp(\hat{u} \hat{u}^+ \hat{\rho}^T \hat{\rho}) = G'_1 - iG''_1; \quad G_2^* = Sp(\hat{u}^+ \hat{u} \hat{\rho} \hat{\rho}^T) = G'_2 - iG''_2. \quad (18)$$

Для учета порядка следования операторов вводим коммутаторы

$$[\hat{\rho}^T \hat{\rho}, \hat{u} \hat{u}^+] = \hat{\rho}^T \hat{\rho} \hat{u} \hat{u}^+ - \hat{u} \hat{u}^+ \hat{\rho}^T \hat{\rho} = \hat{A}_1; \quad [\hat{\rho} \hat{\rho}^T, \hat{u}^+ \hat{u}] = \hat{A}_2 \quad (19)$$

и антикоммутируют

$$\{\hat{\rho}^T \hat{\rho}, \hat{u} \hat{u}^+\} = \hat{\rho}^T \hat{\rho} \hat{u} \hat{u}^+ + \hat{u} \hat{u}^+ \hat{\rho}^T \hat{\rho} = \hat{B}_1; \quad \{\hat{\rho} \hat{\rho}^T, \hat{u}^+ \hat{u}\} = \hat{B}_2. \quad (20)$$

Далее на основе выражений (16)-(20) получим связи

$$Sp \hat{A}_1 = G_1 - G_1^* = 2i G_1''; \quad Sp \hat{B}_1 = G_1 + G_1^* = 2G_1'; \quad (21)$$

$$Sp \hat{A}_2 = G_2 - G_2^* = 2i G_2''; \quad Sp \hat{B}_2 = G_2 + G_2^* = 2G_2'. \quad (22)$$

Операторам $\hat{\rho}^T \hat{\rho}$, $\hat{u} \hat{u}^+$, $\hat{A}_1$, $\hat{B}_1$ ставятся в соответствие квадратные матрицы с размерами $N_1 \times N_1$, а операторам $\hat{\rho} \hat{\rho}^T$, $\hat{u}^+ \hat{u}$, $\hat{A}_2$, $\hat{B}_2$ – с размерами $N_2 \times N_2$. Отметим, что диагональные элементы матриц $\hat{\rho}^T \hat{\rho} \hat{u} \hat{u}^+$ и $\hat{\rho} \hat{\rho}^T \hat{u}^+ \hat{u}$ являются комплексными функциями от (z, α) , в отличие от обычной квантовой теории, где эти элементы являются действительными функциями. Соотношения (21), (22) позволяют извлечь информацию о статистических свойствах фрактальной дислокации по найденным зависимостям G_1' , G_1'' , G_2' , G_2'' .

Численное моделирование и анализ результатов. Для двух ветвей решения нелинейного уравнения (12) с учетом (5) безразмерные комплексные функции смещения $u(z, \alpha)$ запишем в виде

$$u(z, \alpha) = u_{\varepsilon 1}(z, \alpha) = (g_1 - g_2 + g_4)/2; \quad g_4 = ((g_1 + g_2)^2 - g_3)^{1/2}; \quad (23)$$

$$u(z, \alpha) = u_{\varepsilon 2}(z, \alpha) = (g_1 - g_2 - g_4)/2. \quad (24)$$

Функции g_1 , g_2 , g_3 по аналогии с работой [18, 19] моделируем выражениями

$$\begin{aligned} g_1(u, \alpha) &= (1 - \alpha)(1 - 2sn^2(u - u_0, k))/(p_0 - p_1 n - p_2 m - p_3 j); \\ g_2(z, \alpha) &= 2^{-2\alpha} 3^{3\alpha-1/2} |z - z_c|^{-\alpha} \Gamma(\alpha + 1/3) \Gamma(\alpha + 2/3) / \sqrt{\pi} \Gamma(\alpha + 1/2); \\ g_3(z, \alpha) &= 3^{3\alpha-1/2} 2 |z - z_c|^{-2\alpha} \Gamma(\alpha + 1/3) \Gamma(\alpha + 2/3) / \pi. \end{aligned} \quad (25)$$

Отметим, что функции g_2 , g_3 получены из выражений (13) при выполнении условия $\Gamma(3\alpha) \psi_\alpha E_{\alpha, 4\alpha}(\psi_\alpha) \ll 1$ для функции $R_{\alpha 2}$. Здесь p_0, p_1, p_2, p_3 – некоторые управляющие параметры. Значения исходных данных: $k = 0.5$; $\alpha = 0.5$; $u_0 = 29.537$; $p_0 = 0.01$; $p_1 = 0.152$; $p_2 = p_3 = 0$. Указанный выбор параметров p_0, p_1, p_2, p_3 соответствует состоянию прямоугольной решетки с фрактальной дислокацией, локализованной вблизи оси Om [18]. Начальное условие $u_{1,1} = 0 + 0 \cdot i$; $n = \overline{1; 30}$; $m = \overline{1; 40}$. Заполнение матрицы $\hat{u}$ осуществлялось по строкам. Координата z определялась зависимостью $z = z_j = 0.053 + 0.1(j-1)$, где $j = \overline{1; 67}$. При этом значения z изменялись на отрезке $[0.053; 6.653]$ с шагом $z_h = 0.1$.

С целью исследования влияния дискретности вдоль оси Oz объемной дискретной решетки (описываемой целочисленными индексами n, m, j) для величины z_c выбирались следующие три значения: $z_{c1} = 2.7537$, $z_{c2} = 2.803$, $z_{c3} = 2.8523$, расположенных между соседними узловыми значениями $z_j = z_{28} = 2.753$ и $z_j = z_{29} = 2.853$. Решение нелинейных уравнений (23), (24) находится методом итераций по индексу m .

Далее на основе выражения (14) получены зависимости усредненных функций $M'(z)$, $M''(z)$ при фиксированном значении $\alpha = 0.5$ (рис. 1). Поведение функции $M'(z)$ является регулярным, а функции $M''(z)$ – стохастическим. Существенные изменения указанных зависимостей происходят в области $z \in [z_{26}, z_{31}]$. Так для первой ветви функции $u_{\varepsilon 1}$ на зависимости $M'(z)$ (рис. 1, а) наблюдаются два локальных максимума при z_{27} , z_{29} и локальный минимум при z_{28} , четыре нуля функции $M'(z)$ при $z = z_{as}$, $s = \overline{1, 4}$; $z_{as} \in [z_{26}, z_{31}]$. Амплитуда локального максимума при z_{27} больше, чем амплитуда локального максимума при z_{29} (z_{c1} ближе к узловой точке z_{28}). Взаимное расположение узловых z_j , критического значения z_{c1} , нулевых z_{as} точек следующее:

$$z_{a1} < z_{27} < z_{a2} < z_{28} < z_{c1} < z_{a3} < z_{29} < z_{a4}.$$

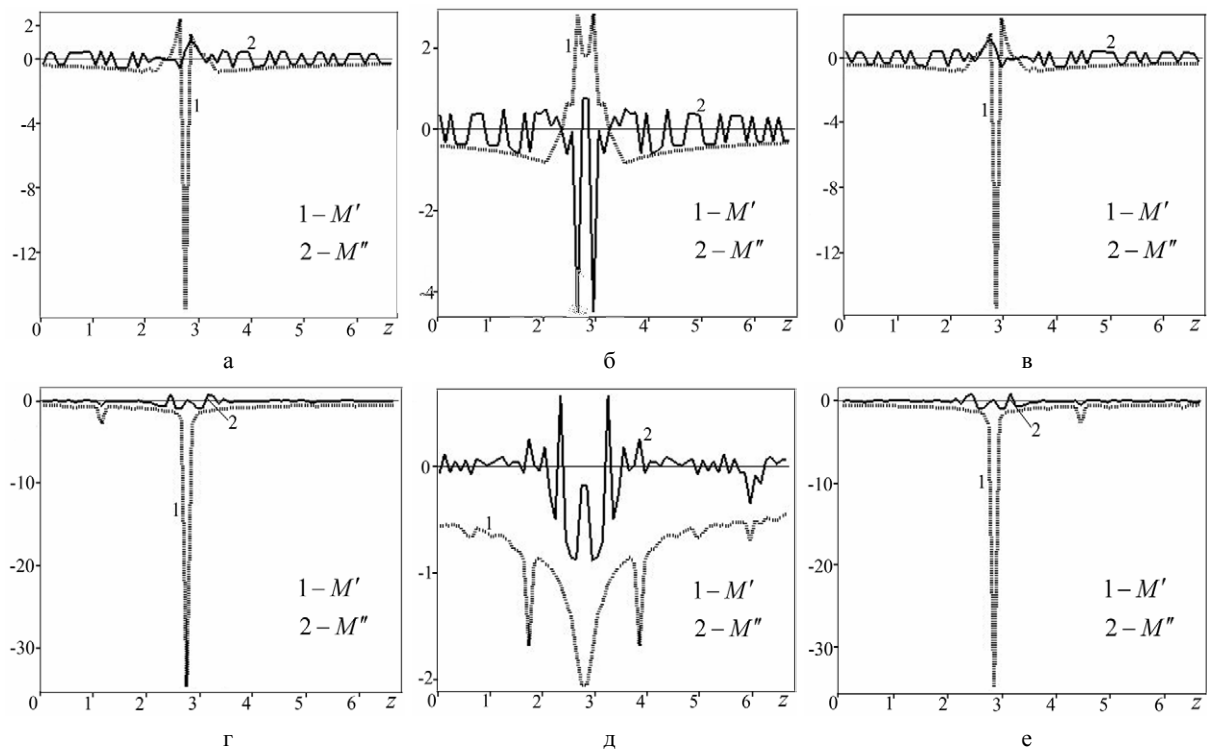


Рис. 1. Зависимости усредненных функций M' , M'' от z : а, б, в – для первой ветви $u_{\varepsilon 1}$; г, д, е – для второй ветви $u_{\varepsilon 2}$; а, г – $z_{c1} = 2.7537$; б, д – $z_{c2} = 2.803$; в, е – $z_{c3} = 2.8523$.

Когда z_{c3} находится вблизи соседней узловой точки z_{29} локальные максимумы наблюдаются в узловых точках z_{28} и z_{30} , а локальный минимум в точке z_{29} (рис. 1, в). Четыре нуля функции $M'(z)$ находятся при $z = z_{b5}$. Взаимное расположение точек следующее

$$z_{b1} < z_{28} < z_{b2} < z_{c3} < z_{29} < z_{b3} < z_{30} < z_{b4}.$$

При этом для амплитуд локальных максимумов устанавливаются обратные соотношения по сравнению с рис. 1,а. В случае, когда z_{c2} находится посередине между соседними узловыми точками z_{28} и z_{29} , два локальных максимума при z_{27} и z_{30} имеют одинаковые амплитуды (рис. 1,б) и реализуется только два нуля функции $M'(z)$. Данное поведение $M'(z)$ при изменении z_c можно интерпретировать как эффект «переползания» дислокации с одной узловой плоскости на другую, который сопровождается изменением амплитуд локальных максимумов и глубины локального минимума. Для второй ветви $u_{\varepsilon 2}$ при $z \in [z_{26}, z_{31}]$ на зависимостях $M'(z)$ (рис. 1,г-е) нули функции отсутствуют, наблюдается один локальный минимум с изменяющейся глубиной при изменении критического значения z_c . Вне отрезка $[z_{26}, z_{31}]$ на кривых $M'(z)$ наблюдаются дополнительные пики с меньшей амплитудой. Для функции $M''(z)$ характерно ярко выраженное стохастическое поведение, а для функции $M'(z)$ – практически регулярное поведение. Зависимости функций $G_1(z, \alpha)$, $G_2(z, \alpha)$ приведены в работе [19]. Анализ поведения безразмерной функции смещения поля деформации фрактальной дислокации выполним для $z_c = 0$ и фиксированного узлового значения $z = 2.753$. Переменные параметры

$$p_1 = p_{10}(am + 1); \quad p_2 = p_{20}(bn + 1). \quad (26)$$

учитывают нелинейную связь состояний узлов двумерной дискретной решетки и зависят от решеточных индексов $n = \overline{1, 30}$ и $m = \overline{1, 40}$. При этом постоянные параметры выбирались следующими: $p_0 = 0.01$; $p_3 = 0$; $p_{10} = -p_{20} = -0.00075$; $\alpha = 0.5$; $k = 0.5$; $u_0 = 29.537$. Заполнение матрицы $\hat{u} = \{u_{nm}\}$ осуществляется по строкам, $u_{1,1} = 0 + 0 \cdot i$.

Реальные части функций смещения $\text{Re}u_{\varepsilon 1}$, $\text{Re}u_{\varepsilon 2}$ (рис. 2) иллюстрируют новые структурные состояния поля деформации фрактальной дислокации.

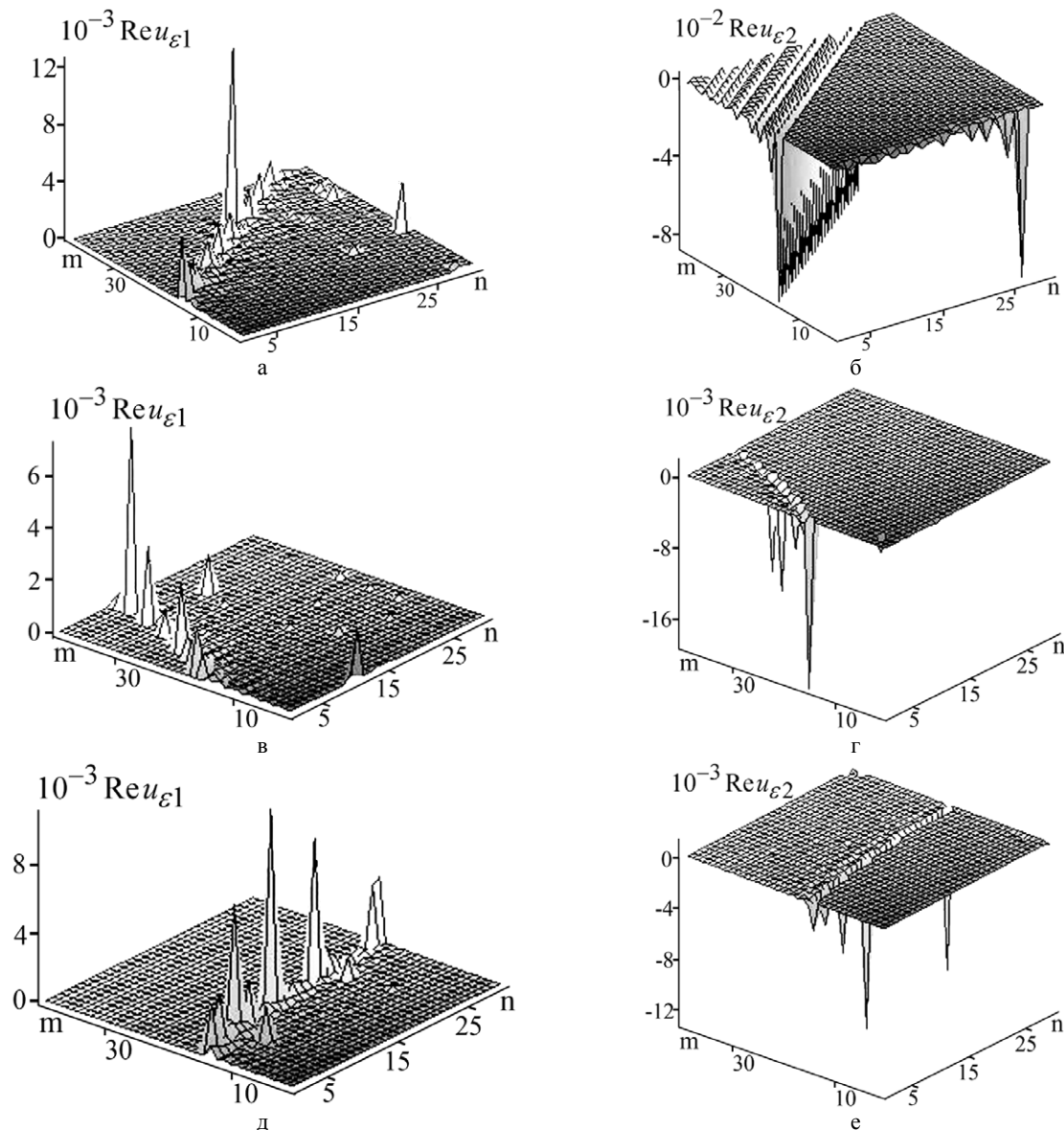


Рис. 2. Зависимости реальных частей безразмерных функций смещения $Reu_{\varepsilon 1}$, $Reu_{\varepsilon 2}$ от решеточных индексов n , m : а, б – $a = b = 0$; в, г – $a = 0.04243$; $b = 0$; д, е – $a = 0$; $b = 0.04243$.

Отличные от нуля мнимые части функций смещения свидетельствуют об эффективном затухании. Рис. 2,а,б соответствуют структурным состояниям линейной фрактальной дислокации двух различных ветвей функции смещения $Reu_{\varepsilon 1}$ (23) и $Reu_{\varepsilon 2}$ (24), у которых плоскости особых точек ориентированы под углом к осям On , Om .

Учет нелинейной связи (26) между узлами решетки приводит к появлению новых структурных состояний, сопровождающихся изменением кривизны линейной дислокации (рис. 2, в-е).

Выводы. Учет зависимости функции смещения от z (по толщине) приводит к появлению двух ветвей $u = u_{\varepsilon 1}$ и $u = u_{\varepsilon 2}$ (эффект ветвления или бифуркации решений). Поведение усредненной функции $M'(z)$ – регулярное, а функции $M''(z)$ – стохастическое. Выбор критического значения z_c между двумя дискретными соседними узловыми плоскостями существенно влияет на поведение усредненных функций $M'(z)$, $M''(z)$, что свидетельствует о наличии квантовых и необычных статистических свойств поля деформации фрактальной дислокации. При изменении z_c имеет место эффект «переползания» дислокации с одной узловой плоскости на другую. Наличие нелинейной связи между узлами двумерной дискретной решетки в конкретной узловой плоскости $z = z_j$ приводит к возникновению новых структурных состояний дислокации и изменению ее кривизны.

РЕЗЮМЕ

Для опису поведінки комплексного поля деформації фрактальної дислокації в рамках статистичного підходу вводяться усереднені комплексні функції. Показано, що у функції зміщення і усереднених функцій існують мнимі частини, які свідчать про наявність ефективного загасання. Методом чисельного моделювання показано, що наявність нелінійної зв'язки між станами вузлів двовимірної дискретної решітки призводить до утворення нових структурних станів поля деформації і виникнення кривизни лінійної фрактальної дислокації. Показано, що має місце ефект розгалуження рішень, наявність квантових і незвичайних статистичних властивостей поля деформації.

Ключові слова: фрактальна дислокація, комплексне поле деформації, структурний стан, кривизна дислокації, біфуркація.

SUMMARY

To describe the behavior of complex fractal dislocation deformation field in the statistical approach introduced averaged complex functions. It is shown that the function of displacement and average functions, there are imaginary parts, which indicate the presence of an effective damping. By numerical simulation shows that the presence of nonlinear coupling between the states of two-dimensional the discrete lattice nodes leads to the formation of new structural states deformation field and the appearance of the curvature of the linear fractal dislocation. It is shown that there is an effect bifurcation of solutions, the presence of quantum and unusual statistical properties of deformation field.

Keywords: fractal dislocation, complex deformation field, structural state, curvature of dislocation, bifurcation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бауместер Д. Физика квантовой информации / Д. Бауместер, А. Экерт, А. Цайлингер. – М.: Постмаркет, 2002. – 376 с.
2. Валиев К. А. Квантовые компьютеры: надежды и реальность / К. А. Валиев, А. А. Кокин. – Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. – 351 с.
3. Петрушкин С. В. Лазерное охлаждение твердых тел / С. В. Петрушкин, В. В. Самарцев. – М.: Физматлит, 2005. – 224 с.
4. Копвиллем У. Х. Световое эхо и перспективы его применения в науке и технике / У. Х. Копвиллем // Известия АН СССР. Сер. физ. – 1973. – Т. 37, № 10. – С. 2010-2021.
5. Копвиллем У. Х. Поляризационное эхо / У. Х. Копвиллем, С. В. Пранц. – М.: Наука, 1985. – 192 с.
6. Наноразмерные пленки EuO:Fe на подложках Si, InSb, GaAs: свойства и создание комнатнотемпературного спинового транзистора / А. С. Борухович, Н. И. Игнатьева, О. Ф. Демиденко, К. И. Янушкевич // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф. (г. Минск, 20-23 окт. 2009 г.). – Минск, 2009. – Т. 3. – С. 206-208.
7. Синтез SBT-покрытий золь-гель методом / В. В. Сидский, А. В. Семченко, В. Е. Гайшун и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф., (г. Минск, 20-23 окт. 2009 г.). – Минск, 2009. – Т. 3. – С. 357-359.
8. Абрамов В. С. Световое эхо на системе металлических агрегатов / В. С. Абрамов, У. Х. Копвиллем // Известия АН СССР. Сер. физ. – 1973. – Т. 37, № 10. – С. 2198-2202.
9. Шпак А. Н. Кластерные и наноструктурные материалы / А. Н. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский. – К.: Академперіодика, 2001. – Т. 1 – 588 с.
10. Varyukhin V. N. Influence of preliminary hydrostatic pressure treatment on the electrical resistance and structure of amorphous $\text{Co}_{67}\text{Cr}_7\text{Fe}_4\text{Si}_8\text{B}_{14}$ alloy / V. N. Varyukhin, T. T. Moroz, V. S. Abramov // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20, № 1. – С. 82-89.
11. Иерархия кинетик внутреннего трения после импульсного воздействия на материал / О. И. Дацко, В. С. Абрамов, В. Ю. Дмитренко, В. В. Чижко // Конденсированные среды и межфазные границы – 2005. – Т. 7, № 3. – С. 268-272.
12. Бушуев В. А. Необычные особенности дифракции в кристаллах фемтосекундных импульсов рентгеновского лазера на свободных электронах / В. А. Бушуев // Металлофизика и новейшие технологии. – 2010. – Т. 32, № 1. – С. 23-31.
13. Дацко И. О. Максимумы на кинетиках декремента затухающих колебаний порошка, обусловленные самопроизвольной структурной перестройкой материала на воздействие последовательностью импульсов слабого магнитного поля / О. И. Дацко, В. С. Абрамов, И. О. Дацко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2010. – Т. 32, № 3. – С. 321-330.
14. Структуры и хаос в нелинейных средах / Т. С. Ахромеева, С. П. Курдюмов, С. П. Малинецкий, А. А. Самарский. – М.: Физматлит, 2007. – 488 с.
15. Абрамов В. С. Фрактальная дислокация как один из неклассических структурных объектов в наноразмерных системах / В. С. Абрамов // Тезисы II Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь, Россия, Украина» (НАНО-2010), (г. Киев, 19-22 окт. 2010 г.). – Киев, 2010. – С. 30.
16. Самко С. Г. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения / С. Г. Самко, А. А. Килбас, О. И. Маричев. – Минск: Наука и техника, 1987. – 687 с.
17. Абрамова О. П. Особенности поведения энергетического спектра и поля деформаций фрактальной дислокации / О. П. Абрамова, В. С. Абрамов // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2008. – Вип. 1, ч. 1. – С. 189-194.
18. Абрамов В. С. Влияние длины и фрактальной размерности на стохастическое поле деформаций дислокации / В. С. Абрамов, О. П. Абрамова // Физико-математическое моделирование систем: материалы VI Междунар. семинара (г. Воронеж, 27-28 нояб. 2009 г.). – Воронеж, 2009. – Ч. 1. – С. 85-90.
19. Абрамов В. С. Особенности поведения комплексного поля деформации фрактальной дислокации конечной длины / В. С. Абрамов, О. П. Абрамова // Физико-математическое моделирование систем: материалы VII Междунар. семинара (г. Воронеж, 26-27 нояб. 2010 г.). – 2010. – Ч. 1. – С. 11-18.
20. Штокман Х. Ю. Квантовый хаос / Х. Ю. Штокман. – М.: Физматлит, 2004. – 376 с.

Поступила в редакцию 16.06.2011 г.

ДЕТЕРМИНИРОВАННОЕ И СТОХАСТИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕСТРОЙКОЙ СТРУКТУРЫ ФРАКТАЛЬНОЙ ДИСЛОКАЦИИ

О. П. Абрамова, С. В. Абрамов

Для описания структуры стохастического поля деформации дислокации получено основное нелинейное уравнение, учитывающее переменную фрактальную размерность в плоскостях параллельных плоскости основной прямоугольной дискретной решетки. Решения нелинейного модельного уравнения для безразмерных переменных смещений отдельных точек фрактальной дислокации получены методом итераций. На основе статистического подхода вводятся усредненные характеристики. Методом численного моделирования исследовано поведение усредненных характеристик, влияние на них управляющих параметров и изменений фрактальной размерности. Показано, что детерминированное и стохастическое управления на прямоугольной дискретной решетке приводят к перестройке структуры поля деформации фрактальной дислокации: изменению ориентации дислокации, переходам из одних структурных состояний в другие.

Ключевые слова: фрактальная дислокация, поле деформации, стохастичность, перестройка структуры, управляющие параметры.

Введение. Развитие нанотехнологий [1] требует создания новых материалов, обладающих определенными механическими свойствами. В деформированном твердом теле эти свойства определяются структурой материала, например, пластичность материала определяется движением ансамбля дислокаций. Описание дефектов с фрактальной структурой (кластеры, дислокации [2] и т.д.) в нелинейных средах [3] требует разработки новых теоретических подходов. Ранее в работе [4] в рамках двумерной нелинейной модели при произвольных смещениях атомов в условиях сдвига исследовалась перестройка деформации кристаллической решетки: обнаружен бифуркационный переход от чисто упругой к упруго-пластической деформации, а также переход в неупорядоченное состояние. Нелинейная многомодовая динамика образования дефектно-деформационных мезоструктур (кластеров) и их самоорганизация в кристаллах под действием внешних потоков энергии рассматривалась в работе [5]. Инверсия (кривые нагревания проходят выше кривых охлаждения) модуля сдвига для объемного аморфного стекла Cz-Si (после дополнительных отжигов при 270°C) обнаружена в работе [6]. Обсуждается возможная природа этого явления: структурные элементы пластинчатой формы переходят в сферическую и наоборот. Изучение структуры нанопористого углерода методом малоуглового рентгеновского рассеяния [7] дает спад интенсивности рассеяния по степенному закону с дробным значением показателя степени. Данный факт свидетельствует о том, что структурные элементы нанопористого углерода имеют фрактальную природу. Управление выше указанными процессами сдвиговых деформаций, действий внешних потоков энергии, нагрева, охлаждения, рентгеновского рассеяния может носить как детерминированный, так и стохастический характер.

Для описания полей напряжений и деформаций фрактальной дислокации в работах [8-13] предложено использование теории дробного исчисления и концепции фрактала. В работе [8] получен оператор плотности энергии для отдельной дислокации в представлении чисел заполнения энергетических состояний с учетом фрактального характера полей деформаций и напряжений вокруг оси дислокации. Дано графическое представление и выполнен анализ выражений для энергий основных состояний с учетом их чисел заполнения. В работах [9, 10] исследуется поведение поля деформации фрактальной дислокации при изменении ряда энергетических и структурных параметров: наблюдается эффект поворота и «переползания» дислокации. В работах [11-13] получены уравнения, связывающие параметры энергетического спектра отдельной фрактальной дислокации с характеристиками структуры, полей деформаций и напряжений самой дислокации и фрактальной среды. Показано, что при изменении управляющих параметров, стохастическое поведение полей деформаций и напряжений отдельной дислокации переходит в стохастическое состояние всей фрактальной среды.

В данной работе исследуется фрактальная дислокация (один из структурных объектов наноразмерной системы), у которой поля деформаций и напряжений носят стохастический характер и возможность управления ее структурой.

Основные нелинейные уравнения. Основное нелинейное уравнение для безразмерных переменных смещений u отдельных точек фрактальной дислокации имеет вид [8, 11, 13]

$$u = (1 - \alpha)S(u - u_0, k_1) / Q_{k1}; \quad (1)$$

$$S(u - u_0, k_1) = 1 - 2 \operatorname{sn}^2(u - u_0, k_1); \quad Q_{k1}(n, m, j) = p_0 - p_1 n - p_2 m - p_3 j. \quad (2)$$

Здесь α – фрактальная размерность поля деформации вдоль оси Oz ; u_0 – постоянное (критическое)

смещение; k_1 – модуль функции эллиптического синуса; параметры p_0, p_1, p_2, p_3 являются управляющими; целые числа n, m, j характеризуют объемную дискретную решетку ($n = \overline{1, N_1}$; $m = \overline{1, N_2}$; $j = \overline{1, N_3}$), $u = F(\varphi_1, k_1)$, F – неполный эллиптический интеграл первого рода.

В работах [8 – 12] решение уравнения (1) строилось методом итераций при фиксированных значениях параметров: $k_1 = 0.5$ и $j = 1$. В данной работе модуль k_1 является переменным. При этом значения модуля $k_1 \in [0; 1]$ можно интерпретировать как фрактальную размерность объекта типа фрактальной линии. Фрактальные поверхности (плоскости) имеют размерность $k_1 \in [1; 2]$. Поскольку модуль эллиптического синуса определен только для значений $k_1 \in [-1; 1]$, то для перехода к варианту модуля $k_1 \in [1; 2]$ выполним следующие преобразования выражения (1).

Введем смещенную функцию $u_\alpha = u - u_0$ и перепишем уравнение (1) в виде

$$u_\alpha = -u_0 + (1 - \alpha)S(u_\alpha, k_1) / Q_{k1}. \quad (3)$$

Уравнение (3) отличается от (1) постоянным слагаемым, связанным с критическим смещением u_0 и его можно решать методом итераций относительно смещения u_α . С целью реализации варианта при $k_1 > 1$, сделаем переход

$$u_\alpha = (u - u_0) / k_2; \quad k_1 = 1 / k_2, \quad k_2 \in [-1; 1] \quad (4)$$

При этом выражение (3) приводится к виду

$$u = u_0(1 - k_2) + (1 - \alpha) \left(k_2^2 - 2 \operatorname{sn}^2(u - u_0, k_2) \right) / (k_2 Q_{k2}), \quad (5)$$

$$Q_{k2}(n, m, j) = q_0 - q_1 n - q_2 m - q_3 j \quad (6)$$

с новыми управляющими параметрами q_0, q_1, q_2, q_3 .

При исследовании поведения стохастического поля деформации фрактальной дислокации полезными являются усредненные функции и характеристики, которые находятся в рамках статистического подхода [13]. Для этого вводятся операторы полей смещений $\hat{u}$ и плотности состояний $\hat{\rho}$. Этим операторам ставятся в соответствие матрицы с матричными элементами $u_{nm}(\alpha)$ и $\rho_{mn} = 1 / N_2 N_1$. Прямоугольные матрицы $\hat{u}$ и $\hat{\rho}$ имеют размеры $N_1 \times N_2$ и $N_2 \times N_1$, соответственно. Для однородного распределения оператор $\hat{\rho}$ имеет вид

$$\hat{\rho} = \hat{\xi}_{N2}^T \hat{\xi}_{N1} / N_2 N_1. \quad (7)$$

Знак « T » означает операцию транспонирования, а $\hat{\xi}_{N1}$, $\hat{\xi}_{N2}$ – вектор-строки с единичными элементами.

Введем усредненную функцию $M(\alpha)$ [13]

$$M(\alpha) = Sp(\hat{\rho} \hat{u}) = M'(\alpha) + i M''(\alpha); \quad M'(\alpha) = \operatorname{Re} M; \quad M''(\alpha) = \operatorname{Im} M. \quad (8)$$

Здесь Sp – операция вычисления следа квадратной матрицы; Re , Im – выделение реальной и мнимой частей комплексной функции $M(\alpha)$; i – мнимая единица.

Оператору полей смещения $\hat{u}^+$ соответствует матрица, которая имеет матричные элементы $u_{mn}^*(\alpha)$. Значки « $*$ », « $+$ » означают операции комплексного, эрмитового сопряжения. Применив операцию эрмитового сопряжения к выражениям вида (8), находим

$$M^+(\alpha) = M^*(\alpha); \quad M^*(\alpha) = Sp(\hat{u}^+ \hat{\rho}^T) = M'(\alpha) - i M''(\alpha). \quad (9)$$

На основе уравнений (8), (9) вводим усредненные функции G_0, G_1, G_2 в виде

$$G_0(\alpha) = M \cdot M^*; \quad G_1(\alpha) = Sp(\hat{\rho}^T \hat{\rho} \hat{u} \hat{u}^+); \quad G_2(\alpha) = Sp(\hat{\rho} \hat{\rho}^T \hat{u}^+ \hat{u}). \quad (10)$$

Для описания отклонений вводим разностные функции

$$H_1(\alpha) = G_1 - G_0; \quad H_2(\alpha) = G_2 - G_0; \quad H_3(\alpha) = G_1 - G_2. \quad (11)$$

Численное моделирование и анализ результатов. На основе нелинейных уравнений (1), (5) с переменными модулями k_1, k_2 методом итераций по переменной m выполнено численное моделирование функции смещения u для ряда вариантов выбора управляющих параметров.

Итерационная процедура моделирует стохастический процесс на прямоугольной дискретной решетке с размерами $N_1 \times N_2 = 30 \times 40$. Поведение поля деформации зависит от стохастических процес-

сов, управление которыми осуществляется путем выбора итерационной процедуры и управляющих параметров.

Детерминированное управление осуществляется путем изменения управляющих параметров p_0, p_1, p_2, p_3 и (или) q_0, q_1, q_2, q_3 . Стохастическое управление – это выбор итерационной процедуры. Совместное (стохастическое и детерминированное) управление возможно, если указанные параметры и модули k_1, k_2 являются функциями от решеточных индексов n, m, j , например,

$$\begin{aligned} p_1 &= h_1 m + p_{10}, & p_2 &= h_2 n + p_{20}, & p_3 &= h_3 m + p_{30}, & q_1 &= d_1 m + q_{10}, & q_2 &= d_2 n + q_{20}, \\ q_3 &= d_3 m + q_{30}, & k_1 &= c_1 - a_1 n - b_1 m, & a_1 &= c_1 / n_0, & b_1 &= c_1 / m_0, \\ k_2 &= c_2 - a_2 n - b_2 m, & a_2 &= c_2 / n_0, & b_2 &= c_2 / m_0. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь h_1, h_2, h_3 ; p_{10}, p_{20}, p_{30} ; d_1, d_2, d_3 ; q_{10}, q_{20}, q_{30} ; c_1, c_2 ; n_0, m_0 – постоянные параметры.

В качестве примера приведем результаты численного моделирования (рис. 1) для функций смещения u при следующих значениях параметров: $\alpha = 0.5$; $u_0 = 29.537$; $j = 1$; $n = \overline{1; 30}$; $m = \overline{1; 40}$; $u_{1,1,1} = 0$; $p_0 = q_0 = 0,01$; $p_{30} = q_{30} = 0$; $p_{10} = p_{20} = -0.00075$; $q_{10} = q_{20} = -0.00075$; $h_1 = d_1 = 0$; $h_2 = d_2 = 0$; $h_3 = d_3 = 0$; $c_1 = c_2 = 1$; $n_0 = 29.357$; $m_0 = 39.123$.

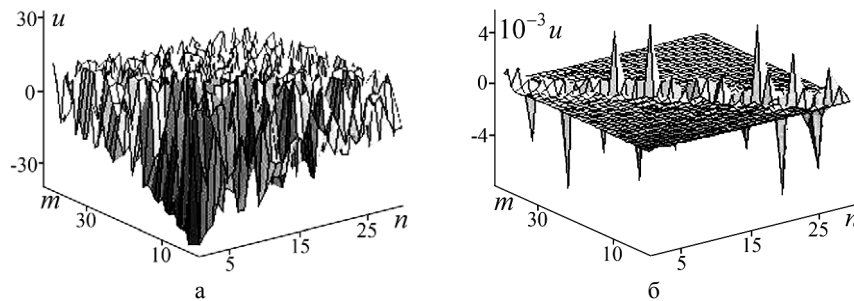


Рис. 1. Зависимости функций смещения u с переменными модулями от решеточных индексов n и m , полученных: а) на основе уравнения (1) с переменным модулем k_1 ; б) на основе уравнения (5) с переменным модулем k_2 .

Полученный результат (рис. 1,а) соответствует искаженному стохастическому состоянию всей решетки, что связано с учетом переменного модуля k_1 . При этом модуль k_1 , как функция от (n, m) , принимает значения $k_1 \in (-k_{\varphi 1}; k_{\varphi 2})$, где $k_{\varphi 1} = 1.0443$, $k_{\varphi 2} = 0.9404$.

Дальнейший переход к другому переменному модулю k_2 сопровождается появлением фрактальной дислокации (рис. 1,б), детальная структура которой представлена на рис. 2.

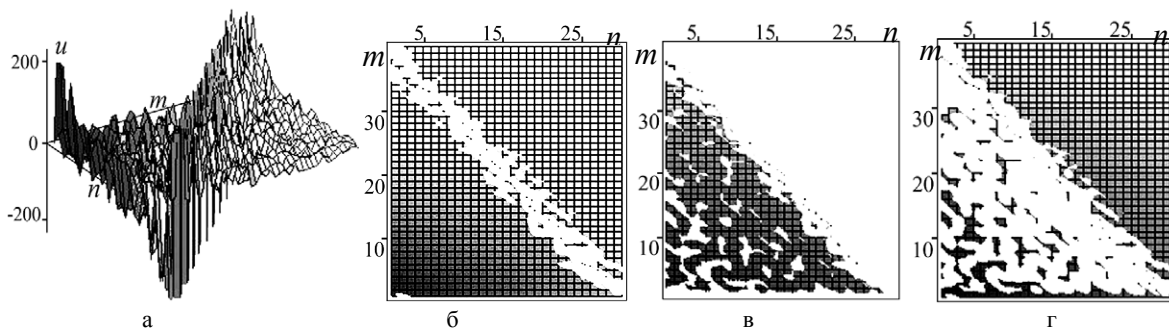


Рис. 2. Фрагменты зависимости сечений функции смещения u от n и m , полученной на основе уравнения (5) с переменным модулем k_2 : а) $u \in [-200, 200]$; вид сверху; б) $u \in [-200, 200]$; в) $u \in [-200, 0]$; г) $u \in [0, 200]$.

Рис. 2, б, в, г подтверждают фрактальный характер дислокации и позволяют оценить переменную фрактальную размерность сечений, полученных при пересечении поверхности дислокации плоскостями параллельными плоскости Onm .

Переход от одного переменного модуля k_1 к другому k_2 отражается и на поведении усредненных функций. На рис. 3 представлены зависимости усредненных характеристик (7) – (10), построенных

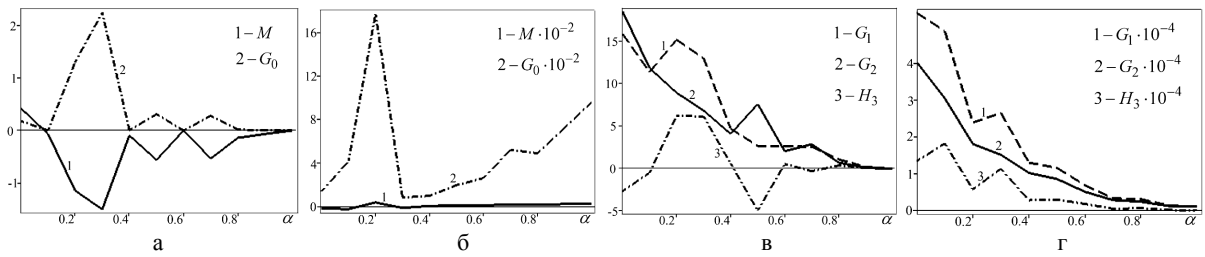


Рис. 3. Зависимости усредненных функций M, G_0, G_1, G_2, H_3 от α на основе функций смещения u , полученных при решении уравнений (1) (а, в) и (5) (б, г).

на основе функций смещения u , полученных при решении уравнения (1) (рис. 3, а, в) и уравнения (5) (рис. 3, б, г). Усредненные характеристики (рис. 3, а, в) описывают начальное искаженное стохастическое состояние всей решетки, а характеристики (рис. 3, б, г) – состояние решетки с возникшей фрактальной дислокацией. На указанных зависимостях функций M, G_0, G_1, G_2, H_3 от α имеются особенности типа локальных максимумов, минимумов, точек перегиба при некоторых особых значениях переменной α . При $\alpha = 1$ функции M, G_0, G_1, G_2, H_3 , полученные на основе функции смещения u при решении уравнения (1), обращаются в ноль (рис. 3, а, в). Однако, эти же функции, полученные на основе функции смещения u при решении уравнения (5), для $\alpha = 1$ отличны от нуля. Это связано с дополнительным вкладом от слагаемого $u_0(1 - k_2)$ в нелинейном уравнении (5).

Другие отличительные особенности усредненных характеристик связаны с наличием пересечений у функций G_1, G_2 или нулей у функции H_3 , полученных на основе функции смещения u при решении уравнения (1). Для соответствующих функций G_1, G_2, H_3 , полученных на основе функции смещения u при решении уравнения (5) эти особенности отсутствуют, поскольку $G_1 > G_2$ при всех $\alpha \in [0; 1]$. Данный факт можно интерпретировать как эффект «расталкивания» кривых G_1 и G_2 (рис. 3, г), который сопровождается возникновением фрактальной дислокации из-за появления новых особых точек у переменного модуля $k_2 = c_2 - a_2 n - b_2 m$. Этот механизм перестройки структуры стохастического поля деформации и возникновения дислокации отличен от механизма из работы [12], где изменялись только постоянные управляющие параметры p_{10}, p_{20} .

Детерминированное управление выполнено для постоянного значения модуля $k_1 = 0.5$ путем изменения управляющих параметров p_{10}, p_{20} (рис. 4).

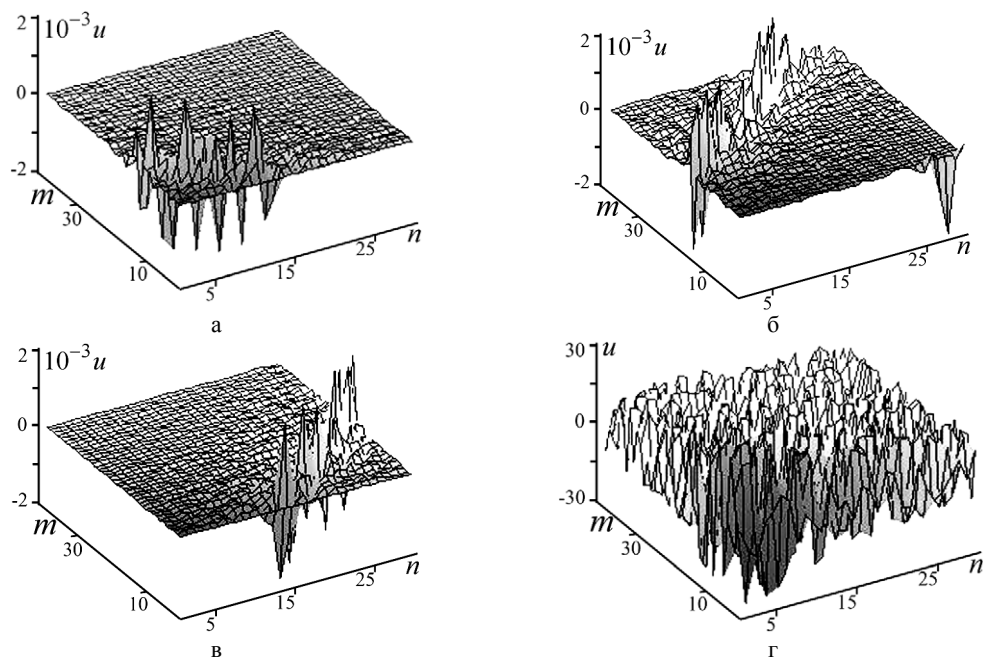


Рис. 4. Зависимости безразмерной функции смещения u от n и m при постоянном модуле $k_1 = 0.5$: а) $p_{10} = p_{20} = 0.00075$; б) $p_{10} = -p_{20} = -0.00075$; в) $p_{10} = -p_{20} = 0.00075$; г) $p_{10} = p_{20} = -0.00075$.

Перестройка структуры поля деформации, возникающая при изменении управляющих параметров p_{10}, p_{20} сопровождается переходом всей наноразмерной системы из одного структурного состояния (рис. 4, а) в другие (рис. 4, б-г). При этом структурные состояния интерпретируются как состояния с фрактальной дислокацией, ориентированной под различными углами к осям On и Om (рис. 4, а-в), и стохастическое состояние всей решетки (рис. 4, г). Полученное состояние (рис. 4, г) совпадает со стохастическим состоянием всей прямоугольной дискретной решетки из работы [12], полученном при значении управляющих параметров $p_{10} = p_{20} = -0.00075$ и постоянном значении модуля $k_1 = 0.5$.

Стохастическое управление осуществляем путем выбора итерационной процедуры. Результаты приведены на рис. 5. Усредненные функции (8)-(10) демонстрируют ярко выраженные немонотонные зависимости от фрактальной размерности α (рис. 5). На кривых имеются особенности типа локальных максимумов, минимумов, точек перегиба, угловые особенности. Такое поведение свидетельствует о существенных отклонениях от классических зависимостей для функций типа экспоненциальных. Поведение усредненных функций от α зависит от выбора итерационной процедуры (рис. 5, а, б). В областях пересечения кривых выполняются условия: $G_1(\alpha) = G_2(\alpha)$, $H_1(\alpha) = H_2(\alpha)$ или $H_3(\alpha) = 0$, которые позволяют найти критические значения α .

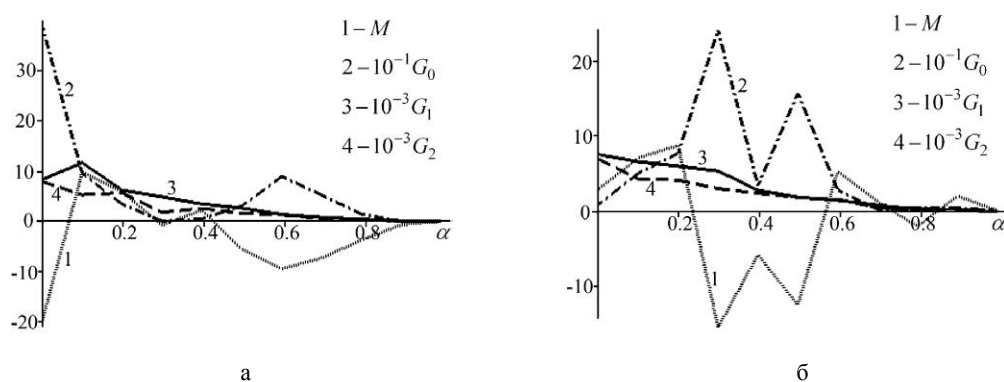


Рис. 5. Зависимости функций M, G_0, G_1, G_2 от $\alpha \in [0; 1]$ при постоянном модуле $k_1 = 0.5$ для $p_{10} = -p_{20} = -0.00075$: а) итерации по m ; б) итерации по n .

Выводы. Управление переменным модулем k_1 сопровождается искажением стохастического состояния поля деформации на всей прямоугольной решетке. Переход к другому переменному модулю k_2 приводит к возникновению другого структурного состояния с фрактальной дислокацией.

Детерминированное (путем изменения управляющих параметров) и стохастическое (путем выбора итерационной процедуры) управления приводят к изменению ориентации фрактальной дислокации и структуры стохастического поля деформации.

Анализ зависимостей усредненных функций от фрактальной размерности α дает возможность определить значения α , при которых возникают пересечения кривых, локальные экстремумы, точки перегиба. Эти особенности поведения усредненных функций связаны с механизмами перестройки, как структуры самой фрактальной дислокации, так и всего поля деформации на всей прямоугольной дискретной решетке.

Перестройка структуры поля деформации происходит при переходе через критические значения фрактальной размерности α .

РЕЗЮМЕ

Для опису структури стохастичного поля деформації дислокації отримано основне нелінійне рівняння, що враховує змінну фрактальну розмірність в площині паралельних плоскості основної прямокутної дискретної ґрати. Розв'язання нелінійного модельного рівняння для безрозмірних змінних зміщень окремих точок фрактальної дислокації отримані методом ітерацій. На основі статистичного підходу вводяться усереднені характеристики. Методом чисельного моделювання досліджено поведінку усереднених характеристик, вплив на них керуючих параметрів і змін фрактальної розмірності. Показано, що детерміноване і стохастичне керування на прямокутних дискретних ґратах призводять до перебудови структури поля деформації фрактальної дислокації: зміні орієнтації дислокації, переходом з одних структурних станів в інші.

Ключові слова: фрактальна дислокація, поле деформації, стохастичність, перебудова структури, параметри, що керують.

SUMMARY

In order to describe the structure of stochastic deformation field, the basic nonlinear equation taking into account a variable fractal dimension in planes parallel to the plane of basic rectangular discrete lattice are obtained. The solution of the non-linear model equation for dimensionless variable displacements of separate fractal dislocation points is found using the iterative method. Average characteristics are introduced on the basis of the statistical approach. The behavior of average characteristics and the way they are influenced by governing parameters and the changes in fractal dimension are investigated by the numerical modeling method. It is shown that deterministic and stochastic governing on a rectangular discrete grate result in the alteration of the structure of the fractal dislocation deformation field: change of the dislocation orientation, transitions from one kind of structural states to another.

Keywords: fractal dislocation, deformation field, stochastic, structure alteration, governing parameters.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шпак А. Н. Кластерные и наноструктурных материалы / А. Н. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский. – К.: Академперіодика, 2001. – Т. 1 – 588 с.
2. Bending Crystals: Emergence of Fractal Dislocation Structures / Y. S. Chen, W. Choi, S. Papanikolaou, J. P. Sethna // Phys. Rev. Lett. – 2010. – Vol. 105, No 10. – P. 501-504.
3. Структуры и хаос в нелинейных средах / Т.С. Ахромеева, С.П. Курдюмов, С.П. Малинецкий, А.А. Самарский. – М.: Физматлит, 2007. – 488 с.
4. Аэро Э.Л. Микромасштабные деформации в двумерной решетке – структурные переходы и бифуркации при критическом сдвиге / Э.Л. Аэро // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, вып. 6. – С. 1113-1119.
5. Емельянов В.И. Нелинейная многомодовая динамика образования дефектно-деформационных мезоструктур в кристаллах под действием внешних потоков энергии / В.И. Емельянов, И.М. Панин // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, вып. 6. – С. 1026-1033.
6. Курек И.Г. О возможной природе инверсии модуля сдвига в Cz-Si в процессе естественного старения / И.Г. Курек, А.В. Олейнич-Лысюк, И.М. Фодчук // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф. (г. Минск, 20-23 окт. 2009 г.). – Минск, 2009. – Т. 3. – С. 9-10.
7. О фрактальном характере структуры нанопористого углерода, полученного из карбидных материалов / Э.А. Сморгонская, Р.Н. Кютт, С.К. Гордеев и др. // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42, вып. 6. – С. 1141-1146.
8. Абрамова О.П. Влияние фрактальных полей деформаций и напряжений на энергетический спектр дислокации / О.П. Абрамова, С.В. Абрамов // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2005. – Вип. 1, ч. 1. – С. 119-123.
9. Абрамова О.П. Стохастическое поведение энергетического спектра в модели фрактальной дислокации / О.П. Абрамова, С.В. Абрамов // Актуальные проблемы механики деформируемого твердого тела: материалы IV Междунар. науч. конф., посвященной памяти акад. НАН Украины А.С. Космодамианского (г. Донецк – Мелекино, 12-14 июня 2006 г.). – Донецк, 2006. – С. 163-165.
10. Абрамова О.П. Стохастическое поведение поля деформаций фрактальной дислокации / О.П. Абрамова, С.В. Абрамов // Действие электромагнитных полей на пластичность и прочность материалов: материалы VII Междунар. конф. (г. Воронеж, 25-27 мая 2007 г.). – Воронеж. – 2007. – Ч. 2. – С. 113-118.
11. Абрамов С.В. Поведение стохастического поля напряжений фрактальной дислокации при изменении управляющих параметров / С.В. Абрамов // Физико-математическое моделирование систем: материалы VI Междунар. семинара. (г. Воронеж, 27-28 нояб. 2009 г.). – Воронеж, 2009. – Ч. 1. – С. 79-84.
12. Абрамова О.П. Перестройка структуры стохастического поля деформации дислокации при изменении управляющих параметров / О.П. Абрамова, С.В. Абрамов // Тезисы II Междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь, Россия, Украина» (НАНО-2010) (г. Киев, 19-22 окт. 2010 г.). – Киев, 2010. – С. 31.
13. Абрамов С.В. Влияние управляющих параметров на изменение усредненных характеристик структуры стохастического поля деформации дислокации / С.В. Абрамов // Физико-математическое моделирование систем: материалы VII Междунар. семинара (г. Воронеж, 26-27 нояб. 2010 г.). – Воронеж, 2010. – Ч. 1. – С. 3-12.

Поступила в редакцию 16.06.2011 г.

КОЛЕБАНИЯ ТРЕХСЛОЙНЫХ ПЛАСТИН В СЛУЧАЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ПЛОСКОГО ТОРЦА И ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ СЛОЕВ

Е. В. Алтухов, М. В. Фоменко

В трехмерной постановке рассмотрена задача об установившихся колебаниях трехслойных изотропных пластин с граничными условиями плоского торца на лицевых гранях. На границе раздела слоев выполняются условия скользящего контакта. Построены однородные решения системы уравнений движения в перемещениях. Выполнены асимптотический анализ и численные исследования дисперсионного уравнения. Представлены диаграммы спектральных кривых, графики изменения фазовых и групповых скоростей.

Ключевые слова: трехслойная пластина, скользящий контакт, условия плоского торца, установившиеся колебания, метод однородных решений, дисперсионные спектры, фазовые и групповые скорости.

Введение. История развития теорий поперечно-неоднородных упругих пластин, подходов и методов решения конкретных задач отражена в обзорных статьях [1 – 4] и монографиях, например, [5, 6]. Данные и другие современные публикации свидетельствуют о том, что большинство научных результатов получено с использованием приближенных теорий. Поэтому актуальным для науки и практических приложений является изучение напряженного состояния и волновых полей в слоистых пластинах на основе уравнений трехмерной теории упругости.

Важную роль в решении трехмерных задач статики и динамики неоднородных пластин сыграли однородные решения [7 – 11], предложенные в работе [12]. В работе [10] впервые полуобратным методом [13] получена полная система однородных решений уравнений равновесия в перемещениях для трехслойной симметричного строения плиты со свободными от усилий плоскими гранями. Исследованию свойств однородных решений неоднородных плит посвящены работы [5, 11].

Колебания трехслойной пластины в случае идеального контакта слоев для различных граничных условий на торцах исследовались с использованием однородных решений в работах [7 – 9]. Однако в горной механике и других разделах механики деформируемого твердого тела существует понятие поверхностей ослабленного механического контакта [14]. В частности, на границе слоев может иметь место условие полного проскальзывания при неразрывности нормальных компонент смещений и напряжений [15, 16]. Такой контакт уже нельзя считать идеальной состыковкой сред.

В настоящей работе на основе метода однородных решений в трехмерной постановке рассмотрена задача о гармонических симметричных колебаниях трехслойной пластины, на лицевых гранях которой выполняются условия плоского торца, с учетом скользящего контакта слоев.

Постановка задачи. Рассмотрим трехслойную пластину толщиной $2h$ симметричного строения относительно срединной плоскости. Внешние одинаковые и внутренний слой пластины находятся в условиях скользящего контакта и являются изотропными. На лицевых гранях пластины выполняются условия плоского торца, а симметричные колебания вызваны внешними гармонически изменяющимися во времени 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 $O\tilde{x}_1\tilde{x}_2$. Величины, относящиеся к внешним слоям, имеют индекс (1), к внутреннему – индекс (2). Обозначим через h_1 толщину внешних одинаковых слоев, $2h_2$ – толщину внутреннего слоя, а физико-механические характеристики материалов слоев – через $\tilde{G}_m, \rho_m, \nu_m$ ($m=1,2$), где $\tilde{G}_m$ – модуль сдвига, ρ_m – плотность материала, а ν_m – коэффициент Пуассона, m – номер слоя. Введем безразмерные величины и координаты:

$$x_1 = \tilde{x}_1 / R, \quad x_2 = \tilde{x}_2 / R, \quad x_3 = \tilde{x}_3 / h = \tilde{x}_3 / (\lambda R), \quad \lambda = h / R, \quad h = h_1 + h_2, \quad \lambda_1 = h_1 / h, \quad \lambda_2 = h_2 / h,$$

$$u_{i(m)} = \tilde{u}_{i(m)} / R, \quad \sigma_{ij(m)} = \tilde{\sigma}_{ij(m)} / (2\tilde{G}_2), \quad G_m = \tilde{G}_m / \tilde{G}_2, \quad G_1 = G \quad (i, j = \overline{1,3}, \quad m = 1,2).$$

Построение однородных решений рассматриваемой задачи сводится к интегрированию известных систем уравнений движения для каждого слоя

$$\lambda^{-2} \partial_3^2 u_{j(m)} + \left(D^2 + \Omega_m^2 / \lambda^2 \right) u_{j(m)} + \nu_{0(m)} \partial_j \theta_m = 0 \quad (j=1,2),$$

$$\lambda^{-2} \partial_3^2 u_{3(m)} + \left(D^2 + \Omega_m^2 / \lambda^2 \right) u_{3(m)} + \lambda^{-1} \nu_{0(m)} \partial_3 \theta_m = 0$$

с учетом краевых условий

$$\sigma_{j3(1)}(x_1, x_2, 1) = 0, \quad u_{3(1)}(x_1, x_2, 1) = 0, \quad u_{3(1)}(x_1, x_2, \lambda_2) = u_{3(2)}(x_1, x_2, \lambda_2), \\ \sigma_{33(1)}(x_1, x_2, \lambda_2) = \sigma_{33(2)}(x_1, x_2, \lambda_2), \quad \sigma_{j3(1)}(x_1, x_2, \lambda_2) = 0, \quad \sigma_{j3(2)}(x_1, x_2, \lambda_2) = 0.$$

Обозначения здесь и ниже соответствуют принятым в работах [7 – 9].

Однородные решения задачи. Значения векторов перемещений представим суммой вихревого и потенциального состояний

$$u_{1(m)}(x_1, x_2, x_3) = \sum_{k=1}^{\infty} p_{(m)k}(x_3) \partial_2 B_k(x_1, x_2) + \sum_{p=1}^{\infty} n_{(m)p}(x_3) \partial_1 C_p(x_1, x_2), \\ u_{2(m)}(x_1, x_2, x_3) = -\sum_{k=1}^{\infty} p_{(m)k}(x_3) \partial_1 B_k(x_1, x_2) + \sum_{p=1}^{\infty} n_{(m)p}(x_3) \partial_2 C_p(x_1, x_2), \\ u_{3(m)}(x_1, x_2, x_3) = \sum_{p=1}^{\infty} q_{(m)p}(x_3) C_p(x_1, x_2).$$

Здесь $B(x_1, x_2)$, $C(x_1, x_2)$ – метагармонические функции

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

$p_{(m)}(x_3)$ – собственные функции вихревого состояния

$$p_{(1)}(x_3) = \cos l_1(x_3 - \lambda_2), \quad p_{(2)}(x_3) = 0, \quad \text{когда } \sin l_1 \lambda_1 = 0, \\ p_{(1)}(x_3) = 0, \quad p_{(2)}(x_3) = \cos l_2 x_3, \quad \text{когда } \sin l_2 \lambda_2 = 0; \quad l_m^2 = \Omega_m^2 + \delta_k^2;$$

$n_{(m)}(x_3)$, $q_{(m)}(x_3)$ – собственные функции потенциального состояния

$$n_{(1)}(x_3) = H_1 \cos \gamma_{1(1)}(x_3 - \lambda_2) + H_2 \sin \gamma_{1(1)}(x_3 - \lambda_2) + H_3 \cos \gamma_{2(1)}(x_3 - \lambda_2) + H_4 \sin \gamma_{2(1)}(x_3 - \lambda_2), \\ q_{(1)}(x_3) = Q_1 \sin \gamma_{1(1)}(x_3 - \lambda_2) + Q_2 \cos \gamma_{1(1)}(x_3 - \lambda_2) + Q_3 \sin \gamma_{2(1)}(x_3 - \lambda_2) + Q_4 \cos \gamma_{2(1)}(x_3 - \lambda_2), \\ n_{(2)}(x_3) = H_5 \cos \gamma_{1(2)} x_3 + H_6 \cos \gamma_{2(2)} x_3, \quad q_{(2)}(x_3) = Q_5 \sin \gamma_{1(2)} x_3 + Q_6 \sin \gamma_{2(2)} x_3; \\ \gamma_{1(m)}^2 = k_m^2 \Omega_m^2 + \gamma^2, \quad \gamma_{2(m)}^2 = \Omega_m^2 + \gamma^2, \quad k_m^2 = (1 - 2\nu_m) / (2 - 2\nu_m); \quad Q_i = \lambda^{-1} a_i H_i \quad (i = \overline{1, 6}), \\ a_1 = -\gamma_{1(1)}, \quad a_2 = \gamma_{1(1)}, \quad a_3 = -\gamma^2 / \gamma_{2(1)}, \quad a_4 = \gamma^2 / \gamma_{2(1)}, \quad a_5 = -\gamma_{1(2)}, \quad a_6 = -\gamma^2 / \gamma_{2(2)}; \\ H_1 = \Omega_2^2 \gamma_{1(2)} (\gamma^2 + \gamma_{2(1)}^2) C_{11} S_{21} S_{12} S_{22}, \quad H_2 = \Omega_2^2 \gamma_{1(2)} (\gamma^2 + \gamma_{2(1)}^2) S_{11} S_{21} S_{12} S_{22}, \\ H_3 = -2 \Omega_2^2 \gamma_{1(1)} \gamma_{2(1)} \gamma_{1(2)} S_{11} C_{21} S_{12} S_{22}, \quad H_4 = -2 \Omega_2^2 \gamma_{1(1)} \gamma_{2(1)} \gamma_{1(2)} S_{11} S_{21} S_{12} S_{22}, \\ H_5 = -\Omega_1^2 \gamma_{1(1)} (\gamma^2 + \gamma_{2(2)}^2) S_{11} S_{21} S_{22}, \quad H_6 = 2 \Omega_1^2 \gamma_{1(1)} \gamma_{1(2)} \gamma_{2(2)} S_{11} S_{21} S_{12}, \\ S_{jm} = \sin \gamma_{j(m)} \lambda_m, \quad C_{jm} = \cos \gamma_{j(m)} \lambda_m \quad (j, m = \overline{1, 2}).$$

Для нахождения собственных значений γ получаем дисперсионное уравнение

$$F(\gamma, \Omega) \equiv \frac{\eta}{G} \gamma_{1(1)} S_{11} S_{21} (\xi_2 C_{12} S_{22} - \tau_2 S_{12} C_{22}) + G (\xi_1 C_{11} S_{21} - \tau_1 S_{11} C_{21}) \gamma_{1(2)} S_{12} S_{22} = 0, \quad (1)$$

где

$$\eta = \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad \xi_m = (\gamma^2 + \gamma_{2(m)}^2)^2, \quad \tau_m = 4 \gamma^2 \gamma_{1(m)} \gamma_{2(m)}.$$

Полагая в (1) $\gamma = 0$, получаем трансцендентное уравнение для нахождения частот записания

$$F(0, \Omega) \equiv (G k_2 \Omega_1 c_{11} s_{12} + k_1 \Omega_2 s_{11} c_{12}) s_{21} s_{22} = 0, \quad (2)$$

где

$$s_{1m} = \sin(k_m \Omega_m \lambda_m), \quad s_{2m} = \sin(\Omega_m \lambda_m), \quad c_{1m} = \cos(k_m \Omega_m \lambda_m), \quad c_{2m} = \cos(\Omega_m \lambda_m).$$

Уравнение (2) определяет три независимые серии частот записания. Причем частоты второй и третьей

серий находятся в явном виде и не зависят от значений коэффициентов Пуассона ν_1, ν_2 в отличие от частот первого семейства.

Асимптотический анализ уравнений и предельные соотношения. Для определения корней дисперсионного уравнения (1) важным является поиск точек их пересечения с плоскостью $\Omega = 0$. Предельный переход к задаче статики осуществляется с помощью разложения функции $F(\gamma, \Omega)$, порождающей дисперсионное уравнение, в ряд Тейлора в окрестности точки $\Omega = 0$. Если $\Omega \rightarrow 0$, тогда уравнение (1) преобразуется к виду

$$F(\gamma, 0) \equiv (1 - \nu_1) \sin^2 \gamma \lambda_1 (\sin 2\gamma \lambda_2 + 2\gamma \lambda_2) + G(1 - \nu_2) (\sin 2\gamma \lambda_1 + 2\gamma \lambda_1) \sin^2 \gamma \lambda_2 = 0,$$

а в случае $\lambda_1 = \lambda_2 = 1/2$ – к уравнению

$$F(\gamma, 0) \equiv (\sin \gamma + \gamma) \sin^2(\gamma/2) = 0,$$

корни которого не зависят от параметров ν_1, ν_2, G . Серия действительных корней, находящихся в явном виде, последнего уравнения состоит из двукратных.

Для данного вида колебаний в особом положении оказываются первые две мнимые ветви дисперсионного спектра уравнения (1), проходящие через начало координат $\gamma = 0, \Omega = 0$. Соответствующие дисперсные моды оказываются распространяющимися при любой частоте Ω . Для анализа скоростей этих мод при малых частотах в окрестности начала координат можно существенно упростить дисперсионное уравнение (1) за счет малости величин $\nu = \text{Im} \gamma$ и Ω . При этом для безразмерной фазовой скорости $v_p = c_p / c_{S2} = \Omega_2 / \nu$ имеем уравнение

$$\lambda_1 \left(1 - k_1^2 v_{p1}^2 \right) \left(v_{p2}^2 - 4 \left(1 - k_2^2 \right) \right) + G \lambda_2 \left(1 - k_2^2 v_{p2}^2 \right) \left(v_{p1}^2 - 4 \left(1 - k_1^2 \right) \right) = 0,$$

где

$$v_{p1}^2 = v_{p2}^2 \eta / G, \quad v_{p2} = v_p.$$

Из последнего уравнения и соотношения [17]

$$v_g = v_p + v \frac{dv_p}{dv}$$

следует, что значение безразмерной групповой скорости v_g для данного случая определяется равенством

$$v_g = v_p.$$

Таким образом, в низкочастотном диапазоне симметричные волны являются бездисперсными, и их групповые скорости совпадают с фазовыми.

При $\gamma \rightarrow \infty$ из (1) для первой бегущей моды получаем уравнение для нахождения скорости c_{St} волны Стоунли вблизи поверхности раздела двух упругих полупространств с условиями проскальзывания по поверхности контакта [18]

$$r_1 \frac{\eta}{G} \left((1 + s_2^2)^2 - 4r_2 s_2 \right) + G r_2 \left((1 + s_1^2)^2 - 4r_1 s_1 \right) = 0, \quad (3)$$

где

$$r_m = \sqrt{1 - c^2 / c_{Pm}^2}, \quad s_m = \sqrt{1 - c^2 / c_{Sm}^2},$$

c_{Pm}, c_{Sm} – соответственно скорости продольных и поперечных волн в m -м слое. Для остальных ветвей при $\gamma \rightarrow \infty$ получаем

$$c = \min \{ c_{S1}, c_{S2} \}.$$

Рассмотрим случай соотношений параметров упругости в слоях: $G = 1, \eta = 1, \nu_1 = \nu_2 = \nu, \lambda_1 = \lambda_2 = 1/2$. Тогда дисперсионное уравнение (1) имеет вид

$$S_1 S_2 \left((\gamma^2 + \gamma_2^2)^2 C_1 S_2 - 4\gamma^2 \gamma_1 \gamma_2 S_1 C_2 \right) = 0, \quad (4)$$

где

$$\gamma_1^2 = \gamma^2 + k^2 \Omega^2, \quad \gamma_2^2 = \gamma^2 + \Omega^2, \quad k^2 = (1 - 2\nu) / (2 - 2\nu), \quad S_j = \sin(\gamma_j / 2), \quad C_j = \cos(\gamma_j / 2).$$

Из уравнения (4) получается предельное соотношение, описывающие асимптотические значения фазовой скорости на низких и высоких частотах, к которым должны стремиться численные решения этого уравнения. Уравнение (4) в области низких частот сводится к виду

$$(2 - v_p^2)^2 - 4(1 - k^2 v_p^2) = 0.$$

Из данного уравнения получаем, что предельным значением фазовой скорости в области низких частот является значение (пластиночная скорость [17])

$$v_p(0) = 2\sqrt{1 - k^2}.$$

В области высоких частот уравнение (4) также упрощается и сводится к уравнению для скорости волны Рэлея

$$(2 - v_p^2)^2 - 4\sqrt{1 - k^2} v_p^2 \sqrt{1 - v_p^2} = 0.$$

Таким образом, безразмерная фазовая скорость первой распространяющейся моды имеет в коротковолновом пределе значение безразмерной скорости волны Рэлея $v_R = c_R / c_S$ и величина v_p остается больше v_R .

Спектр частот записания мод уравнения (4) получается таким

$$\Omega^* = \{p\pi/k; 2p\pi\}_{p=1}^{\infty}.$$

Здесь вторая серия частот записания является двухкратной.

Для случая внешнего мягкого слоя ($G \rightarrow 0$) из уравнения (1) имеем

$$\sin \gamma_{1(1)} \lambda_1 \sin \gamma_{2(1)} \lambda_1 (\sin 2\gamma \lambda_2 + 2\gamma \lambda_2) = 0.$$

Из данного уравнения следует, что дисперсионный спектр состоит из двух частей. Одна соответствует колебаниям внешних слоев, а другая – равновесию внутреннего слоя.

При $G \rightarrow \infty$ (внутренний слой – мягкий) из уравнения (1) имеем

$$(\sin 2\gamma \lambda_1 + 2\gamma \lambda_1) \sin \gamma_{1(2)} \lambda_2 \sin \gamma_{2(2)} \lambda_2 = 0.$$

Когда одна из относительных толщин слоев $\lambda_{3-m} \rightarrow 0$ дисперсионное уравнение (1) преобразуется к виду

$$\left(\frac{2\gamma^2}{1 - v_{3-m}^2} + \Omega_{3-m}^2 \right) \sin \gamma_{1(m)} \sin \gamma_{2(m)} = 0.$$

Анализ результатов численных исследований. Пусть внешние слои пластины изготовлены из алюминия и характеризуются параметрами среды $\rho_1 = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³, $\tilde{G}_1 = 2,61 \cdot 10^{10}$ Н/м², $\nu_1 = 0,35$, $c_{S1} = 3110$ м/с, а внутренний – из вольфрама: $\rho_2 = 18,7 \cdot 10^3$ кг/м³, $\tilde{G}_2 = 15,3 \cdot 10^{10}$ Н/м², $\nu_2 = 0,29$, $c_{S2} = 2860$ м/с. Расчеты производились для варианта $\lambda_1 = \lambda_2 = 1/2$. При этом входящие в уравнение (1) частоты Ω_1 , Ω_2 , Ω связаны соотношениями

$$\Omega_1 = \Omega c_{S2} / c_{S1}, \quad \Omega_2 = \Omega.$$

Дисперсионное уравнение (1) определяет счетное множество спектральных кривых – зависимостей безразмерной частоты Ω от параметра γ . На рис. 1 представлен полный дисперсионный спектр симметричных колебаний пластины. На диаграмме сплошные линии соответствуют вещественным и чисто мнимым корням, штриховые – проекциям комплексных ветвей частотного спектра на действительную ($\text{Re}\gamma, \Omega$) и мнимую ($\text{Im}\gamma, \Omega$) плоскости. Дисперсионное уравнение (1) при фиксированной частоте имеет конечное число мнимых корней, счетное множество действительных и комплексных корней.

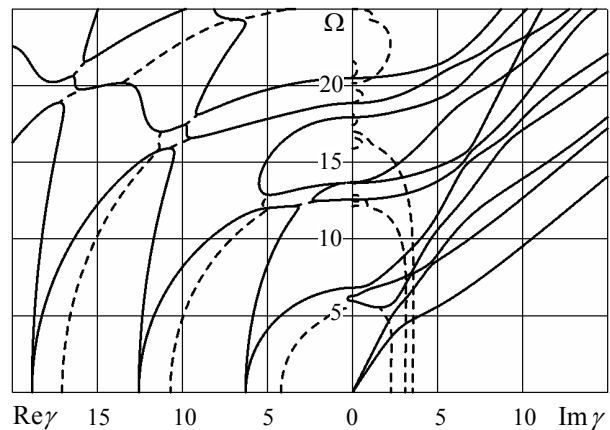


Рис. 1

На рис. 2 показаны зависимости безразмерных фазовых $v_p = c_p / c_{S2}$ (рис. 2, а) и групповых $v_g = c_g / c_{S2}$ (рис. 2, б) скоростей первых трех распространяющихся мод. Вблизи ненулевых частот записания фазовая скорость $c_p \rightarrow \infty$, а групповая $c_g = 0$. В высокочастотном диапазоне все распространяющиеся моды трехслойной пластины становятся бездисперсными, и значения групповой скорости мало отличаются от значений фазовой.

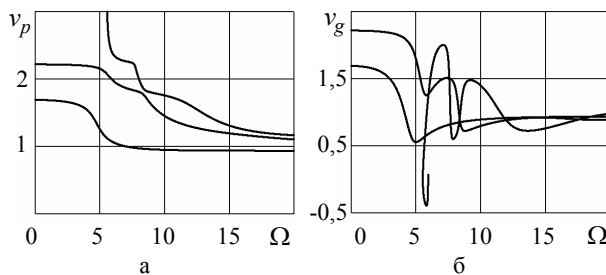


Рис. 2

Анализ дисперсионных кривых, графиков изменения фазовых и групповых скоростей показывает, что по сравнению с аналогичными задачами для трехслойной пластины с идеальным контактом слоев [7–9] происходят количественные и качественные изменения характеристик волнового процесса. В частности, в трехслойной пластине в области низких частот для симметричного случая появляются одновременно счетное множество действительных и две мнимые моды, изменяются значения и количество частот записания на интервале $0 \leq \Omega \leq 25$. Первые две мнимые моды оказываются распространяющимися при любой частоте и в низкочастотном пределе являются бездисперсными. При $\gamma = 0$ находим $v_p(0) = v_g(0) = \{1,690; 2,217\}$. Для остальных ветвей групповая скорость на частотах записания равна нулю, а фазовая стремится к бесконечности. Следует отметить, что возможно появление двукратных корней при $\Omega = 0$. Комплексные и действительные участки дисперсионных ветвей пересекают плоскость $\Omega = 0$ и ось $\gamma = 0$ под прямым углом.

Уравнение (3) имеет вещественный корень, что указывает на существование поверхностной волны Стоунли вблизи плоскостей контакта слоев. Значение ее скорости v_{St} , отнесенной к c_{S2} , равно 0,936. В случае симметричных колебаний величина фазовой скорости v_p для первой моды в коротковолновом пределе остается больше асимптотического значения v_{St} (рис. 2, а). Остальные кривые приближаются к асимптоте $v_p = 1$ также сверху.

Заключение. В работе предложен аналитический метод решения трехмерной задачи об упругих колебаниях трехслойных симметричного строения пластин при скользящем контакте слоев для условий плоского торца. Получены однородные решения системы уравнений движения в перемещениях в виде суммы вихревого и потенциального состояний.

Собственные функции вихревого и потенциального решений находятся в явном виде. Для определения собственных значений получено дисперсионное уравнение в форме, приспособленной для численных исследований.

На основе численно-аналитических исследований дисперсионного уравнения изучены некоторые закономерности в распространении упругих волн в трехслойной пластине в зависимости от изменения физико-механических свойств материалов слоев, их относительных толщин и частот колебаний, вида однородных граничных условий на плоских гранях, условий на границе раздела слоев. Установлено, что для коротких волн вид граничных условий на торцах пластины не влияет на значение фазовой скорости первой распространяющейся моды, которое совпадает со значением фазовой скорости волны Стоунли вдоль границы раздела двух полупространств.

РЕЗЮМЕ

У тривимірній постановці розглянута задача про усталені коливання тришарових ізотропних пластин із граничними умовами плоского торця на лицьових гранях. На межі поділу шарів виконуються умови ковзного контакту. Побудовані однорідні розв'язки системи рівнянь руху в переміщеннях. Виконані асимптотичний аналіз і чисельні дослідження дисперсійного рівняння. Наведені діаграми спектральних кривих, графіки зміни фазових і групових швидкостей.

Ключові слова: тришарова пластина, ковзний контакт, умови плоского торця, усталені коливання, метод однорідних розв'язків, дисперсійні спектри, фазові та групові швидкості.

SUMMARY

In three-dimensional statement the problem about the steady-state vibrations of three-layered isotropic plates with boundary conditions of the flat end type at faces is considered. Conditions of sliding contact are satisfied on interface of layers. The homogeneous solutions of equations system of motion in the displacements are constructed. The asymptotic analysis and computational investigations of dispersive equation are carried out. Diagrams of spectral curves, change curves of phase and group velocities are represented.

Keywords: three-layered plate, sliding contact, condition of the flat end type, steady-state vibrations, method of homogeneous solutions, dispersion spectra, phase and group velocities

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пискунов В. Г. Развитие теории слоистых пластин и оболочек / В. Г. Пискунов, А. О. Рассказов // Прикл. механика. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 22-56.
2. Шульга Н. А. Распространение упругих волн в периодически-неоднородных средах / Н. А. Шульга // Прикл. механика. – 2003. – Т. 39, № 7. – С. 15-56.
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. 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.
5. Устинов Ю. А. Математическая теория поперечно-неоднородных плит / Ю. А. Устинов. – Ростов на Дону: ООО ЦВВР, 2006. – 257 с.
6. Шульга Н. А. Основы механики слоистых сред периодической структуры / Н. А. Шульга. – К.: Наук. думка, 1981. – 200 с.
7. Алтухов Е. В. Изгибные колебания упругих трехслойных пластин симметричного строения со свободными плоскими гранями / Е. В. Алтухов, М. В. Фоменко // Вісн. Донецьк. нац. ун-у. Сер. А. Природничі науки. – 2009. – № 1. – С. 117-124.
8. Алтухов Е. В. Распространение волн в трехслойных пластинах со свободными от напряжений плоскими гранями / Е. В. Алтухов, М. В. Фоменко // Теорет. и прикл. механика. – 2009. – Вып. 45. – С. 146-153.
9. Алтухов Е. В. Упругие колебания трехслойных пластин симметричного строения / Е. В. Алтухов, М. В. Фоменко // Труды ИПММ НАН Украины. – 2009. – Т. 18. – С. 3-10.
10. Ворович И. И. Качественное исследование напряженно-деформированного состояния трехслойной плиты / И. И. Ворович, И. Г. Кадомцев // Прикл. математика и механика. – 1970. – Т. 34, № 5. – С. 870-876.
11. Устинов Ю. А. Некоторые свойства однородных решений неоднородных плит / Ю. А. Устинов // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 216, № 4. – С. 755-758.
12. Лурье А. И. К теории толстых плит / А. И. Лурье // Прикл. математика и механика. – 1942. – Т. 6, № 2-3. – С. 151-168.
13. Ворович И. И. Напряженное состояние толстой плиты / И. И. Ворович, О. С. Малкина // Прикл. математика и механика. – 1967. – Т. 31, № 2. – С. 230-241.
14. Крауклис П. В. Об одном типе волн в средах, содержащих поверхности ослабленного механического контакта / П. В. Крауклис, Л. А. Крауклис // Математические вопросы теории распространения волн. – 1988. – Вып. 18. – С. 113-122.
15. Заславский Ю. М. Дисперсия поверхностных волн в структуре: упругий слой и полупространство в скользящем контакте / Ю. М. Заславский, О. И. Митякова // Акустический журнал. – 1992. – Т. 38, вып. 2. – С. 296-303.
16. Марчук А. В. Трехмерное аналитическое решение для слоистых плит с учетом проскальзывания слоев / А. В. Марчук // Прикл. механика. – 1997. – Т. 33, № 9. – С. 10-14.
17. Гринченко В. Т. Гармонические колебания и волны в упругих телах / В. Т. Гринченко, В. В. Мелешко. – К.: Наук. думка, 1981. – 284 с.
18. Meleshko V. V. Energy analysis of Stoneley surface waves / V. V. Meleshko // International Applied Mechanics. – 1980. – Vol. 16, No 5. – P. 382-385.

Поступила в редакцию 01.07.2011 г.

ВИХРЕВАЯ СТРУКТУРА ПОТОКА В ПЛОСКОМ КАНАЛЕ ПРИ НАЛИЧИИ НА ЕГО СТЕНКЕ КВАДРАТНОГО ПРЕПЯТСТВИЯ

Е. В. Бруязцкий, А. Г. Костин, Е. И. Никифорович
Институт гидромеханики НАН Украины, г. Киев

В статье представлены результаты численного расчета течения в плоском канале при наличии на его нижней стенке выступа с квадратной формой поперечного сечения. Метод расчета основан на прямом решении нестационарных уравнений Навье-Стокса в переменных скорость-давление методом конечных разностей с использованием разнесенных сеток. Приведены результаты численного исследования полей скорости, давления и вихревой структуры потока в области расположения выступа при различных числах Рейнольдса и заданной геометрии препятствия. Показано, что при числах Рейнольдса больше 400 существуют вторичные вихревые образования на верхней и нижней стенках канала.

Ключевые слова: численное моделирование, плоский канал, квадратное препятствие, вихревая структура, поля давления.

Введение. Наличие какого-либо препятствия или элемента шероховатости на обтекаемой твердой поверхности может значительно влиять на структуру потока с поперечным сдвигом. С течениями такого класса сталкиваются при рассмотрении внешних и внутренних задач гидроаэродинамики. Это могут быть устройства, помещенные на крыловой профиль или лопатку турбины, для управления процессами сопротивления и теплообмена, это могут быть чипы на компьютерных платах, или течения в трубах, каналах и кровеносных сосудах с геометрическими неоднородностями на стенках и т.п. Интерес к таким задачам обусловлен тем, что в зависимости от числа Рейнольдса и геометрических размеров препятствия в потоке могут возникать различные вихревые структуры как перед препятствием, так и в следе за ним. Возникающий при определенных числах Рейнольдса отрыв течения существенно влияет на величину гидродинамического сопротивления и процессы тепломассопереноса и шумообразования. Вследствие этого задачи такого класса являются предметом постоянного изучения различных исследователей.

В литературе известно множество экспериментальных работ и примеров расчета рассматриваемых течений с помощью приближенных и численных методов [1 – 4]. В большинстве ранних экспериментальных и численных исследований движения жидкости вблизи плохообтекаемых препятствий, закрепленных на неподвижной поверхности, основное внимание уделялось общим характеристикам течения, таким как профили средних скоростей и длина циркуляционной зоны за препятствием. В последние годы уровень развития математического моделирования и компьютерных технологий позволяет определить не только традиционные характеристики таких течений, но и надежно рассчитывать тонкую вихревую структуру течения, включая вторичные мультивихревые образования на твердых стенках за основной циркуляционной зоной позади препятствия.

Форма вихря, образующегося перед препятствием изучалась в работах [5, 6], где было показано, что эта вихревая зона подпора вверх по течению удлинялась с ростом числа Рейнольдса. Ряд работ посвящен изучению влияния малого закрылка на крыловом профиле и лопасти лопатки на величину подъемной силы или снижение профильного сопротивления [7 – 10]. В работе [6] изучалось стационарное плоское течение за малым препятствием прямоугольной формы. Недавно в работе [11] изучалось обтекание препятствия полукруглой формы на основе прямого численного решения уравнений Навье-Стокса в переменных функция тока – вихрь.

Хорошо известно, что численное решение задач о движении вязкой несжимаемой жидкости на основе уравнений Навье-Стокса осложнено не только их нелинейностью, но и отсутствием явного уравнения для определения давления. Для преодоления этой трудности существует два подхода. Один из них состоит в исключении давления из системы определяющих исходных уравнений с помощью перехода к переменным функция тока – вихрь (ψ, Ω) . Преимущества и недостатки этого подхода хорошо известны [12 – 14].

В рамках второго подхода, когда используются физические переменные скорость – давление, можно выделить две основные группы методов. К первой группе методов относятся разновидности и модификации метода “маркеров и ячеек” (Markers and Sells), предложенного Ф. Харлоу и С. Велчем [15, 16], который в литературе известен как “MAC” метод. Этот метод характерен тем, что для построения конечно-разностной схемы используются разнесенные сетки, а для определения давления из уравнения неразрывности получают разностное уравнение типа Пуассона. В первых его вариантах возникали сложности с граничными условиями на твердой поверхности. Позднее, в версии алгоритма SMAC [17] этот недостаток удалось устранить. Далее, на основе этого подхода О.М. Белоцерковским с сотрудниками был развит эффективный метод “расщепления по физическим процессам” [18 – 20].

Ко второй группе относится семейство алгоритмов SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-linked Equations) [21, 22], в которых для дискретизации исходных уравнений используется метод «конечных объемов» и разнесенные сетки. Этот подход был предложен и развит С. Патанкармом и Р. Сполдингом [21, 23]. Для решения системы конечно-разностных уравнений используется итерационная процедура SIMPLE. Различные модификации этого метода известны как аббревиатуры SIMPLER, PISO, SIMPLER и другие.

Недавно в нашей работе [24] был предложен эффективный численный метод решения системы нестационарных уравнений движения Навье-Стокса для несжимаемой жидкости в переменных скорость-давление. Основная цель данной работы состоит в исследовании возможностей этого метода и изучении влияния числа Рейнольдса на поля скорости и давления в зоне плохобтекаемого препятствия с квадратной формой поперечного сечения, расположенного на жесткой стенке плоского канала.

Постановка задачи и основные уравнения. Рассмотрим течение несжимаемой вязкой жидкости в плоском прямолинейном канале, на нижней стенке которого на расстоянии S_1 от входного сечения AB расчетной области расположена геометрическая неоднородность с поперечным сечением квадратной формы $EFKQ$. Физическая картина течения и границы расчетной области показаны на рис. 1.

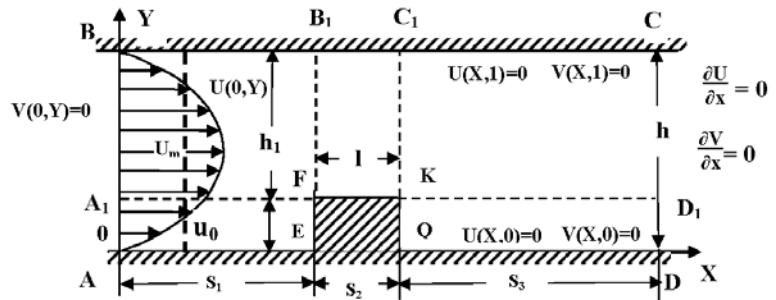


Рис. 1. Принципиальная схема течения в плоском канале с квадратным препятствием

Характерной особенностью течений в каналах является то, что движение жидкости происходит под действием продольного перепада давления. Однако заданной величиной в рассматриваемой задаче следует принять не перепад давления, а расход жидкости $Q = u_0 \cdot h$ через поперечное сечение канала CD . При такой постановке задачи число Рейнольдса $Re = u_0 \cdot h / \nu$ задается, а давление определяется в процессе решения задачи.

Для описания движения жидкости используются нестационарные уравнения Навье-Стокса без каких-либо упрощающих предположений. При введении безразмерных величин за масштаб длины принимается ширина канала h , за масштаб скорости принята среднерасходная скорость в канале $u_0 = Q/h$, за масштаб времени принята величина $t_0 = h/u_0$, а за масштаб давления принят скоростной напор $p_0 = \rho \cdot u_0^2$. В безразмерных величинах V_i, P, X_i система нестационарных уравнений Навье-Стокса с постоянными плотностью ρ_0 и кинематической вязкостью ν в консервативной тензорной форме в прямоугольной декартовой системе координат записывается в виде [25, 26]:

$$\frac{\partial V_i}{\partial \tau} = \frac{\partial P}{\partial X_i} + \frac{\partial}{\partial X_k} \left[-V_i V_k + \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial V_i}{\partial X_k} + \frac{\partial V_k}{\partial X_i} \right) \right], \quad \frac{\partial V_k}{\partial X_k} = 0. \quad (1)$$

Для рассматриваемой двумерной задачи $i, k=1, 2$; $X_1=X$; $X_2=Y$; $V_1=U$; $V_2=V$. При этом $U=u/u_0$, $V=v/u_0$, $X=x/h$, $Y=y/h$, $\tau=tu_0/h$, $P=p/p_0$. Здесь U и V – горизонтальная и вертикальная компоненты скорости соответственно.

Для завершения постановки задачи необходимо задать начальные и краевые условия на всех границах расчетной области $ABCDQKFEA$. Предполагается, что в начальный момент времени во всей расчетной области горизонтальная скорость U имеет параболический профиль Пуазейля, а вертикальная скорость V и давление P равны нулю.

На входной границе расчетной области будем использовать условия невозмущенного потока, которые в данном случае состоят в том, что вертикальная скорость $V|_{AB}=0$, а продольная скорость U имеет установившейся параболический профиль Пуазейля в виде

$$U(Y)|_{AB} = 6(1-Y)Y. \quad (2)$$

На всех неподвижных твердых стенках граничными условиями для компонентов скоростей являются очевидные условия прилипания $U|_{\Gamma}=0$ и непротекания $V|_{\Gamma}=0$, где Γ – твердая граница. При постановке граничных условий на выходе из расчетной области в сечении CD , мы сталкиваемся с проблемой моделирования граничных условий на бесконечности. В данном случае были использованы стандартные «мягкие» условия Неймана.

В процессе решения задачи требуется определить поля скорости и давления в расчетной области и исследовать влияние числа Рейнольдса и геометрического размера препятствия B на вихревую структуру течения в канале, протяженность зоны подпора перед уступом и длину циркуляционной зоны за препятствием. Стационарное течение в канале характеризуется тем, что искомые переменные U, V, P не зависят от времени.

Особенности численного метода. Общий принцип используемого метода решения уравнений Навье-Стокса рассмотрен в нашей работе [24]. Подробности численной процедуры описаны в [27]. В расчетной области вводится основная ортогональная сетка $S_0(j, i)$ и две вспомогательные полуцелые сетки $S_1(j+1/2, i)$, $S_2(j, i+1/2)$ для продольной и поперечной скоростей соответственно. Для построения дискретного аналога используется метод контрольного объема и неявная конечно-разностная пятиточечная схема. Диффузионные слагаемые аппроксимируются центральными разностями, а конвективные слагаемые по схеме против потока со 2-м порядком точности по пространству. Производные по времени аппроксимируются односторонними разностями с 1-м порядком точности. Полученная система разностных алгебраических уравнений решается с помощью алгоритма SIMPLE [15, 21], а их дискретный аналог имеет вид:

$$d_{j,i}^P P_{j,i}^{n+1} + c_1^P P_{j+1,i}^{n+1} + c_0^P P_{j-1,i}^{n+1} + b_1^P P_{j,i+1}^{n+1} + b_0^P P_{j,i-1}^{n+1} = f^P, \quad (2)$$

$$U_{j+1/2,i}^{n+1} = [\Delta y (P_{j,i}^{n+1} - P_{j+1,i}^{n+1}) + G_{j+1/2,i}^U] / d_{j+1/2,i}^U, \quad (3)$$

$$V_{j,i+1/2}^{n+1} = [\Delta x (P_{j,i}^{n+1} - P_{j,i+1}^{n+1}) + G_{j,i+1/2}^V] / d_{j,i+1/2}^V. \quad (4)$$

где коэффициенты дискретизации $d^U, d^V, d_{j,i}^P, c_1^P, c_0^P, b_1^P, b_0^P$, свободный член f^P и выражения G^U, G^V определены через величины с предыдущего шага. Разработанный алгоритм решения эволюционной гидродинамической задачи реализован в виде компьютерной программы и позволяет получать стационарные решения, либо исследовать поведение характеристик течения во времени.

Результаты расчетов и их анализ. Используя разработанную программу была выполнена серия расчетов по изучению влияния числа Рейнольдса на вихревую структуру течения и поля давления в плоском канале в зоне расположения выступа с квадратной формой поперечного сечения. Расчеты в основном выполнены на равномерных сетках с шагами по пространству $\Delta x = \Delta y = 0,02$ при высоте выступа $B = B/h = 0,4$.

В качестве первого примера ниже на рис. 2 приведены результаты расчетов векторного поля скоростей в плоском канале с выступом квадратной формы ($B = 0,4$) при трех числах Рейнольдса ($Re = 100, 600, 1000$). Эти рисунки наглядно показывают влияние числа Рейнольдса на вихревую структуру течения в зоне расположения выступа.

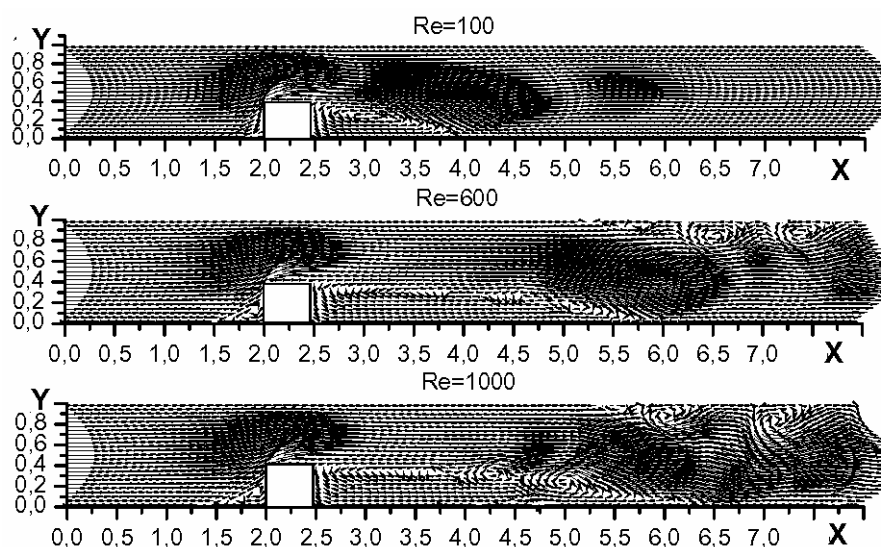


Рис.2. Расчетное векторное поле скоростей в плоском канале с выступом квадратной формы ($B = 0,4$) при трех различных числах Рейнольдса ($Re = 100, 600, 1000$) для $\tau = 100$

Анализ рисунка показывает, что при всех трех числах Рейнольдса для зоны за препятствием характерно образование возвратных течений, а протяженность этой зоны и структура течения в ней зависят от числа Рейнольдса при заданной геометрии выступа. Нетрудно видеть, что при $Re = 100$ и $B = 0,4$ ниже выступа наблюдается хорошо выраженная циркуляционная зона в виде одного большого вихря несколько вытянутого вдоль по течению, а выше выступа поток тормозится и обтекает выступ пока без образования вихревой зоны в углу E . С ростом числа Рейнольдса вихревая структура потока качественно меняется. Уже при $Re \geq 400$ впереди выступа образуется небольшая вихревая зона жидкости с вращением по часовой стрелке, а циркуляционная зона образующаяся за выступом, в верхней своей части дробится на два вихря с противоположным направлением вращения. Дальнейший рост числа Рейнольдса, то есть при $Re \geq 800$ горизонтальные размеры вихревых областей, как перед выступом, так и за ним увеличиваются, а их структура усложняется вследствие образования нескольких локальных вихревых структур.

Одним из впечатляющих результатов полученных с помощью расчетов является обнаружение вторичной вихревой зоны на верхней стенке канала сразу за основной циркуляционной зоной, при этом вторичная вихревая структура наблюдается лишь при числах $Re \geq 400$, а при $Re = 100$ она еще не появляется. Это явление сопровождается возникновением дополнительных потерь энергии основного потока и усилением обмена количеством движения между слоями жидкости в поперечном направлении, что и обуславливает изменение динамики и кинематики потока.

Переформирование скоростной структуры потока по высоте канала приводит к возникновению на определенных участках канала положительных градиентов давления, что в свою очередь служит причиной образования вторичных вихревых зон. Особая сложность их геометрии хорошо наблюдается на рис. 2 при $Re = 1000$.

С целью полноты представления картины скоростного поля в плоском канале при наличии геометрической неоднородности в виде квадратного препятствия на рис. 3 приведены расчетные профили горизонтальных скоростей $U(Y)$ в двадцати различных сечениях по оси X при трех числах Рейнольдса ($Re = 100, 600, 1000$). Вместе с рис. 2 они достаточно полно иллюстрируют сложную структуру течения и искривление линии максимальных скоростей, которое обусловлено наличием системы вихрей не только в зоне за препятствием, но и на верхней стенке канала.

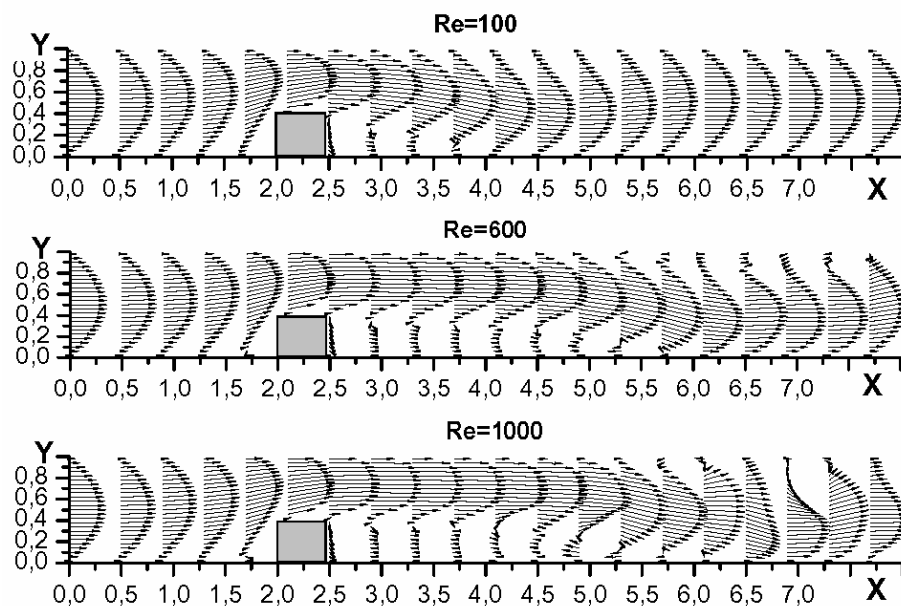


Рис. 3. Расчетные профили горизонтальных скоростей в различных сечениях оси X в плоском канале с выступом квадратной формы ($B = 0,4$) при трех различных числах Рейнольдса ($Re = 100, 600, 1000$) для $\tau = 100$

В дополнение к двум приведенным расчетным картинам течения, на рис. 4 представлены результаты расчетов в виде линий равных скоростей в канале при трех различных числах Рейнольдса. На приведенном рисунке подобно линиям тока, выразительно показана тонкая структура и величина скоростей в плоском канале с квадратным выступом при трех числах Рейнольдса. Полученная картина течения в зоне за препятствием во многом похожа на полученную нами ранее структуру течения во внезапно расширяющемся канале за уступом [28], но они не одинаковы.

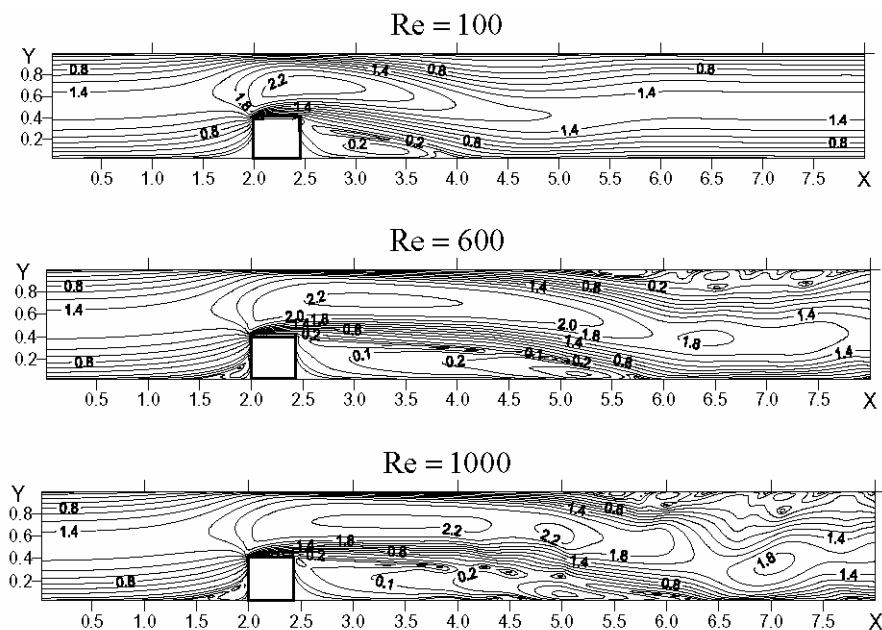


Рис. 4. Расчетные изолинии равных скоростей в плоском канале с выступом квадратной формы ($B = 0,4$) при трех различных числах Рейнольдса ($Re = 100, 600, 1000$) для $\tau = 100$

В целом расчетные изолинии равных скоростей и их векторные поля показывают, что при малых числах Рейнольдса $Re \leq 100$ вязкие эффекты являются преобладающими и скоростная структура течения во всей расчетной области является простейшей и определена фактически параболой Пуазейля, за исключением зоны в непосредственной близости от препятствия. Рост числа Рейнольдса приводит к увеличению роли конвективного переноса. В результате этого позади выступа циркуляционное вихревое течение интенсифицируется и распадается на две области с различной структурой течения, характер которой виден на рис. 2 и 4. Заметим, что с ростом числа Re горизонтальный размер как зоны подпора, так и циркуляционной зоны увеличивается. Вертикальный же размер вихревой зоны вдоль оси X за выступом уменьшается и при некотором $X_c(Re)$ он замыкается на нижнюю стенку. Горизонтальный размер зоны подпора L_p и протяженности циркуляционной зоны L_c за выступом представляет большой практический интерес. На рис. 5 представлена расчетная зависимость длины зоны подпора L_p и циркуляционной зоны L_c в зависимости от числа Рейнольдса.

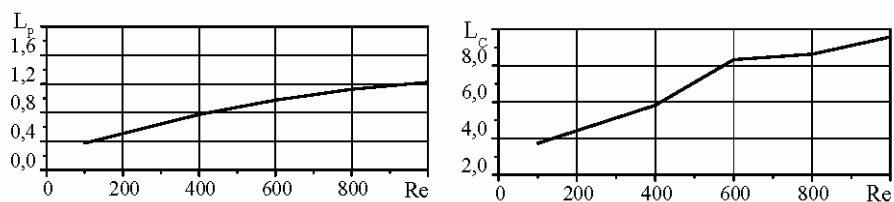


Рис. 5. Зависимости от числа Рейнольдса длины зон подпора перед препятствием $L_p = X_p / B$ (слева) и циркуляционной зоны $L_c = X_c / B$ (справа) за препятствием квадратной формы в плоском канале при $B = 0,4$.

Анализ полученной зависимости $L_c = X_c / B$ от числа Re показывает, что при $Re \leq 400$ длина циркуляционной зоны L_c линейно зависит от числа Re , а при увеличении числа Рейнольдса длина L_c растет нелинейно и при $Re = 1000$ выходит на значение $L_c = 9,7$.

Так как используемый метод решения системы исходных уравнений движения жидкости реализован в переменных скорость-давление, то это дает возможность рассчитывать непосредственно и поле давления. Результаты расчетов относящиеся к распределению поля давления представлены ниже на рис. 6 – 8 в виде безразмерных коэффициентов давления $C_p = 2(p - p_1) / (\rho u_0^2)$, где p_1 – характерное

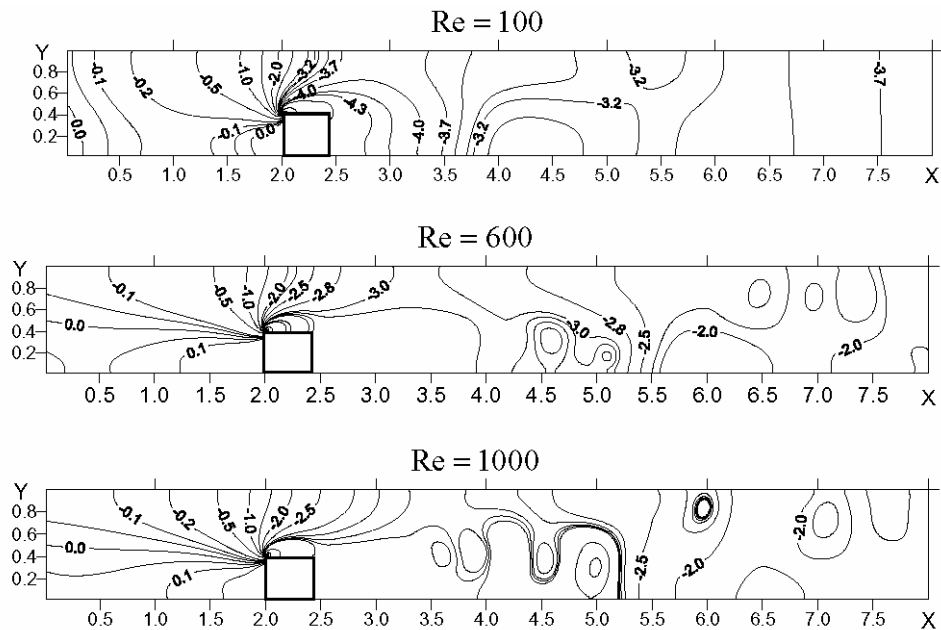


Рис. 6

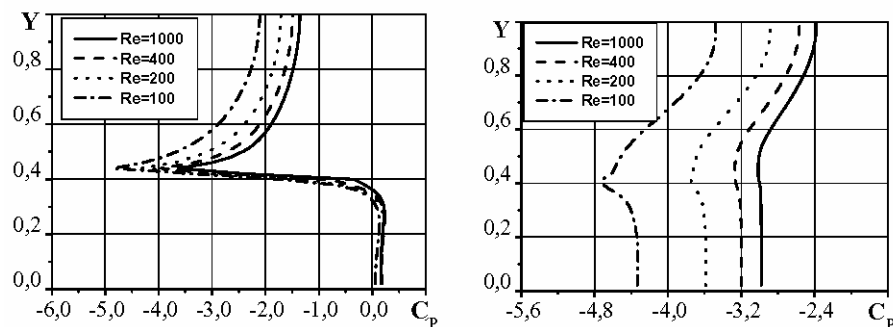


Рис. 7

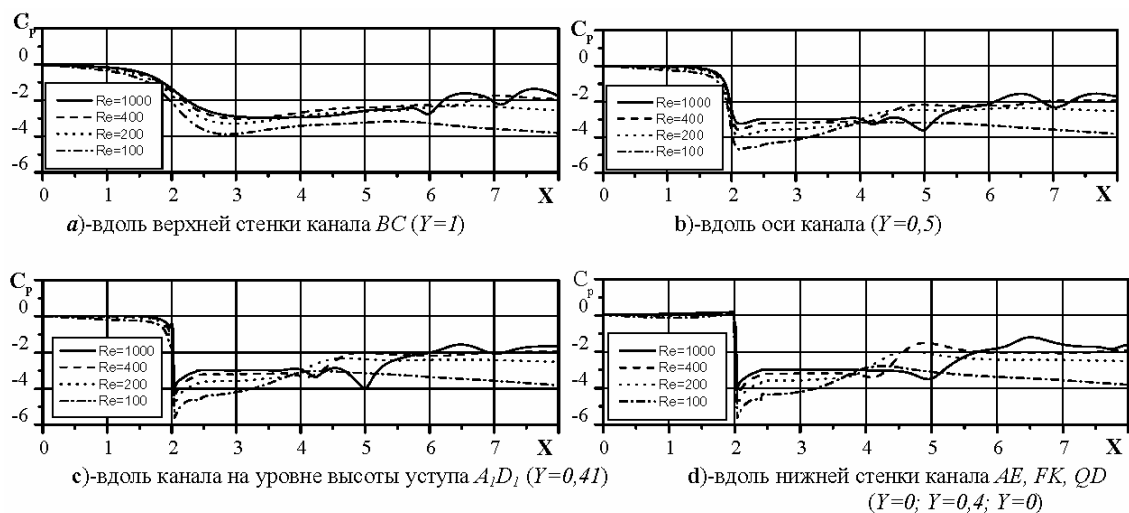


Рис. 8

давление в невозмущенном потоке, то есть на геометрической оси во входном сечении канала. В качестве первого примера на рис. 6 представлено расчетное поле давлений в виде изолиний коэффициентов C_p в плоском канале с выступом квадратной формы ($B = 0,4$) при трех различных числах Рейнольдса и $\tau = 100$. Картина этих изолиний очень сложна и характерна для обтекания тупых тел. Их ячеистая структура хорошо коррелирует с вихревой структурой полей скорости.

В целом полученные результаты расчетов полей скорости в области расположения препятствия хо-

рошо согласуются с известными представлениями картины его обтекания, но в случае полуограниченного потока [5, 6]. В нашем же случае, когда препятствие расположено на нижней стенке плоского канала, обтекание происходит в условиях ограниченного потока. Наличие дополнительного параметра в задаче в виде расстояния h_1 между верхней стенкой канала и верхней границей препятствия приводит к тому, что при числах $Re \geq 400$ на верхней стенке канала, как уже отмечалось выше, происходит образование вторичной вихревой зоны, обусловленной взаимодействием полей давления в области отрыва потока за препятствием и давления в основном потоке.

Для более детального анализа поведения давления обратимся к рассмотрению результатов расчетов локальных значений давления на некоторых характерных участках в рассматриваемой задаче. К ним относится участок верхней стенки канала BC ($Y=1$), давление вдоль горизонтальной геометрической оси канала ($Y=0,5$), давление вдоль оси канала на уровне высоты препятствия A_1D_1 ($Y=0,41$), давление вдоль нижней границы канала AE, FK, QD ($Y=0$; $Y=0,41$; $Y=0$), а также на вертикальных участках EFB_1 и QKC_1 , проходящих через боковые границы препятствия EF и QK .

Характер изменения коэффициента давления C_p по оси Y в сечении $X=2,0$ (слева) и в сечении $X=2,4$ (справа) в плоском канале с выступом квадратной формы ($B=0,4$) при различных числах Рейнольдса приведен слева на рис. 7. Аналогичные результаты расчетов изменения коэффициентов давления C_p в вертикальном сечении QKC_1 ($X=2,4$) вдоль правой боковой стенки выступа при различных четырех числах Рейнольдса для $B=0,4$ приведены справа на рис. 7.

Значительный интерес представляет поведение давления на различных вертикальных уровнях канала вдоль оси X в зависимости от числа Рейнольдса. На комплексном рис. 8 представлены результаты таких расчетов. Нетрудно видеть, что в ближней от входа области ($X < 2$) на всех четырех уровнях по вертикали ($Y=1$; $Y=0,5$; $Y=0,41$; $Y=0$) коэффициент давления C_p при всех числах Рейнольдса сначала очень незначительно убывает вдоль оси X , однако по мере приближения к выступу, в силу сохранения расхода в канале, поток над выступом ускоряется и давление интенсивно падает. Затем, по мере прохождения выступа и следующей за ним циркуляционной зоны, поток вновь расширяется и тормозится, что вызывает значительный рост давления в этой локальной области в направлении основного потока.

Обратимся теперь к рассмотрению результатов расчета давления C_p в плоском канале с выступом квадратной формы ($B=0,4$) при четырех числах Рейнольдса вдоль оси X в четырех различных сечениях (a, b, c, d) и $\tau=100$ (рис. 8). Расчеты показывают, что перед выступом на участке A_1F давление почти постоянно при всех четырех числах Рейнольдса. Далее после приближении к левой верхней кромке выступа, в силу уменьшения поперечного сечения канала и ускорения потока, давление при всех четырех числах Рейнольдса на участке выступа резко падает, а затем после прохождения выступа поток снова расширяется и давление возрастает, но уже не так резко как падало, так как процесс расширения потока за выступом демфируется наличием циркуляционной зоны позади него. Далее с ростом координаты X на участке KD_1 , давление плавно восстанавливается до уровня невозмущенного давления в плоском канале для соответствующего числа Рейнольдса. Поведение на нижней твердой границе канала $AEFKQD$, как и следовало ожидать, аналогично рассмотренным выше кривым соответствующим различным значениям уровней по Y .

Таким образом, общий анализ рис. 8 показывает, что распределение давления в направлении оси X в виде коэффициента C_p в различных сечениях по высоте имеет общую закономерность и зависит от числа Рейнольдса, а при числах $Re=1000$ давление вдоль оси X приобретает волновой характер, что обусловлено сложной вихревой структурой течения в следе за препятствием.

Для выяснения процессов стационарности характеристик течения интересно рассмотреть их зависимость от времени. В качестве примера рассмотрим поведение продольной U , поперечной скорости V и избыточного давления C_p в шести характерных точках потока, первая из которых находится над передней кромкой выступа, вторая находится над задней кромкой выступа, третья сразу за выступом, четвертая точка находится во вторичной вихревой зоне вблизи верхней стенки канала, пятая точка находится в области присоединения основной циркуляционной зоны вблизи нижней стенки канала, а шестая точка находится под третьей точкой сразу за выступом. Расположение указанных реперных точек схематически показано на рис. 9.

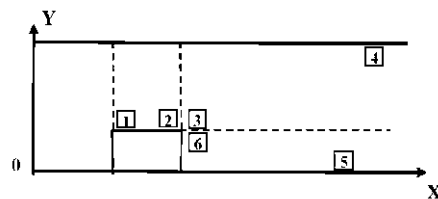


Рис. 9

В качестве примера расчета поведения основных характеристик течения на рис. 10 представлены зависимости поперечной скорости V от времени в указанных четырех точках 1, 3, 4, 5 при числе $Re=1000$. Расчеты показали, что поведение параметров потока в точках 2 и 6 мало отличается от поведения в точках 1 и 3. Поэтому данные, полученные для них, не рассматриваются.

Анализ данных по четырем точкам показывает, что в первой и третьей точках сдвиговый слой за кромкой выступа остается устойчивый и поперечная скорость в нем выходит на стационарный режим и при $\tau > 20$ практически не изменяются.

В точках 4 и 5, находящихся в вихревых зонах наблюдается более сложная динамика течения. Расчеты показывают, что в точках 4 и 5 развивается неустойчивость в виде колебания значений соответствующих характеристик потока. Это связано с вихревой структурой течения. Здесь в статье приведены лишь некоторые типичные примеры расчета, но они показывают, что в случае необходимости возможен дальнейший корреляционный и спектральный анализ соответствующих временных рядов изменения характеристик вторичных вихревых течений.

Выводы. На основе решения нестационарных уравнений Навье-Стокса в переменных скорость-давление получено решение задачи о течении вязкой несжимаемой жидкости в плоском канале, на нижней стенке которого расположена геометрическая неоднородность в виде препятствия с квадратной формой поперечного сечения. Выполненный вычислительный эксперимент позволяет наряду с традиционными характеристиками типа профилей продольной скорости и длины зоны циркуляции получить детальную вихревую структуру потока и поля давления. Показано, что вторичные вихревые образования на верхней и нижней стенках канала за препятствием связаны с механизмом взаимодействия полей давления в отрывной области за препятствием с полем давления основного потока в канале.

Полученная информация существенно дополняет наши знания и результаты экспериментальных исследований о тонкой вихревой структуре полей скорости и полей давления в рассматриваемом течении.

РЕЗЮМЕ

В статті представлені результати чисельного розрахунку течії у плоскому каналі при наявності на його нижній стінці виступу з квадратною формою поперечного перетину. Метод розрахунку оснований на прямому вирішенні нестационарних рівнянь Нав'є-Стокса у змінних швидкість-тиск методом кінцевих відмінностей з використанням рознесених сіток. Наведені результати чисельного дослідження полів швидкості, тиску і вихрової структури потоку в області розташування уступу при різноманітних числах Рейнольдса і заданій геометрії перешкоди. Показано, що при числах Рейнольдса більше 400 існує вторинне вихрове утворення на верхній і нижній стінках каналу.

Ключові слова: чисельне моделювання, плоский канал, квадратна препона, вихрова структура, поля тиску.

SUMMARY

The paper presents results of numerical simulation of a laminar flow over a single ledge of a rectangular cross section, the ledge having been located on a bottom wall of a flat linear channel. The computational method is based on the application of a universal discrete analogue of Navier-Stokes equations in velocity-pressure variables. A system of algebraic differential equations is solved using the iteration method for identification. Numerical results are presented for velocity and pressure fields as well as for the flow vortical structure in the ledge area. For the given ledge geometry, the Reynolds number impact is studied on the vortex structure, pressure field and a size of the circulation zone behind the obstacle. Secondary vortex formations over top and bottom walls of the channel are shown to develop in the flow for Reynolds numbers greater than 400.

Keywords: numerical simulation, flat channel, obstacle, vortex structure, pressure field.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чжен П. Отрывные течения / П. Чжен. – М.: Мир, 1972-1973. – Т. 1-3.
2. Белоцерковский О. М. Численное моделирование в механике сплошных сред / О. М. Белоцерковский. – М.: Наука, Физматлит; 1984. – 519 с.

3. Белов И.А. Задачи и методы расчета отрывных течений несжимаемой жидкости / И.А. Белов, С.А. Исаев, В.А. Коробков. – М.: Судостроение, 1989. – 256 с.
4. Асимптотическая теория сверхзвуковых течений вязкого газа / В.Я. Нейланд, В.В. Боголепов, Г.Н. Дудин, И.И. Липатов. – М.: Физматлит, 2003. – 456 с.
5. Smith F. T. Flow Past a Two- or Three-Dimensional Steep-Edged Roughness / F. T. Smith, A. G. Walton // Proc.R. Soc. London. Ser. A. – 1988, – Vol. 454. – P. 31-69.
6. Bhattacharyya S. Separation Shear Flow Past a Surface-Mounted Blunt Obstacle / S. Bhattacharyya, S. R. Dennis // J. Eng. Math. – 2001. – Vol. 39. – P. 47-62.
7. Durst F. Investigation of Laminar Flow in a Pipe With Sudden Contraction of Cross Section Area / F. Durst, T. Loy // Comput. Fluids. – 1985. – Vol. 13. – P. 15-36.
8. Williams P. T. Numerical Simulation of Laminar Flow Over a 3D Backward-Facing Step / P. T. Williams, A. J. Baker // Int J. Numer. Methods Fluids. – 1997. – Vol. 24. – P. 1159-1183.
9. Chang T. P. Time Evaluation of Laminar Flow Over a Three-Dimensional Backward-Facing Step / T. P. Chang, H. Sheu, W. H. Tony // Int. J. Numer. Methods Fluids. – 1999. – Vol. 31. – P. 721-745.
10. Giguere P. Gurney Flap Scaling for Optimum Lift-to-Drag Ratio / P. Giguere, G. Dumes, J. Lemay // AIAA Journal. – 1997. – Vol. 35. – P. 1888-1890.
11. Mahapatra S. Influence of surface roughness of shear flow / S. Mahapatra, F. T. Smith // ASME. J. Appl. Mech. – 2004. – Vol. 71, No 4. – P. 459-464.
12. Роч П. Вычислительная гидродинамика / П. Роч. – М.: Мир, 1980. – 616 с.
13. Пасконов В.М. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена / В.М. Пасконов, В.И. Полежаев, Л.А. Чудов. – М.: Наука, 1984. – 288 с.
14. Полежаев В.И. Математическое моделирование конвективного теплообмена на основе уравнений Навье-Стокса / В.И. Полежаев, А.В. Бунз, Н.А. Верезуб и др. – М.: Наука, 1987. – 272 с.
15. Харлоу Ф.Х. Численный метод частиц в ячейках для задач гидродинамики / Ф.Х. Харлоу // Вычислительные методы в гидродинамике. – М.: Мир, 1967. – С.316–342.
16. Harlow F.H. Numerical calculation of time-dependent viscous incompressible flow of fluid with free surface / F.H. Harlow, J.E. Welch // Phys. Fluids. – 1965. – Vol. 8, No 12. – P. 2182-2189.
17. Easton C.R. Homogeneous boundary conditions for pressure in MAC method / C.R. Easton // J. Comp. Phys. – 1972. – Vol. 9, No 2. – P. 375-379.
18. Белоцерковский О.М. Численное моделирование в механике сплошных сред: 2-е изд., перераб. и доп. / О.М. Белоцерковский. – М.: Физматлит, 1994. – 448 с.
19. Белоцерковский О.М. Метод расщепления в применении к решению задач динамики вязкой несжимаемой жидкости / О.М. Белоцерковский, В.А. Гушин, В.В. Щенников // ЖВМ и МФ. – 1975. – Т. 15, № 1. – С. 197-207.
20. Гушин В.А. Метод расщепления для решения задач динамики неоднородной вязкой несжимаемой жидкости / В.А. Гушин // ЖВМ и МФ. – 1981. – Т. 21, № 4. – С. 1003-1017.
21. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости / С. Патанкар. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 152 с.
22. Белов И.А. Моделирование турбулентных течений / И.А. Белов, С.А. Исаев. – СПб., 2001. – 108 с.
23. Spalding D.B. A novel finite difference formulation for expressions involving both first and second derivatives / D.B. Spalding // Int. J. Numer. Methods in Engineering. – 1972. – Vol. 4. – P. 551-559.
24. Метод численного решения уравнений Навье-Стокса в переменных скорость-давление / Е.В. Бруцкий, А.Г. Костин, Е.И. Никифорович, Н.В. Розумнюк // Прикладна гідромеханіка. – 2008. – Т. 10(82), № 2. – С. 13-23.
25. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа / Л.Г. Лойцянский. – М.: Наука, 1978. – 736 с.
26. Бруцкий Е.В. Турбулентные стратифицированные струйные течения / Е.В. Бруцкий. – Киев: Наук. думка, 1986. – 296 с.
27. Бруцкий Е.В. Прямое численное моделирование течения в плоском внезапно расширяющемся канале на основе уравнений Навье-Стокса / Е.В. Бруцкий, А.Г. Костин // Прикладна гідромеханіка. – 2010. – Т. 12 (84), № 1. – С. 11-27.

Поступила в редакцию 16.06.2011 г.

УДК 539.3

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ТРЕХМЕРНОЙ ЗАДАЧИ О РАВНОВЕСИИ ОРТОТРОПНОГО ПАРАЛЛЕЛЕПИПЕДА

А. В. Винник

Рассмотрена трехмерная задача об упругом равновесии ортотропного прямоугольного параллелепипеда. На плоских гранях, а также на двух противоположных сторонах параллелепипеда нормальная составляющая вектора перемещения и касательные напряжения равны нулю. На основании ранее полученных систем трехмерных уравнений равновесия ортотропного слоя предложена методика построения однородных решений рассматриваемой краевой задачи. Найдено явное аналитическое решение задачи в случае действия изменяющейся по толщине нагрузки.

Ключевые слова: ортотропная прямоугольная пластина, смешанные граничные условия, однородные решения, точное аналитическое решение.

Введение. В обзорных статьях [1, 2] с достаточной полнотой представлена история проблемы исследования закономерностей напряженного состояния в анизотропных телах. В частности, в работе [2] обращается внимание на актуальность развития аналитических методов решения трехмерных задач теории упругости анизотропного тела. Для решения двумерных задач о равновесии ортотропных пластин в работах [3, 4] используется метод однородных решений. Однородные решения уравнений трехмерной теории упругости анизотропных пластин в случае смешанных граничных условий получены в работах [5-9]. На их основе в работе [6] получено аналитическое решение о напряженном состоянии прямоугольной пластины.

Настоящая статья является развитием исследований [6]. В ней в трехмерной постановке рассматривается задача об упругом равновесии ортотропного прямоугольного параллелепипеда.

Постановка задачи и построение однородных решений. Рассматривается прямоугольный ортотропный параллелепипед, занимающий в декартовой системе координат $Ox_1x_2x_3$ область

$$V = \{ |x_1| \leq a, |x_2| \leq b, |x_3| \leq h \}$$

Для решения задачи о напряженном состоянии рассматриваемого параллелепипеда необходимо проинтегрировать уравнения равновесия в перемещениях, которые в данном случае имеют вид [10]:

$$\begin{aligned} (L_{11} + A_{55}\partial_3^2)u_1 + L_{12}u_2 + L_{13}\partial_3u_3 &= 0, \quad L_{21}u_1 + (L_{22} + A_{44}\partial_3^2)u_2 + L_{23}\partial_3u_3 = 0, \\ L_{31}\partial_3u_1 + L_{32}\partial_3u_2 + (L_{33} + A_{33}\partial_3^2)u_3 &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь

$$\begin{aligned} L_{11} &= A_{11}\partial_1^2 + A_{66}\partial_2^2, \quad L_{12} = L_{21} = (A_{12} + A_{66})\partial_1\partial_2, \quad L_{13} = L_{31} = (A_{13} + A_{55})\partial_1, \\ L_{22} &= A_{66}\partial_1^2 + A_{22}\partial_2^2, \quad L_{23} = L_{32} = (A_{23} + A_{44})\partial_2, \quad L_{33} = A_{55}\partial_1^2 + A_{44}\partial_2^2, \quad \partial_i = \partial/\partial x_i; \end{aligned}$$

A_{ij} – модули упругости.

Решение системы (1) необходимо осуществить с учетом граничных условий на плоских гранях пластины ($x_3 = \pm h$)

$$u_3(x_1, x_2, \pm h) = 0, \quad \sigma_{i3}(x_1, x_2, \pm h) = 0, \quad i = \{1, 2\}; \quad (2)$$

и на боковых поверхностях ($x_1 = \pm a, x_2 = \pm b$)

$$u_2(x_1, \pm b, x_3) = 0, \quad \sigma_{j2}(x_1, \pm b, x_3) = 0, \quad j = \{1, 3\}; \quad (3)$$

$$\sigma_{11}(\pm a, x_2, x_3) = Q \cdot f(x_2, x_3), \quad \sigma_{12}(\pm a, x_2, x_3) = \sigma_{13}(\pm a, x_2, x_3) = 0, \quad (4)$$

где Q – произвольная постоянная. Здесь и далее для напряжений будут использованы два вида обозначений

$$\sigma_1 = \sigma_{11}, \quad \sigma_2 = \sigma_{22}; \quad \sigma_3 = \sigma_{33}; \quad \sigma_4 = \sigma_{23}; \quad \sigma_5 = \sigma_{13}; \quad \sigma_6 = \sigma_{12}.$$

В случае симметричного деформирования относительно срединной плоскости пластины $x_3 = 0$ компоненты вектора перемещения представляются в виде [10]

$$u_i = \sum_{k=0}^{\infty} u_{ik}(x_1, x_2) \cos(\delta_k x_3), \quad u_3 = \sum_{k=0}^{\infty} u_{3k}(x_1, x_2) \sin(\delta_k x_3), \quad (i = \overline{1, 2}), \quad \delta_k = k\pi/h. \quad (5)$$

При этом граничные условия (2) будут удовлетворены, а из уравнений (1) при $k = 0$ следует

$$L_{11}u_{10} + L_{12}u_{20} = 0; \quad L_{21}u_{10} + L_{22}u_{20} = 0. \quad (6)$$

Для построения решений уравнений (6) в многосвязных гладких областях в случае действия постоянной по толщине нагрузки применяется метод функций комплексного переменного [9], а в прямоугольной области – метод однородных решений [2]. Методика построения однородных решений уравнений (6) описана в [2] для прямоугольной ортотропной пластинки, на боковых гранях которой заданы условия (3).

В случае $k \geq 1$ из уравнений (1) получается следующая система уравнений в частных производных

$$\sum_{n=1}^3 D_{in}^{(k)} u_{nk} = 0 \quad (i = \overline{1,3}). \quad (7)$$

Здесь $D_{in}^{(k)}$ – дифференциальные операторы:

$$D_{11}^{(k)} = L_{11} - \delta_k^2 A_{55}; \quad D_{12}^{(k)} = L_{12}; \quad D_{13}^{(k)} = \delta_k L_{13}; \quad D_{21}^{(k)} = L_{12}; \quad D_{22}^{(k)} = L_{22} - \delta_k^2 A_{44}; \\ D_{23}^{(k)} = \delta_k L_{23}; \quad D_{31}^{(k)} = -\delta_k L_{13}; \quad D_{32}^{(k)} = -\delta_k L_{23}; \quad D_{33}^{(k)} = L_{33} - \delta_k^2 A_{33}.$$

Для построения решений уравнений (7) в случае симметричного деформирования относительно плоскости пластины $x_2 = 0$ компоненты вектора перемещения представляются в виде

$$u_{1k}(x_1, x_2) = \sum_{r=0}^{\infty} u_{1kr}(x_1) \cos(\xi_r x_2), \quad u_{2k}(x_1, x_2) = \sum_{r=0}^{\infty} u_{2kr}(x_1) \sin(\xi_r x_2), \\ u_{3k}(x_1, x_2) = \sum_{r=0}^{\infty} u_{3kr}(x_1) \cos(\xi_r x_2), \quad \xi_r = r\pi/b. \quad (8)$$

При этом граничные условия (3) будут удовлетворены, а из уравнений (7) следует

$$A_{11}u_{1kr}'' - (A_{66}\xi_r^2 + A_{55}\delta_k^2)u_{1kr} + (A_{12} + A_{66})\xi_r u_{2kr}' + (A_{13} + A_{55})\delta_k u_{3kr}' = 0, \\ -(A_{66} + A_{12})\xi_r u_{1kr}' + A_{66}u_{2kr}'' - (A_{22}\xi_r^2 + A_{44}\delta_k^2)u_{2kr} - (A_{23} + A_{44})\xi_r \delta_k u_{3kr} = 0, \\ -(A_{13} + A_{55})\delta_k u_{1kr}' - (A_{23} + A_{44})\xi_r \delta_k u_{2kr} + A_{55}u_{3kr}'' - (A_{44}\xi_r^2 + A_{33}\delta_k^2)u_{3kr} = 0. \quad (9)$$

Для построения решений уравнений (9), удовлетворяющих граничному условию (4), функции $u_{1kr}(x_1)$, $u_{2kr}(x_1)$, $u_{3kr}(x_1)$ представляются в виде

$$u_{1kr}(x_1) = H_{kr} e^{\lambda_{kr} x_1}, \quad u_{2kr}(x_1) = Q_{kr} e^{\lambda_{kr} x_1}, \quad u_{3kr}(x_1) = S_{kr} e^{\lambda_{kr} x_1}, \quad (11)$$

где λ_{kr} , H_{kr} , Q_{kr} , S_{kr} – неизвестные величины, подлежащие определению.

Тогда из уравнений (9) с учетом (11) следует

$$H_{kr} (A_{11}\lambda_{kr}^2 - A_{66}\xi_r^2 - A_{55}\delta_k^2) + Q_{kr} (A_{12} + A_{66})\lambda_{kr}\xi_r + S_{kr} (A_{13} + A_{55})\lambda_{kr}\delta_k = 0, \\ -H_{kr} (A_{66} + A_{12})\lambda_{kr}\xi_r + Q_{kr} (A_{66}\lambda_{kr}^2 - A_{22}\xi_r^2 - A_{44}\delta_k^2) - S_{kr} (A_{23} + A_{44})\xi_r \delta_k = 0, \\ -H_{kr} (A_{55} + A_{13})\lambda_{kr}\delta_k - Q_{kr} (A_{44} + A_{23})\xi_r \delta_k + S_{kr} (A_{55}\lambda_{kr}^2 - A_{44}\xi_r^2 - A_{33}\delta_k^2) = 0. \quad (12)$$

Приравнявая определитель системы (12) нулю, получаем характеристическое уравнение

$$\lambda_{kr}^6 + (d_1\xi_r^2 + d_2\delta_k^2)\lambda_{kr}^4 + (d_3\xi_r^4 + d_4\xi_r^2\delta_k^2 + d_5\delta_k^4)\lambda_{kr}^2 + (d_6\xi_r^6 + d_7\xi_r^4\delta_k^2 + d_8\xi_r^2\delta_k^4 + d_9\delta_k^6) = 0. \quad (13)$$

Здесь

$$d_1 = -\Delta_1 [A_{11}\Delta_6 - A_{12}A_{55}\Delta_2], \quad d_2 = -\Delta_1 [A_{11}\Delta_7 - A_{13}A_{66}\Delta_3], \quad d_3 = \Delta_1 [A_{22}\Delta_5 - A_{12}A_{44}\Delta_2], \\ d_4 = \Delta_1 [2(\Delta_2 - A_{66})(\Delta_3 - A_{55})(\Delta_4 - A_{44}) - A_{12}A_{33}\Delta_2 - A_{13}A_{22}\Delta_3 - A_{11}A_{23}\Delta_4 + \\ + (A_{11}A_{22}A_{33} + 2A_{44}A_{55}A_{66})], \quad d_5 = \Delta_1 [A_{33}\Delta_5 - A_{13}A_{44}\Delta_3], \quad d_6 = -\Delta_1 (A_{22}A_{44}A_{66})^{-1}, \\ d_7 = -\Delta_1 [A_{22}\Delta_7 - A_{23}A_{66}\Delta_4], \quad d_8 = \Delta_1 [A_{33}\Delta_6 - A_{23}A_{55}\Delta_4], \quad d_9 = -\Delta_1 A_{33}A_{44}A_{55}, \\ \Delta_1 = (A_{11}A_{55}A_{66})^{-1}, \quad \Delta_2 = (A_{12} + 2A_{66}), \quad \Delta_3 = (A_{13} + 2A_{55}), \quad \Delta_4 = (A_{23} + 2A_{44}), \\ \Delta_5 = (A_{11}A_{44} + A_{55}A_{66}), \quad \Delta_6 = (A_{22}A_{55} + A_{44}A_{66}), \quad \Delta_7 = (A_{33}A_{66} + A_{44}A_{55}).$$

Обозначая

$$\gamma_{kr} = \lambda_{kr}^2 + b_1, \quad 3p_{kr} = b_2 - 3b_1^2, \quad 2q_{kr} = 2b_1^3 - b_1b_2 + b_3, \quad b_1 = (d_1\xi_r^2 + d_2\delta_k^2)/3,$$

$$b_2 = d_3\xi_r^4 + d_4\xi_r^2\delta_k^2 + d_5\delta_k^4, \quad b_3 = d_6\xi_r^6 + d_7\xi_r^4\delta_k^2 + d_8\xi_r^2\delta_k^4 + d_9\delta_k^6,$$

получаем для уравнения (13) следующее представление

$$\gamma_{kr}^3 + 3p_{kr}\gamma_{kr} + 2q_{kr} = 0. \quad (14)$$

Параметры p_{kr} , q_{kr} зависят от характеристик материала (A_{11} , A_{12} , A_{13} , A_{22} , A_{23} , A_{33} , A_{44} , A_{55} , A_{66}), а также от значений δ_k , ξ_r , что влечет за собой различные формы записи решений уравнения (14), а соответственно и системы (12). Все возможные значения p_{kr} , q_{kr} , а также соответствующие им γ_{kr} и λ_{kr} представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значения γ_{kr} уравнения (14) и λ_{kr} уравнения (13)

№	значения p_{kr}, q_{kr}	значения γ_{kr}	значения λ_{kr}
1	$q_{kr}^2 + p_{kr}^3 > 0$	$\gamma_{1kr} = u_{kr} + v_{kr},$ $\gamma_{(2,3)kr} = -\frac{u_{kr} + v_{kr}}{2} \pm i\frac{\sqrt{3}}{2}(u_{kr} - v_{kr}),$ где $u_{kr} = \sqrt[3]{-q_{kr} + \sqrt{q_{kr}^2 + p_{kr}^3}},$ $v_{kr} = \sqrt[3]{-q_{kr} - \sqrt{q_{kr}^2 + p_{kr}^3}}.$	$\lambda_{(1,2)kr} = \pm\sqrt{u_{kr} + v_{kr} - b_1},$ $\lambda_{(3,4)kr} = \pm\sqrt{-\frac{u_{kr} + v_{kr}}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2}(u_{kr} - v_{kr}) - b_1},$ $\lambda_{(5,6)kr} = \pm\sqrt{-\frac{u_{kr} + v_{kr}}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2}(u_{kr} - v_{kr}) - b_1}$
2	$q_{kr}^2 + p_{kr}^3 < 0$	$\gamma_{1kr} = 2\operatorname{Re}u_{kr},$ $\gamma_{(2,3)kr} = -\operatorname{Re}u_{kr} \pm \sqrt{3}\operatorname{Im}u_{kr},$ где $u_{kr} = \sqrt[3]{-q_{kr} + i\sqrt{q_{kr}^2 + p_{kr}^3}},$ $v_{kr} = \sqrt[3]{-q_{kr} - i\sqrt{q_{kr}^2 + p_{kr}^3}}.$	$\lambda_{(1,2)kr} = \pm\sqrt{2\operatorname{Re}u_{kr} - b_1},$ $\lambda_{(3,4)kr} = \lambda_{(5,6)kr} = \pm\sqrt{-\operatorname{Re}u_{kr} \pm \sqrt{3}\operatorname{Im}u_{kr} - b_1},$ где $u_{kr} = \sqrt[3]{-q_{kr} + i\sqrt{q_{kr}^2 + p_{kr}^3}},$ $v_{kr} = \sqrt[3]{-q_{kr} - i\sqrt{q_{kr}^2 + p_{kr}^3}}.$
3	$q_{kr}^2 + p_{kr}^3 = 0$ и $q_{kr} = p_{kr} = 0$	$\gamma_{1kr} = \gamma_{2kr} = \gamma_{3kr} = 0.$	$\lambda_{(1,2)kr} = \lambda_{(3,4)kr} = \lambda_{(5,6)kr} = \pm\sqrt{-b_1}.$
4	$q_{kr}^2 + p_{kr}^3 = 0$ и $q_{kr}^2 = -p_{kr}^3 \neq 0$	$\gamma_{1kr} = 2u_{kr}, \quad \gamma_{(2,3)kr} = -u_{kr},$ $u_{kr} = -\sqrt[3]{q_{kr}}.$	$\lambda_{(1,2)kr} = \pm\sqrt{2u_{kr} - b_1},$ $\lambda_{(3,4)kr} = \lambda_{(5,6)kr} = \pm\sqrt{-u_{kr} - b_1}, \quad u_{kr} = -\sqrt[3]{q_{kr}}.$

В общем случае корни характеристического уравнения (13) имеют вид

$$\lambda_{(1,2)kr} = \pm(\alpha_1 + i\beta_1), \quad \lambda_{(3,4)kr} = \pm(\alpha_2 + i\beta_2), \quad \lambda_{(5,6)kr} = \pm(\alpha_3 + i\beta_3), \quad (15)$$

где α_j, β_j ($j = \overline{1,3}$) $\in \mathbb{R}$ и зависят от k, r . Вид функций $u_{1kr}(x_1), u_{2kr}(x_1), u_{3kr}(x_1)$ с учетом (15) в случае различных и кратных корней уравнения (13) представлен в табл. 2. Произвольные постоянные $H_{mkr}^\pm, Q_{mkr}^\pm, S_{mkr}^\pm$ ($m = \overline{1,3}$) в функциях выражаются друг через друга. В качестве независимых констант приняты $H_{mkr}^\pm$. Тогда из уравнений равновесия (7) получаются зависимости

$$Q_{mkr}^\pm = q_m^\pm(H_{mkr}^\pm), \quad S_{mkr}^\pm = s_m^\pm(H_{mkr}^\pm). \quad (16)$$

Подставляя выражения $\sigma_{11}, \sigma_{12}, \sigma_{13}$ из (10) в граничные условия (4) и представляя $f(x_2, x_3)$ в виде двойного ряда Фурье через системы ортогональных функций $\{\cos(\varphi_p x_2), \sin(\varphi_p x_2), \varphi_p = \pi(2p-1)/(2b), p = 1, 2, \dots\}$ и $\{\cos(\psi_t x_3), \sin(\psi_t x_3), \psi_t = \pi(2t-1)/(2h), t = 1, 2, \dots\}$, приходим к системе линейных алгебраических уравнений относительно H_{jpt} ($j = \overline{1,3}$) ($\{p, t\} = 1, 2, \dots$)

$$\begin{aligned} \left(-\delta_k u_{1kr} + u_{3kr,1}\right)\Big|_{x_1=a} &= 0, \quad \left(-\xi_r u_{1kr} + u_{2kr,1}\right)\Big|_{x_1=a} = 0, \\ \left(A_{11} u_{1kr,1} + A_{12} \xi_r u_{2kr} + A_{13} \delta_k u_{3k}\right)\Big|_{x_1=a} &= Q \theta_{pt}, \end{aligned} \quad (17)$$

где

$$\theta_{pt} = \frac{1}{bh} \int_{-b}^b \int_{-h}^h f(x_2, x_3) \cos(\varphi_p x_2) \cos(\psi_t x_3) dx_2 dx_3.$$

Таблица 2

Общий вид функций $u_{1kr}(x_1)$, $u_{2kr}(x_1)$, $u_{3kr}(x_1)$.

№	значения $\alpha_j + i\beta_j$	функции $u_{1kr}(x_1)$, $u_{2kr}(x_1)$, $u_{3kr}(x_1)$
1	$\alpha_j + i\beta_j$ – различные	$\begin{Bmatrix} u_{1kr}^{\mp}(x_1) \\ u_{2kr}^{\pm}(x_1) \\ u_{3kr}^{\pm}(x_1) \end{Bmatrix} = \sum_{j=1}^3 \begin{Bmatrix} H_{jkr}^{\mp} \\ Q_{jkr}^{\pm} \\ S_{jkr}^{\pm} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \text{ch} \\ \text{sh} \end{Bmatrix} x_1 (\alpha_j + i\beta_j)$
2	$\alpha_2 + i\beta_2 =$ $\alpha_3 + i\beta_3$	$\begin{Bmatrix} u_{1kr}^{\mp}(x_1) \\ u_{2kr}^{\pm}(x_1) \\ u_{3kr}^{\pm}(x_1) \end{Bmatrix} = \sum_{j=1}^2 \begin{Bmatrix} H_{jkr}^{\mp} \\ Q_{jkr}^{\pm} \\ S_{jkr}^{\pm} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \text{ch} \\ \text{sh} \end{Bmatrix} x_1 (\alpha_j + i\beta_j) + \begin{Bmatrix} H_{3kr}^{\mp} \\ Q_{3kr}^{\pm} \\ S_{3kr}^{\pm} \end{Bmatrix} x_1 \begin{Bmatrix} \text{sh} \\ \text{ch} \end{Bmatrix} x_1 (\alpha_2 + i\beta_2)$
3	$\alpha_1 + i\beta_1 =$ $\alpha_2 + i\beta_2 =$ $\alpha_3 + i\beta_3$	$\begin{Bmatrix} u_{1kr}^{\mp}(x_1) \\ u_{2kr}^{\pm}(x_1) \\ u_{3kr}^{\pm}(x_1) \end{Bmatrix} = \left(\begin{Bmatrix} H_{1kr}^{\mp} \\ Q_{1kr}^{\pm} \\ S_{1kr}^{\pm} \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} H_{3kr}^{\mp} \\ Q_{3kr}^{\pm} \\ S_{3kr}^{\pm} \end{Bmatrix} x_1^2 \right) \begin{Bmatrix} \text{ch} \\ \text{sh} \end{Bmatrix} x_1 (\alpha_1 + i\beta_1) + \begin{Bmatrix} H_{2kr}^{\mp} \\ Q_{2kr}^{\pm} \\ S_{2kr}^{\pm} \end{Bmatrix} x_1 \begin{Bmatrix} \text{sh} \\ \text{ch} \end{Bmatrix} x_1 (\alpha_1 + i\beta_1)$

Коэффициенты H_{jpt} явным образом выражаются из системы (17). Таким образом, построено точное аналитическое решение задачи (2), (3), (4).

Результаты численных исследований. Численные исследования напряженного состояния в параллелепипеде проведены для материалов из табл. 3.

Таблица 3

Ортотропные материалы

Материалы	E_1/E	E_2/E	E_3/E	G_{12}/E	G_{23}/E	G_{31}/E	ν_{12}	ν_{23}	ν_{31}
M_1	13,200	1,080	1,080	0,565	0,338	0,565	0,240	0,490	0,240
M_2	14,370	7,555	8,199	2,135	2,060	1,280	0,231	0,195	-0,035

Здесь значения модулей упругости и модулей сдвига отнесены к величине $E = 10^4 \text{ МПа}$, M_1 – однонаправленный эпоксидный углепластик [11], M_2 – арагонит [12].

Для выбранных материалов корни характеристического уравнения (13) принимают действительные значения. Тогда характеристики напряженно-деформированного состояния с учетом выражений (5), (8) и представлений для функций $u_{1kr}(x_1)$, $u_{2kr}(x_1)$, $u_{3kr}(x_1)$ из табл. 2 примут вид

$$\begin{aligned} u_1 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{j=1}^3 \left(H_{jkr}^+ \text{sh}(\alpha_j x_1) + H_{jkr}^- \text{ch}(\alpha_j x_1) \right) \cos(\xi_r x_2) \cos(\delta_k x_3), \\ u_2 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{j=1}^3 \left(Q_{jkr}^+ \text{ch}(\alpha_j x_1) + Q_{jkr}^- \text{sh}(\alpha_j x_1) \right) \sin(\xi_r x_2) \cos(\delta_k x_3), \\ u_3 &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{j=1}^3 \left(S_{jkr}^+ \text{ch}(\alpha_j x_1) + S_{jkr}^- \text{sh}(\alpha_j x_1) \right) \cos(\xi_r x_2) \sin(\delta_k x_3); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sigma_i^\pm &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{j=1}^3 \left(A_{i1} \alpha_j H_{jkr}^\pm + A_{i2} \xi_r Q_{jkr}^\pm + A_{i3} \delta_k S_{jkr}^\pm \right) \begin{cases} \text{ch}(\alpha_j x_1) \\ \text{sh}(\alpha_j x_1) \end{cases} \cos(\xi_r x_2) \cos(\delta_k x_3) \quad (i = \overline{1,3}), \\ \sigma_4^\pm &= A_{44} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{j=1}^3 \left(-\delta_k Q_{jkr}^\pm - \xi_r S_{jkr}^\pm \right) \begin{cases} \text{ch}(\alpha_j x_1) \\ \text{sh}(\alpha_j x_1) \end{cases} \sin(\xi_r x_2) \sin(\delta_k x_3), \\ \sigma_5^\pm &= A_{55} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{j=1}^3 \left(-\delta_k H_{jkr}^\pm + \alpha_j S_{jkr}^\pm \right) \begin{cases} \text{sh}(\alpha_j x_1) \\ \text{ch}(\alpha_j x_1) \end{cases} \cos(\xi_r x_2) \sin(\delta_k x_3), \\ \sigma_6^\pm &= A_{66} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} \sum_{j=1}^3 \left(-\xi_r H_{jkr}^\pm + \alpha_j Q_{jkr}^\pm \right) \begin{cases} \text{sh}(\alpha_j x_1) \\ \text{ch}(\alpha_j x_1) \end{cases} \sin(\xi_r x_2) \cos(\delta_k x_3).\end{aligned}$$

Зависимости (16) в этом случае имеют вид

$$Q_{mkr}^\pm = P_{1kr}^\pm H_m^\pm, \quad S_{mkr}^\pm = P_{2kr}^\pm H_{mk}^\pm, \quad P_{1kr}^\pm = \frac{a_{12}a_{33} + a_{13}a_{23}}{a_{22}a_{33} - a_{23}^2}, \quad P_{2kr}^\pm = \frac{a_{13}a_{22} + a_{12}a_{23}}{a_{22}a_{33} - a_{23}^2},$$

где

$$\begin{aligned}a_{12} &= (A_{12} + A_{66}) \lambda_{kr} \xi_r, \quad a_{13} = (A_{13} + A_{55}) \lambda_{kr} \delta_k, \quad a_{23} = (A_{23} + A_{44}) \xi_r \delta_k, \\ a_{22} &= (A_{66} \lambda_{kr}^2 - A_{22} \xi_r^2 - A_{44} \delta_k^2), \quad a_{33} = (A_{55} \lambda_{kr}^2 - A_{44} \xi_r^2 - A_{33} \delta_k^2).\end{aligned}$$

Тогда разрешающая система (17) примет вид

$$\sum_{j=1}^3 H_{jpt}^+ B_{jpt}^+ = 0, \quad \sum_{j=1}^3 H_{jpt}^+ C_{jpt}^+ = 0, \quad \sum_{j=1}^3 H_{jpt}^+ D_{jpt}^+ = Q \theta_{pt}. \quad (18)$$

Здесь

$$\begin{aligned}B_{jpt}^+ &= (-\delta_p + \alpha_j P_{2pt}^+) \text{sh}(\alpha_j a), \quad C_{jpt}^+ = (-\xi_t + \alpha_j P_{1pt}^+) \text{sh}(\alpha_j a), \\ D_{jpt}^+ &= (A_{11} \alpha_j + A_{12} \xi_t P_{1pt}^+ + A_{13} \delta_p P_{2pt}^+) \text{ch}(\alpha_j a).\end{aligned}$$

Решение системы (18) представляет собой

$$H_{jpt}^+ = \Delta_j / \Delta, \quad (19)$$

где Δ – определитель системы (18), а Δ_j получается из Δ заменой j -ого столбца на столбец свободных членов.

Результаты численных исследований приведены на рис. 1-5 для нормальных нагрузок на сторонах параллелепипеда

$$\sigma_{11}(\pm a, x_2, x_3) = \cos\left(\frac{\pi}{b} x_2\right) \cos\left(\frac{\pi n}{h} x_3\right), \quad n \in \mathbb{Z}, \quad (20)$$

в случае $n = 1$, если не оговорено другое. Решение данной задачи находится по формуле (19), где $p = n$, $t = 1$.

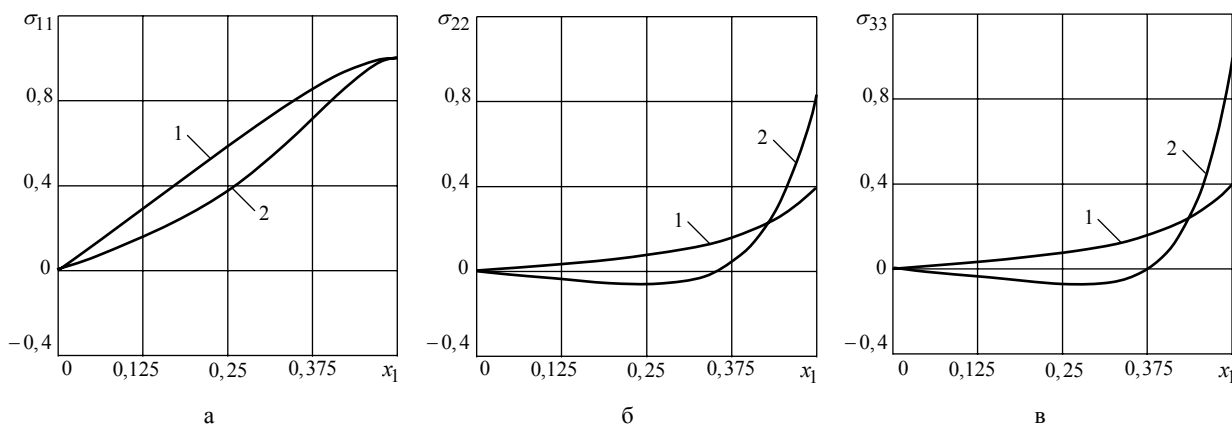
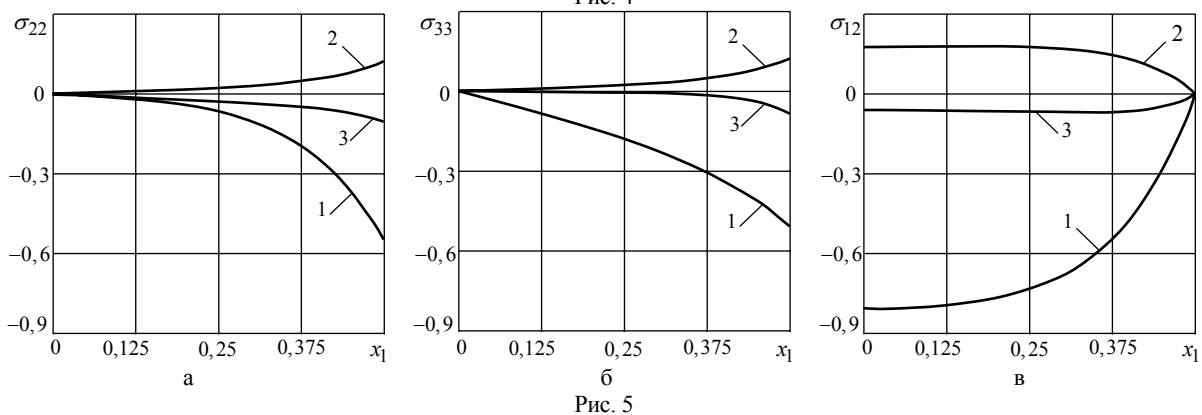
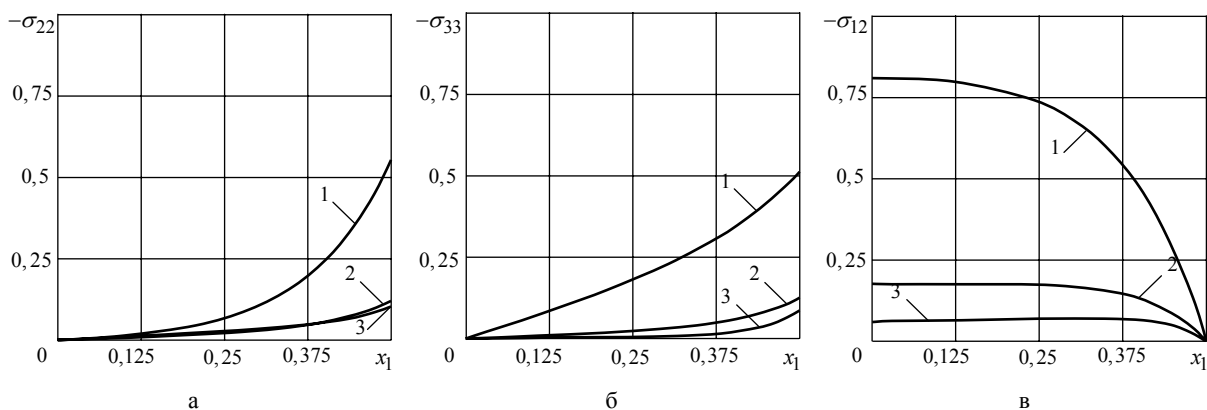
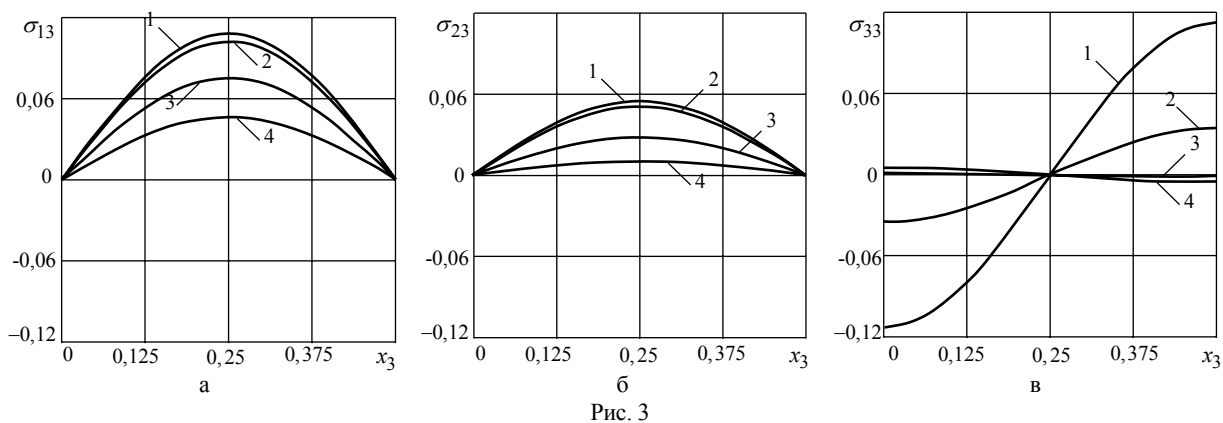
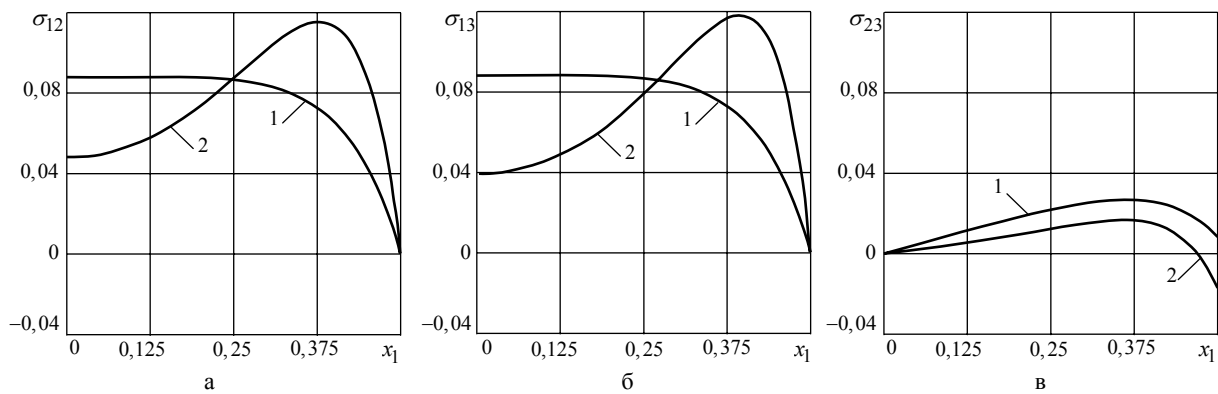


Рис. 1



Так на рис. 1, 2 отражено влияние упругих свойств материала на характеристики НДС на границе и в области куба с ребром 1. Кривые 1, 2 соответствуют материалам M_1 , M_2 . На рис. 1 изображено изменение напряжений σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} на границе $x_3 = h$ в области значения $x_2 = b$. Аналогично и на рис. 2 – σ_{12} , σ_{13} , σ_{23} в сечении $x_3 = 0,8h$ в области значения $x_2 = b$.

Влияние геометрии области показано на рис. 3 для напряжений σ_{13} , σ_{23} , σ_{33} , действующих в сечении пластинки $x_1 = 0,75a$ из материала M_1 . Кривые 1, 2, 3, 4 соответствуют величинам 0,5, 1, 2, 4 изменяемых параметров a и b . Значение неизменяемого параметра h равно 0,5. Следует отметить, что при увеличении параметров a и b приведенные на рис. 3 напряжения затухают.

Изменение нагрузки на характеристики НДС изображено на рис. 4, 5 для куба с ребром 1 из материала M_1 . Кривые 1, 2, 3 соответствуют граничным условиям (20), где n принимает значения 0, 1, 2 соответственно. Так рис. 4 отражает зависимость напряжений σ_{22} , σ_{33} , σ_{12} в сечении $x_3 = 0$ в области значения $x_2 = 0,6b$. На рис. 5 приведены зависимости для тех же напряжений, но на границе $x_3 = h$ в области того же значения x_2 .

Заключение. С помощью метода однородных решений получено точное аналитическое решение трехмерной задачи об упругом равновесии ортотропного параллелепипеда, у которого на плоских гранях, а также на двух противоположных сторонах нормальная составляющая вектора перемещения и касательные напряжения равны нулю. Исследовано влияние упругих свойств материала, геометрии области, а также граничных условий на двух оставшихся гранях параллелепипеда на характеристики напряженно-деформированного состояния.

РЕЗЮМЕ

Розглянуто тривимірну задачу про пружну рівновагу ортотропного прямокутного паралелепіпеда. На плоских гранях, а також на двох протилежних сторонах паралелепіпеда нормальна складова вектора переміщення та дотичні напружки дорівнюють нулю. На базі отриманої раніше системи тривірних рівнянь рівноваги ортотропного слою пропонується методика побудовання однорідних розв'язків крайової задачі, що розглядається. Отримано точне аналітичне рішення задачі у випадку дії по товщині зусиль, що змінюються.

Ключові слова: ортотропна прямокутна пластина, змішані граничні умови, однорідні розв'язки, точний аналітичний розв'язок.

SUMMARY

A three-dimensional problem of the elastic equilibrium of orthotropic rectangular parallelepiped is considered. On plane edges and two opposite edges of the plate take place the mixed boundary conditions of plane butt-end area. By means of the systems obtained earlier of three-dimensional equations of elastic equilibrium the technique are proposed for considered boundary problems homogeneous solutions construction. The exact analytical solution of the problem is obtained in case variable efforts are set on the thickness of parallelepiped.

Keywords: orthotropic rectangular plate, mixed boundary conditions, homogeneous solutions, exact analytical solution.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Космодамианский А.С. Концентрация внутренней энергии в многосвязных телах / А.С. Космодамианский // Прикладная механика. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 21-48.
2. Немиш Ю.Н. Развитие аналитических методов в трехмерных задачах статики анизотропных тел (обзор) / Ю.Н. Немиш // Прикл. механика. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 3-38.
3. Лурье С.А. Изгиб прямоугольной ортотропной пластинки, защемленной по контуру / С.А. Лурье // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. – 1982. – № 1. – С. 159-168.
4. Лурье С.А. Метод однородных решений в задачах о плоском напряженном состоянии и изгибе ортотропных пластин / С.А. Лурье // Изв. АН Арм. ССР. – 1984. – Т. 37, № 6. – С. 27-38.
5. Алтухов Е.В. Напряженное состояние анизотропных пластин с торцами, покрытыми диафрагмой / Е.В. Алтухов, А.В. Винник // Труды ИПММ НАН Украины. – 2010. – Т. 20. – С. 3-13.
6. Алтухов Е.В. Напряженное состояние ортотропной прямоугольной пластины / Е.В. Алтухов, А.В. Винник // Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2010. – № 2. – С. 29-37.
7. Алтухов Е.В. Однородные решения трехмерных задач равновесия ортотропных пластин с граничными условиями на торцах типа диафрагмы / Е.В. Алтухов, Н.М. Нескороев, Р.Н. Нескороев // Прикладні проблеми механіки і математики. – 2008. – Вип. 6. – С. 139-145.
8. Шевченко В.П. Однородные решения задачи о равновесии анизотропных пластин с одной плоскостью упругой симметрии / В.П. Шевченко, Е.В. Алтухов, Р.Н. Нескороев // Доповіді НАН України – 2008. – № 2. – С. 73-79.
9. Altukhov E.V. Solving three-dimensional static problems for orthotropic plates with sliding edge conditions / E.V. Altukhov, R.N. Neskorodev // International Applied Mechanics. – 2008. – Vol. 44, № 8. – P. 927-937.
10. Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела / С.Г. Лехницкий. – М.: Наука, 1977. – 416 с.
11. Рейфснейдер К. Повреждение конструкций из композитов в процессе эксплуатации / Прикладная механика композитов. – 1989. – Вып. 44. – С. 108-145.
12. Хантаингтон Г. Упругие постоянные кристаллов / Г. Хантаингтон // Успехи физ. наук. – 1961. – Вып. 3. – С. 461-520.

Поступила в редакцию 15.08.2011 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОГО СЛУЧАЯ ЛИНЕЙНОГО ИНВАРИАНТНОГО СООТНОШЕНИЯ
УРАВНЕНИЙ КИРХГОФА-ПУАССОНА

Е. А. Игнатова

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

В работе рассмотрено интегрирование уравнений Кирхгофа-Пуассона при условиях существования у них одного линейного инвариантного соотношения. Изучен случай, когда характерный параметр, определяющий свойства дополнительного первого интеграла, равен нулю, а многочлен, характеризующий зависимость скорости угла нутации от времени имеет кратные корни. Полученные результаты позволяют указать явную зависимость основных переменных задачи от времени.

Ключевые слова: уравнения Кирхгофа-Пуассона, движение гиростата, первый интеграл, метод инвариантных соотношений.

Введение. Условия существования линейного инвариантного соотношения уравнений Кирхгофа-Пуассона [1] были получены с использованием метода инвариантных соотношений построения частных решений уравнений динамики твердого тела, развитым Т. Леви-Чивитой [2] и П. В. Харламовым [3]. В частности, обзор результатов в этом направлении можно найти в книгах [4, 5]. Особое место в динамике твердого тела занимают решения, характеризующиеся линейным инвариантным соотношением уравнений Кирхгофа-Пуассона [6, 7]. Решения С. А. Чаплыгина [6] и П. В. Харламова [7] с одной стороны являются обобщением решения В. Гесса – Л. Н. Сретенского [8], а с другой стороны, получены при более частных предположениях на параметры задачи чем в работе [1]. При этом, в работе [1] полное интегрирование уравнений движения рассмотрено только в случае, когда характерный параметр $\mu_0 > 0$. Данная статья посвящена изучению особого случая $\mu_0 = 0$.

Постановка задачи. Рассмотрим задачу об интегрировании уравнений

$$\dot{\mathbf{x}} = (\mathbf{x} + \boldsymbol{\lambda}) \times \mathbf{a}\mathbf{x} + \mathbf{a}\mathbf{x} \times \mathbf{B}\mathbf{v} + \mathbf{v} \times (\mathbf{C}\mathbf{v} - \mathbf{s}), \quad (1)$$

$$\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{v} \times \mathbf{a}\mathbf{x} \quad (2)$$

с интегралами

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{a}\mathbf{x} - 2(\mathbf{s} \cdot \mathbf{v}) + (\mathbf{C}\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) = 2E, \quad 2(\mathbf{x} + \boldsymbol{\lambda}) \cdot \mathbf{v} - (\mathbf{B}\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) = 2k, \quad \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = 1 \quad (3)$$

в случае, когда уравнения (1), (2) допускают линейное инвариантное соотношение

$$x_1 - (g_0 + g_1 v_1 + g_2 v_2 + g_3 v_3) = 0, \quad (4)$$

где g_i ($i = \overline{0,3}$) – фиксированные постоянные, $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ – переменная составляющая момента количества движения гиростата; $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$ – единичный вектор оси симметрии силовых полей; $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ – гиростатический момент, характеризующий движение носимых тел; $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$ – вектор, сонаправленный с вектором обобщенного центра масс гиростата; $\mathbf{a} = (a_{ij})$ – гирационный тензор, построенный в неподвижной точке; $\mathbf{B} = (B_{ij})$ – постоянная симметричная матрица третьего порядка, определяющая гироскопические силы; $\mathbf{C} = (C_{ij})$ – постоянная симметричная матрица третьего порядка, характеризующая потенциальные силы. Точка над переменными обозначает относительную производную по времени t .

В работе [1], на основе метода инвариантных соотношений, в предположении, что $a_{13} = 0$ выписаны условия существования инвариантного соотношения (4) у уравнений (1), (2) с интегралами (3)

$$a_{ii} = a_i \quad (i = \overline{1,3}), \quad a_{ij} = 0 \quad (i \neq j), \quad a_3 = a_2, \quad \lambda_2 = \lambda_3 = 0, \quad B_{23} = B_{13} = 0, \quad B_{33} = B_{22}, \quad g_0 = s_2 / (a_1 B_{12}),$$

$$g_1 = -B_{22}, \quad g_2 = B_{12}, \quad g_3 = 0, \quad s_3 = 0, \quad C_{12} = a_1 B_{12} B_{22}, \quad C_{23} = C_{13} = 0, \quad C_{33} - C_{22} = a_1 B_{12}^2. \quad (5)$$

На основании условий (5) равенство (4) запишем так

$$x_1 = g_0 - B_{22} v_1 + B_{12} v_2. \quad (6)$$

Для интегрирования системы (1), (2) при наличии инвариантного соотношения (6) из интегралов (3) можно определить x_2 и x_3 в зависимости от v_1, v_2, v_3

$$x_2 = [a_2 v_2 \eta(v_1) + v_3 \sqrt{\Delta(v_1)}] / (a_2 L(v_1)), \quad x_3 = [a_2 v_3 \eta(v_1) - v_2 \sqrt{\Delta(v_1)}] / (a_2 L(v_1)), \quad (7)$$

Здесь

$$L(v_1) = 1 - v_1^2, \quad \eta(v_1) = k_1 - (g_0 + \lambda_1)v_1 + (B_{11} + B_{22})v_1^2/2, \quad (8)$$

$$\Delta(v_1) = d_0 + d_1v_1 + d_2v_1^2 + d_3v_1^3 + d_4v_1^4.$$

$$d_0 = a_2(2E_1 - a_2k_1^2), \quad E_1 = E - (a_1g_0^2 + C_{33})/2, \quad d_1 = 2a_2[\alpha_3 + a_2(g_0 + \lambda_1)k_1],$$

$$d_2 = a_2[\alpha_{13} - 2E_1 - a_2(g_0 + \lambda_1)^2 - a_2k_1(B_{11} + B_{22})], \quad d_3 = a_2[a_2(g_0 + \lambda_1)(B_{11} + B_{22}) - 2\alpha_3],$$

$$d_4 = -\frac{a_2^2}{4}(B_{11} + B_{22})^2 - a_2\alpha_{13}, \quad k_1 = k + \frac{B_{22}}{2}, \quad \alpha_3 = s_1 + a_1g_0B_{22},$$

$$\alpha_{13} = C_{22} - C_{11} + a_1(B_{12}^2 - B_{22}^2), \quad E_1 \text{ и } k_1 - \text{новые произвольные постоянные.}$$

С помощью соотношений (6), (7) и на основании обозначений (8), (9) скалярные уравнения, вытекающие из (2), преобразуются к виду

$$\dot{v}_1 = -\sqrt{\Delta(v_1)}, \quad \dot{v}_2 = (v_1v_2\sqrt{\Delta(v_1)} + v_3\psi(v_1, v_2))/L(v_1), \quad \dot{v}_3 = (v_1v_3\sqrt{\Delta(v_1)} - v_2\psi(v_1, v_2))/L(v_1), \quad (10)$$

где

$$\psi(v_1, v_2) = a_1B_{12}v_2(1 - v_1^2) + p_0 + p_1v_1 + p_2v_1^2 + p_3v_1^3, \quad (11)$$

$$p_0 = a_1g_0, \quad p_1 = -a_2k_1 - a_1B_{22}, \quad p_2 = a_2\lambda_1 + (a_2 - a_1)g_0, \quad p_3 = [2a_1B_{22} - a_2(B_{11} + B_{22})]/2.$$

С помощью переменных θ, φ , введенных вместо v_i по формулам

$$v_1 = \cos \theta, \quad v_2 = \sin \theta \cos \varphi, \quad v_3 = \sin \theta \sin \varphi, \quad (12)$$

порядок системы (10) понижается

$$\dot{\theta} = \sqrt{\Delta(\cos \theta)} / \sin \theta, \quad (13)$$

$$\sqrt{\Delta(\cos \theta)} \sin \theta d\varphi + (a_1B_{12} \sin^3 \theta \cos \varphi + p_0 + p_1 \cos \theta + p_2 \cos^2 \theta + p_3 \cos^3 \theta) d\theta = 0. \quad (14)$$

В статье [1] найден интегрирующий множитель уравнения (14) и показано, что он существует при выполнении условий

$$\lambda_1 = g_0(a_1 - a_2)/a_2, \quad x_0 = [a_1g_0(a_2B_{11} - a_1B_{22}) - a_2s_1]/(a_1B_{12}), \quad (15)$$

$$a_2(C_{33} - C_{11}) = a_1(a_1B_{22} - a_2B_{11})B_{22} + a_1^2B_{12}^2.$$

Таким образом, уравнение (14) имеет первый интеграл $V(\varphi, \theta) = C$, где C – произвольная постоянная. При этом функция $V(\varphi, \theta)$ удовлетворяет уравнениям

$$\frac{\partial V(\varphi, \theta)}{\partial \varphi} = \frac{\sin \theta}{f_0(\theta) + f_1(\theta) \cos \varphi + f_2(\theta) \sin \varphi}, \quad (16)$$

$$\frac{\partial V(\varphi, \theta)}{\partial \theta} = \frac{a_1B_{12} \sin^3 \theta \cos \varphi + p_0 + p_1 \cos \theta + p_2 \cos^2 \theta + p_3 \cos^3 \theta}{(f_0(\theta) + f_1(\theta) \cos \varphi + f_2(\theta) \sin \varphi) \sqrt{\Delta(\cos \theta)}}; \quad (17)$$

$$f_0(\theta) = (x_0 - a_1B_{12} \cos \theta) \sin \theta, \quad f_1(\theta) = -(p_1 + 2p_3) - p_0 \cos \theta + p_3 \cos^2 \theta, \quad f_2(\theta) = \sqrt{\Delta(\cos \theta)}. \quad (18)$$

Из уравнения (16) имеем

$$V(\varphi, \theta) = \int (f_0(\theta) + f_1(\theta) \cos \varphi + f_2(\theta) \sin \varphi)^{-1} \sin \theta d\varphi + F(\theta) \quad (19)$$

На основании (18) введем обозначение

$$\alpha(\theta) = \arccos f_1(\theta)/f_0(\theta), \quad (20)$$

тогда из уравнения (19) получим

$$V(\varphi, \theta) = \int \left(f_0(\theta) + \sqrt{f_1^2(\theta) + f_2^2(\theta)} \sin(\varphi + \alpha(\theta)) \right)^{-1} \sin \theta d\varphi + F(\theta). \quad (21)$$

Функция $F(\theta)$ находится подстановкой выражения (21) в уравнение (17). В общем случае можно получить три варианта результата преобразования (21), они зависят от значения величины $\mu(\theta) = f_1^2(\theta) + f_2^2(\theta) - f_0^2(\theta)$. Отметим, что

$$\mu(\theta) = \mu_0 \sin^2 \theta, \quad \mu_0 = (p_1 + 2p_3)^2 + d_0 - x_0^2. \quad (22)$$

В работе [1] рассмотрен случай $\mu_0 > 0$. В данной работе рассмотрим интегрирование системы (13), (14) для случая $\mu_0 = 0$.

Исследование случая $\mu_0 = 0$. Пусть параметр $\mu_0 = 0$. Тогда в силу условий (9), (11), (22) можно найти зависимость постоянной E_1 от постоянной k_1 и других параметров задачи

$$E_1 = R_1 k_1 + R_0, \quad (23)$$

где

$$R_0 = \left[\left(a_1 g_0 (a_2 B_{11} - a_1 B_{22}) - a_2 s_1 \right)^2 / (a_1^2 B_{12}^2) - (B_{22} (a_1 - a_2) - a_2 B_{11})^2 \right] / (2a_2),$$

$$R_1 = a_1 B_{22} - a_2 B_{11} - a_2 B_{22}.$$

Из двух произвольных постоянных E_1 и k_1 из (9) остается только одна постоянная, например k_1 .

Обратимся к выражению (21). Выпишем функцию $V(\varphi, \theta) = C$ для случая $\mu_0 = 0$

$$(x_0 - a_1 B_{12} \cos \theta)^{-1} \operatorname{tg}(\varphi - \alpha(\theta)) / 2 + f(\cos \theta) = C, \quad (24)$$

где C – произвольная постоянная, а $f(\cos \theta)$ находится подстановкой $V(\varphi, \theta)$ из (24) в уравнение (17)

$$F(\theta) = f(\cos \theta) = f(v_1) = a_1 B_{12} \int \frac{p_1 + 2p_3 + p_0 v_1 - p_3 v_1^2}{\sqrt{\Delta(v_1)} (x_0 - a_1 B_{12} v_1)^2} dv_1. \quad (25)$$

Из соотношения (24) определим зависимость $\phi = \phi(\theta)$

$$\phi(\theta) = 2 \operatorname{arctg}(\Phi(\theta)) + \alpha(\theta) \quad (26), \quad \Phi(\theta) = (x_0 - a_1 B_{12} \cos \theta)(C - f(\cos \theta)). \quad (27)$$

В формулах (24) – (27) предполагается, что зависимость $\theta = \theta(t)$ найдена из (13). Покажем действительность решения $\theta = \theta(t)$ уравнения (13). Из формулы (22) с учетом (9), (11), (15) получим

$$d_0 = -a_2^2 k_1^2 + 2a_2 R_1 k_1 + 2a_2 R_0 \quad (28)$$

Из условия $d_0 > 0$ и (28) следует, что величина k_1 изменяется в промежутке

$$k_1 \in (k^{(1)}, k^{(2)});$$

$$k^{(1)} = \min\{k^{(3)}, k^{(4)}\}, \quad k^{(2)} = \max\{k^{(3)}, k^{(4)}\}, \quad k^{(3)} = (R_1 + x_0) / a_2, \quad k^{(4)} = (R_1 - x_0) / a_2. \quad (29)$$

Поскольку в формулах (29) от величины s_1 зависит только x_0 , то выбором значений данных параметров можно добиться выполнения одного из указанных выше условий. Это значит, что $\Delta(0)$, где $\Delta(v_1)$ выражается формулой из (8), принимает положительное значение и обращение интеграла

$$\int_{v_1^{(0)}}^{v_1} (\Delta(v_1))^{-1/2} dv_1 = -(t - t_0) \quad (30)$$

приводит к действительной функции $v_1 = v_1(t)$.

Найдем переменные v_1, v_2, v_3 из системы (12), принимая во внимание формулы (26), (27):

$$v_1 = \cos \theta, \quad v_2 = \frac{-2\Phi(\theta)\sqrt{\Delta(\cos \theta)} + [1 - \Phi^2(\theta)][-(p_1 + 2p_3) - p_0 \cos \theta + p_3 \cos^2 \theta]}{(x_0 - a_1 B_{12} \cos \theta)(1 + \Phi^2(\theta))},$$

$$v_3 = \frac{(1 - \Phi^2(\theta))\sqrt{\Delta(\cos \theta)} + 2\Phi(\theta)[-(p_1 + 2p_3) - p_0 \cos \theta + p_3 \cos^2 \theta]}{(x_0 - a_1 B_{12} \cos \theta)(1 + \Phi^2(\theta))}. \quad (31)$$

Компоненты момента количества движения гиростата можно определить из формул (31), (6), (7).

Случай кратных корней уравнения $\Delta(v_1) = 0$. Из формул (20), (24) – (27) вытекает, что в общем случае решение (31) имеет достаточно сложный вид. Поэтому рассмотрим случай, когда уравнение $\Delta(v_1) = 0$ имеет кратные корни. Для определения условий кратности корней этого уравнения можно воспользоваться теорией решений уравнений четвертого порядка. Однако этот путь приводит к соотношениям, которые не позволяют получить явную зависимость характерных параметров через вспомогательные параметры. В данной статье примем другой подход.

Пусть выражение для $\Delta(v_1)$ из (8) имеет вид

$$\Delta(v_1) = d_4 \left(v_1^2 + Av_1 + B \right) \left(v_1 - v_1^{(1)} \right) \left(v_1 - v_1^{(2)} \right). \quad (32)$$

В силу того, что $d_4 < 0$, выражение $(v_1^2 + Av_1 + B)$ принимает положительные значения. То есть предполагаем, что уравнение $\Delta(v_1) = 0$ имеет два действительных корня $v_1^{(1)} < v_1^{(2)}$. Пример, когда выполняется равенство (32) будет приведен ниже. Выполним замену $v_1 \rightarrow \psi$, в которой $\psi \in [0, \pi]$

$$2v_1 = v_1^{(1)} + v_1^{(2)} + \left(v_1^{(1)} - v_1^{(2)} \right) \cos \psi. \quad (33)$$

Обозначим $v_1^{(2)} - v_1^{(1)} = n_1$, $v_1^{(1)} + v_1^{(2)} = n_2$ и на основании (33) вычислим производную

$$2\dot{v}_1 = n_1 \dot{\psi} \sin \psi.$$

Тогда интеграл (30) можно преобразовать к виду

$$\int_{\psi_0}^{\psi} \left(\left(-n_1 \cos \psi + (n_2 + A) \right)^2 + 4B - A^2 \right)^{-1/2} d\psi = -\frac{\sqrt{-d_4}}{2} (t - t_0). \quad (34)$$

Формула (34) позволяет достаточно просто вычислить $\psi(t)$ в случае кратных корней уравнения $v_1^2 + Av_1 + B = 0$. Пусть выполняется равенство $A^2 = 4B$. Тогда интеграл (34) упрощается

$$\int_{\psi_0}^{\psi} \left(-n_1 \cos \psi + (n_2 + A) \right)^{-1} d\psi = -\frac{\sqrt{-d_4}}{2} (t - t_0) \quad (35)$$

В этом случае выражение $\Delta(v_1)$ можно представить так

$$\Delta(v_1) = d_4 \left(v_1 + A/2 \right)^2 \left(v_1 - v_1^{(1)} \right) \left(v_1 - v_1^{(2)} \right). \quad (36)$$

Равенство (36) в силу (8) выполняется при условиях

$$d_0 = \frac{A^2 d_4}{4} v_1^{(1)} v_1^{(2)}, \quad d_1 = d_4 A \left(v_1^{(1)} v_1^{(2)} - \frac{A}{4} n_2 \right), \quad d_2 = d_4 \left(\frac{A^2}{4} - A n_2 + v_1^{(1)} v_1^{(2)} \right), \quad d_3 = d_4 (A - n_2). \quad (37)$$

Приведем примеры, когда имеют место равенства (37). В первом примере будем считать, что $A = 0$, $v_1^{(1)} = 0$, $v_1^{(2)} = -d_3 / d_4$. Эти условия реализуются при следующих ограничениях на параметры задачи

$$s_1 = a_1 g_0 (a_2 B_{11} - a_1 B_{22}) / a_2, \quad g_0 = B_{12}, \quad k_1 = [a_1 B_{22} - a_2 (B_{11} + B_{22})] / a_2.$$

Вторым примером выполнения равенств (37) может служить пример, в котором

$$A = -\frac{1}{2}, \quad v_1^{(1)} = -\frac{1}{4}, \quad v_1^{(2)} = \frac{1}{4} \frac{a_2^2 (B_{11} + B_{22})^2 + 60 a_1 B_{22} (a_2 B_{11} + (a_2 - a_1) B_{22})}{a_2 (B_{11} + B_{22})^2 + 60 a_1^2 B_{22}^2}.$$

Эти равенства выполняются при следующих значениях параметров

$$k = 0, \quad s_1 = -a_1 g_0 \left(\frac{31}{30} B_{22} + \frac{1}{30} B_{11} \right), \quad B_{12} = \frac{\sqrt{15}}{30 a_1} (a_2 B_{22} + 30 a_1 B_{22} + a_2 B_{11}),$$

$$8 g_0 = (a_2 B_{22} + 30 a_1 B_{22} + a_2 B_{11}) / a_1.$$

Выполнив в нем замену $z = \operatorname{tg} \psi / 2$ в (35), получим

$$\int_{z_0}^z \frac{dz}{C_2 z^2 + C_1} = -\frac{\sqrt{-d_4}}{2} (t - t_0), \quad (38)$$

$$C_1 = v_1^{(1)} + A/2, \quad C_2 = v_1^{(2)} + A/2. \quad (39)$$

Выпишем результат вычисления интеграла (38), перейдя в полученной формуле от переменной z к ψ , а затем от ψ к v_1 . Если $v_1^{(1)} = -A/2$, то

$$v_1(t) = -A/2 - 4C_2 / \left(d_4 C_2^2 (t-t_0)^2 - 4 \right). \quad (40)$$

Когда выполнено неравенство $v_1^{(1)} < -A/2 < v_1^{(2)}$, тогда

$$v_1(t) = -\frac{A}{2} + \frac{4C_1 C_2 (C_1 - C_2) e^\tau}{\left((C_1 - C_2) e^\tau + (C_1 + C_2) \right)^2 - 4C_1 C_2}, \quad \tau = -\sqrt{-d_4} \sqrt{-C_1 C_2} (t-t_0) \quad (41)$$

Если имеют место неравенства $-A/2 < v_1^{(1)} < v_1^{(2)}$ или $v_1^{(1)} < v_1^{(2)} < -A/2$, то

$$v_1(t) = -\frac{A}{2} + \frac{2C_1 C_2}{(C_2 - C_1) \cos(\xi_0 (t-t_0)) + C_1 + C_2}, \quad (42)$$

где

$$\xi_0 = -\sqrt{-d_4} \sqrt{C_1 C_2}, \quad t_0 - \text{начальное значение времени.}$$

Для того чтобы выписать решение в явном виде, выполним в интеграле (25) замены (33) и $z = \operatorname{tg} \psi / 2$

$$f(z) = \frac{-2a_1 B_{12}}{\sqrt{-d_4}} \int \left(z^4 \delta_2 + 2z^2 \delta_1 + \delta_0 \right) \left(C_1 + C_2 z^2 \right)^{-1} \left(C_3 z^2 + C_4 \right)^{-2} dz. \quad (43)$$

Здесь

$$C_3 = x_0 - a_1 B_{12} v_1^{(2)} / 2, \quad C_4 = x_0 - a_1 B_{12} v_1^{(1)} / 2, \quad \delta_0 = p_1 + 2p_3 + p_0 v_1^{(1)} - p_3 \left(v_1^{(1)} \right)^2, \\ \delta_1 = p_1 + 2p_3 + \frac{p_0}{2} \left(v_1^{(1)} + v_1^{(2)} \right) - p_3 v_1^{(1)} v_1^{(2)}, \quad \delta_2 = p_1 + 2p_3 + p_0 v_1^{(2)} - p_3 \left(v_1^{(2)} \right)^2.$$

Для вычисления интеграла (43) рассмотрим два различных случая.

Случай 1. Пусть $C_1 = 0$, $C_3 C_4 > 0$. В этом случае в силу формул (39) и обозначений в (43)

$$v_1^{(1)} = -A/2, \quad v_1^{(2)} = 3A/2 - d_3 / d_4, \quad A \in \left(A^{(1)}, A^{(2)} \right), \quad (44)$$

где

$$A^{(1)} = \min \left\{ A^{(3)}, A^{(4)} \right\}, \quad A^{(2)} = \max \left\{ A^{(3)}, A^{(4)} \right\}, \quad A^{(3)} = \frac{4d_4 x_0 + 2a_1 B_{12} d_3}{3a_1 d_4 B_{12}}, \quad A^{(4)} = -\frac{4x_0}{a_1 B_{12}}.$$

Отметим, что если

$$s_1 > \frac{a_1^3 g_0 B_{12}^2 \left[7a_2 B_{11} - (8a_1 - a_2) B_{22} \right]}{2a_2 \left[3a_1^2 B_{12}^2 + \left(a_2 B_{11} + (a_2 - 2a_1) B_{22} \right)^2 \right]},$$

тогда $A^{(3)} < A^{(4)}$. Выбором параметров $a_1, a_2, B_{11}, B_{12}, B_{22}$ можно добиться этого условия. При этом параметры задачи зависят от A следующим образом

$$16d_0 = -A^3 (3Ad_4 - 2d_3), \quad 4d_1 = A^2 (3d_3 - 4Ad_4), \quad 2d_2 = 3A (d_3 - Ad_4). \quad (45)$$

Первая компонента вектора оси симметрии силовых полей из (40) может быть записана так

$$v_1(t) = -A/2 - 4(2Ad_4 - d_3) / \left[(2Ad_4 - d_3)^2 (t-t_0)^2 - 4d_4 \right]. \quad (46)$$

Зависимость остальных двух компонент от времени получаем подстановкой в соотношения (31) выражения (46)

$$v_2(t) = \frac{-2\Phi(t) \cdot \sqrt{\Delta(t)} + (1 - \Phi^2(t)) \cdot R(t)}{(1 + \Phi^2(t))(x_0 - a_1 B_{12} v_1(t))}, \quad v_3(t) = \frac{(1 - \Phi^2(t)) \sqrt{\Delta(t)} + 2\Phi(t) R(t)}{(1 + \Phi^2(t))(x_0 - a_1 B_{12} v_1(t))}, \quad (47)$$

$$R(t) = -(p_1 + 2p_3) - p_0 v_1(t) + p_3 v_1^2(t), \quad (48)$$

$$\Phi(t) = (x_0 - a_1 B_{12} v_1(t))(C - f(t)), \quad (49)$$

$$\sqrt{\Delta(t)} = 8 \left| C_2^3 d_4 (t-t_0) \right| \left(d_4 C_2^2 (t-t_0)^2 - 4 \right)^{-2}. \quad (50)$$

Из формул (43), (49) находим функцию $f(t)$

$$f(t) = n_1(t - t_0) + n_2 \operatorname{arctg}\left(\frac{n_3}{t - t_0}\right) + \frac{n_4(t - t_0)}{4 - C_4 C_2^2 d_4 (t - t_0)^2} + c_0. \quad (51)$$

Здесь

$$n_1 = \frac{a_1 B_{12} \delta_2}{C_3^2}, \quad n_2 = \frac{-a_1 B_{12} (2C_3 C_4 \delta_1 - 3C_4^2 \delta_2 + C_3^2 \delta_0)}{\sqrt{-d_4 C_2 C_3^2 C_4} \sqrt{C_3 C_4}}, \quad n_3 = \frac{2}{\sqrt{-d_4 C_2}} \sqrt{\frac{C_3}{C_4}},$$

$$n_4 = -2a_1 B_{12} (C_3^2 \delta_0 + C_4^2 \delta_2 - 2C_3 C_4 \delta_1) / (C_3^3 C_4), \quad c_0 - \text{произвольная постоянная.}$$

Компоненты x_1, x_2, x_3 вектора момента количества движения гиростата определим из формул (6), (7), с учетом (46)–(51)

$$x_1 = g_0 - B_{22} v_1(t) + B_{12} R(t) \left[(1 - \Phi^2(t)) - 2\Phi(t) \sqrt{\Delta(t)} \right] / \left[(1 + \Phi^2(t)) (x_0 - a_1 B_{12} v_1(t)) \right],$$

$$x_2 = \left[(1 - \Phi^2(t)) P(t) - 2\Phi(t) \sqrt{\Delta(t)} R_1 \right] / \left[a_2 (1 + \Phi^2(t)) (x_0 - a_1 B_{12} v_1(t)) \right], \quad (52)$$

$$x_3 = \left[(1 - \Phi^2(t)) \sqrt{\Delta(t)} R_1 + 2\Phi(t) P(t) \right] / \left[a_2 (1 + \Phi^2(t)) (x_0 - a_1 B_{12} v_1(t)) \right],$$

где

$$P(t) = a_2 (R_1 k_1 + 2R_0) + v_1(t) [2a_2 s_1 + a_1 g_0 (-a_2 B_{11} + B_{22} (a_1 + a_2))] +$$

$$+ v_1^2(t) [a_1^2 B_{12}^2 + a_2 (B_{11} + B_{22}) R_1 / 2 + R_1^2].$$

Полученное решение существует при выполнении условий (5), (15), (23), (44), (45). Эти условия имеют место, например, в случае

$$v_1^{(1)} = -\frac{1}{4}, \quad A = \frac{1}{2}, \quad v_1^{(2)} = \frac{21\sqrt{15}}{113} - \frac{165}{1808}, \quad a_2 = \frac{a_1}{2}, \quad B_{12} = 2B_{11}, \quad B_{22} = -2B_{11},$$

$$g_0 = \frac{1}{128} B_{11} (7 + 72\sqrt{15}), \quad s_1 = -\frac{3}{128} (-257 + 20\sqrt{15}) a_1 B_{11}^2, \quad k_1 = -\frac{1}{32} (-107 + 24\sqrt{15}) B_{11}.$$

Случай 2. Пусть $C_1 C_2 > 0$, $C_3 C_4 > 0$, тогда необходимо, чтобы $A, v_1^{(1)}, v_1^{(2)}$ удовлетворяли следующим неравенствам

$$(v_1^{(1)} + A/2)(v_1^{(2)} + A/2) > 0, \quad (x_0 - a_1 B_{12} v_1^{(2)} / 2)(x_0 - a_1 B_{12} v_1^{(1)} / 2) > 0. \quad (53)$$

Решение задачи (1), (2) для рассматриваемого случая задается функциями $v_2(t), v_3(t)$ из (47), x_1, x_2, x_3 из (52) с учетом того, что $v_1(t), R(t), \Phi(t)$ имеют вид из (42), (48), (49), соответственно, а

$$\sqrt{\Delta(t)} = 2\sqrt{-d_4} (C_1 C_2)^{3/2} (C_2 - C_1) \sin(\xi_0(t - t_0)) [(C_2 - C_1) \cos(\xi_0(t - t_0)) + C_1 + C_2]^{-2}.$$

Функция $f(t)$ находится с помощью интеграла (43):

$$f(t) = \frac{-2a_1 B_{12}}{\sqrt{-d_4}} \left[n_5(t - t_0) + \frac{n_6 U}{C_1 C_3 U^2 + C_2 C_4} + n_7 \operatorname{arctg}\left(\sqrt{\frac{C_1 C_3}{C_2 C_4}} U\right) \right] + k_0,$$

где k_0 - произвольная постоянная и

$$U = \operatorname{tg}\left(\frac{\xi_0(t - t_0)}{4}\right), \quad n_5 = \frac{-\sqrt{-d_4} C_2 n_8}{2}, \quad n_6 = \frac{C_3^2 \sqrt{C_1 C_2} n_8}{2C_4}, \quad n_7 = \sqrt{\frac{C_3}{C_4}} \left(n_8 + \frac{C_3 n_9}{2C_4}\right),$$

$$n_8 = \frac{\delta_0}{C_2 C_3^2} + \frac{C_2}{(C_1 C_3 - C_2 C_4)^2} \left[\delta_0 + \frac{C_4}{C_3^2} (2C_1 C_3 - C_2 C_4) \delta_2 - \frac{2C_1}{C_2} \delta_1 \right],$$

$$n_9 = \frac{2}{C_2 C_3^2} \left(\delta_1 - \frac{C_4}{C_3} \delta_2 \right) + \frac{1}{C_3 (C_1 C_3 - C_2 C_4)} \left[\delta_0 + \frac{C_4}{C_3^2} (2C_1 C_3 - C_2 C_4) \delta_2 - \frac{2C_1}{C_2} \delta_1 \right].$$

Данное решение существует при выполнении условий (5), (15), (23), (37), (53). Примером выполнения этих условий может служить следующая система значений параметров

$$A = -\frac{1}{2}, \quad v_1^{(1)} = -\frac{1}{4}, \quad v_1^{(2)} = \frac{1009}{193036}, \quad a_1 = \frac{1}{120}, \quad a_2 = \frac{7}{45}, \quad k_1 = 0, \quad g_0 = \frac{218}{15},$$

$$B_{11} = -\frac{1987}{560}, \quad B_{22} = \frac{15}{4}, \quad B_{12} = \frac{872\sqrt{15}}{225}, \quad s_1 = -\frac{6879317}{15120000}.$$

Выводы. Таким образом, в работе получена явная зависимость от времени основных переменных задачи о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил, описываемых уравнениями Кирхгофа-Пуассона при условиях существования у них одного линейного инвариантного соотношения для случая, когда характерный параметр $\mu_0 = 0$ и $a_{13} = 0$, а многочлен, характеризующий зависимость угла нутации от времени имеет кратные корни. Рассмотрены особые случаи, когда эллиптические интегралы вырождаются в интегралы, вычисление которых возможно в элементарных функциях времени. Приведены примеры разрешимости условий существования полученных решений.

РЕЗЮМЕ

У роботі розглянуто інтегрування рівнянь Кірхгофа-Пуассона за умов існування у них одного лінійного інваріантного співвідношення. Вивчено випадок, коли характерний параметр, що визначає властивості додаткового першого інтегралу, дорівнює нулю, а многочлен, який характеризує залежність швидкості кута нутації від часу, має кратні корені. Отримані результати дозволяють вказати явну залежність основних змінних задачі від часу.

Ключові слова: рівняння Кірхгофа-Пуассона; рух гіростату; перший інтеграл; метод інваріантних співвідношень.

SUMMARY

This article examines the integration of Kirchhoff-Poisson's equations under the conditions of their one linear invariant relations. The case has been studied when the characteristic parameter determining the properties of the first additional integral is equal to zero, and the polynomial characterizing the dependence of the rate of the nutation angle on time, has multiply roots. The obtained results allow to point out an obvious dependence of the basic variables of the problem on time.

Keywords: Kirchhoff-Poisson's equations; moving of the gyrostat; the first integral, the method of invariant relation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горр Г. В. О новом решении уравнений Кирхгофа в случае линейного инвариантного соотношения / Г. В. Горр, Е. К. Узбек // Прикладная математика и механика. – 2005. – Т. 69, вып. 6. – С. 922-928.
2. Леви-Чивита Т. Курс теоретической механики: в 2-х т. / Т. Леви-Чивита., У. Амальди. – М.: Изд-во иностр. литер., 1951. – Т. 2, ч. 2: Динамика систем с конечным числом степеней свободы. – 555с.
3. Харламов П. В. Об инвариантных соотношениях системы дифференциальных уравнений / П. В. Харламов // Механика твердого тела. – 1974. – Вып. 6. – С. 15-24.
4. Горр Г. В. Классические задачи динамики твердого тела. Развитие и современное состояние / Г. В. Горр, Л. В. Кудряшова, Л. А. Степанова. – К.: Наук. думка, 1978. – 296 с.
5. Харламова Е. И. Интегродифференциальное уравнение динамики твердого тела / Е. И. Харламова, Г. В. Мозалевская. – К.: Наук. думка, 1986. – 296 с.
6. Чаплыгин С. А. О движении тяжелых тел в несжимаемой жидкости / С. А. Чаплыгин // Собр. соч. Т. 1.: Теоретическая механика. Математика. – М.-Л.: Гостехиздат, 1948. – С. 312-336.
7. Харламов П. В. О линейном интеграле уравнений движения тяжелого твердого тела в жидкости / П. В. Харламов // Труды Донецкого индустриального института. – 1957. – Т. 20, вып. 1 – С. 51-67.
8. Сретенский Л. Н. О некоторых случаях интегрируемости уравнений движения гиростата / Л. Н. Сретенский // Доклады АН СССР. – 1963. – Т. 149, № 2. – С. 292-294.

Поступила в редакцию 29.03.2011 г.

УДК 541.64:542.62:546.23

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ И ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

В. Д. Александров, О. В. Александрова, В. А. Сорока, С. А. Фролова

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

На основании анализа конфигурационных и колебательных составляющих энтропии смещения компонентов в бинарной системе для твердой и жидкой фаз получены уравнения зависимости энтропии и энтальпии плавления твердых растворов замещения от концентрации и изменения координационного числа. Подробно рассмотрено влияние физических параметров, таких как совпадение типа решеток, радиусов атомов, а также координационных чисел на образование твердых растворов замещения бинарных систем. Установлены концентрационные зависимости энтропии и энтальпии плавления твердых растворов замещения. Построены диаграммы состояния изменения энтальпии от концентрации для бинарных систем *Bi-Sb* и *Cu-Ni*.

Ключевые слова: энтропия, энтальпия, твердые растворы замещения, бинарные системы, координационное число.

Введение. Изучению бинарных соединений с ГЦГ, ОЦК и алмазоподобной решетками уделяется большое внимание из-за их расширяющихся практических применений. При этом класс таких веществ, кроме того, постоянно расширяется, что позволяет изучать и моделировать переходы между фазовыми состояниями сложных веществ [1, 2]. Твердые растворы замещения являются идеальными объектами для анализа различных термодинамических и энергетических характеристик при изучении фазовых превращений [3, 4]. Образование растворов замещения – это обычный результат взаимодействия многих веществ друг с другом. В таких процессах, формируются системы с неограниченной растворимостью компонентов, как в жидком, так и в твердом состоянии. Твердые растворы замещения (ТРЗ) образуются компонентами, которые имеют одинаковые кристаллические решетки: бинарные системы *Au-Cu*, *Cu-Ni* с ГЦК - решеткой, *Fe-Cr*, *Mo-W*, *V-Ti* с ОЦК – решеткой, *Si-Ge* с алмазоподобной решеткой, *JnAs* - *JnP*, *GaAs* - *GaSb* с решеткой типа сфалерита и др. [1, 5].

Постановка задачи. Свойства бинарных металлических систем имеют важные прикладные значения, как для металлургов – практиков, так и исследователей – материаловедов. На основе диаграмм состояния можно получить информацию о динамике процессов кристаллизации и плавления, а также и о других параметрах. Поэтому, проанализированы конфигурационные и колебательные составляющие энтропии смещения компонентов, в бинарной системе твердых растворов замещения, для *Bi-Sb* и *Cu-Ni*.

Совпадение типа решеток не является единственным фактором образования твердых растворов замещения. Как видно из табл. 1, близкими параметрами для бинарных систем *Bi-Sb*, *Cu-Ni*, *Si-Ge*, *Fe-Cr* являются также параметры решеток *a*, координационные числа (КЧ) и радиусы атомов *r*. Так, например, параметры решеток *Bi* и *Sb* отличаются друг от друга на 2,14%, *Cu* и *Ni* на 2,6%, *Si* и *Ge* на 4,17%, а радиусы атомов *Cu* и *Ni* на 3,2%, *Si* и *Ge* на 3,37%, *Fe-Cr* на 1,1%.

Таблица 1
Кристаллохимические параметры элементов, образующих непрерывный ряд твердых растворов замещения [7]

Система	Элементы	Тип решетки	Координационное число, КЧ	Параметры решетки <i>a</i> , нм	Радиус атомов <i>r</i> , нм	Молекулярная масса, <i>m</i> ₀ , а.е.м.
<i>Bi-Sb</i>	<i>Bi</i>	Ромбоэдр. –«–	3+3	0,447	0,182	208,98
	<i>Sb</i>		3+3	0,457	0,161	121,75
<i>Cu-Ni</i>	<i>Cu</i>	ГЦК	12	0,361	0,128	63,540
	<i>Ni</i>		12	0,352	0,124	58,70
<i>Si-Ge</i>	<i>Si</i>	Алмаз –«–	4	0,354	0,134	28,08
	<i>Ge</i>		4	0,356	0,139	72,59
<i>Fe-Cr</i>	<i>Fe</i>	ОЦК	8	0,229	0,127	55,847
	<i>Cr</i>		8	0,288	0,128	51,996

Эти физические характеристики свидетельствуют о почти совершенных растворах в данных системах, что позволяет использовать известные [7 – 9] перестановочные приемы при анализе конфигурационной составляющей энтропии плавления ΔS_C , как для твердого, так и для жидкого растворов вблизи температуры плавления. В то же время различия молекулярных масс *m*₀ химических элементов, образующих ТРЗ, существенно влияют на вибрационную составляющую ΔS_v энтропии плавления.

Построение решения задачи. Проанализируем изменение энтропии за счет конфигурационных и частотных характеристик молекул A и B в системе твердых растворов $A + B$ по методике [10]. Полагаем, что размеры молекул B не слишком отличаются от размеров молекул твердого растворителя A . Это означает, что энергия смешения веществ A и B как минимум на порядок ниже энергии образования кристаллов из молекул A и B [11]. Наличием дефектов за счет размерного фактора, вакансий и пр. пренебрегаем. Назовем раствор на основе компонента A α -раствором, а со стороны компонента B β -раствором.

Замещающие молекулы B влияют на энтропию ΔS_S^α α -твердого раствора

$$\Delta S_S^\alpha = \Delta S_C^\alpha + \Delta S_V^\alpha, \quad (1)$$

где ΔS_C^α и ΔS_V^α – конфигурационная и колебательная составляющие энтропии при образовании того же кристалла. Конфигурационная составляющая энтропии ΔS_C будет иметь вид

$$\Delta S_C^\alpha = k_B \ln \left(N^{A0}! / (N^{A0} - N^B)! N^B! \right), \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, N^{A0} – число узлов в решетке кристалла A , N^B – число молекул B , замещающих «вакантные» узлы в решетке A , $N^{A0} - N^B = N^A$ – число молекул вещества A в твердом растворе.

По формуле Стирлинга ($\ln X! \approx X \ln X - X$) для относительной доли примесей B можно записать

$$\Delta S_C^\alpha = -k_B N^{A0} \left((1 - X^B) \ln(1 - X^B) + X^B \ln X^B \right), \quad (3)$$

где $X^B = N^B / N^{A0}$ – относительная концентрация молекул замещения B в кристалле A . Поскольку до $X^B = 0,5$ α -ТРЗ – это твердый раствор на основе кристалла A , то для α -ТРЗ. применима формула (3). При $X^B > 0,5$ образуется твердый раствор на основе кристалла B . Тогда для β -ТРЗ уравнение (4) будет иметь вид:

$$\Delta S_C^\beta = k_B N^{B0} \left((1 - X^A) \ln(1 - X^A) + X^A \ln X^A \right), \quad (4)$$

где $X^A = N^A / N^{B0}$ – относительная концентрация молекул замещения A в кристалле B . Если ввести сокращенные обозначения $U(X) = (1 - X) \ln(1 - X) + X \ln X$, то выражения (3) и (4) удобнее записать в виде:

$$\Delta S_C^\alpha = -k_B N^{A0} U(X^B), \quad (5)$$

$$\Delta S_C^\beta = -k_B N^{B0} U(X^A). \quad (6)$$

Расчеты по последним формулам в мольных единицах дали следующие значения конфигурационной энтропии в зависимости от взаимной концентрации молекул A и B в ТРЗ:

$$\Delta S_C^\alpha = 0 \div 1,4R.$$

Оценить колебательную составляющую энергии Гиббса ΔG_V^α можно, сравнивая частотные характеристики идеального кристалла, например, беспримесного компонента A и того же кристалла, начиненного атомами B . Если в чистом кристалле A все N узлов заняты своими же молекулами, то в приближении несвязанных осцилляторов все частоты $\nu' = (\delta' / m_0)^{1/2}$ колебания N_V молекул одинаковы. Наличие молекул замещения B в структуре кристалла A изменяет жесткость связей δ смежных молекул и частота ν'' их колебания в кристалле изменяется: $\nu'' \approx (\delta'' / m_0^A)^{1/2}$, где m_0^A – молекулярная масса компонента A , δ'' – изменившаяся жесткость связей в примесном кристалле A . При $\nu'' \neq \nu'$ отношение $\nu'' / \nu' = (\delta'' / \delta')^{1/2}$. В этих условиях ΔS_V^α есть разность энтропий собственных колебаний молекул в чистом компоненте A и молекул в сплаве $A+B$. При высоких температурах ($k_B T \gg h \nu$) она принимает вид [10]:

$$\Delta S_V^\alpha = - \sum_{i=0}^{N^{A0}} (\ln(h \nu'' / k_B T) - \ln(h \nu' / k_B T)), \quad (7)$$

где h – постоянная Планка, а $S_i = -k_B \ln(h \nu / k_B T)$ – колебательная энтропия одиночной молекулы.

В результате суммирования в (7) имеем

$$\Delta S_V^\alpha = -N^{A0} k_B \ln(v''/v').$$

Допуская $\delta''/\delta' = \left[(N^{A0} - N^B) / N^{A0} \right]^\gamma$, получаем:

$$\Delta S_V^\alpha \approx Z_S k_B N^{A0} U(X^B), \quad (8)$$

где Z_S – координационное число в твердом теле [12] ($Z_S = 0,5\gamma$), γ – поправочный коэффициент, имеющий смысл параметра Грюнайзена [13].

Если учитывать только наибольшие возмущения собственных частот, то в (8) войдут, лишь Z_S молекул A , смежных с молекулой B (Z_S – координационное число). Положение каждой из Z_S молекул A относительно молекул B одинаково и в равной мере ограничивают все молекулы, соседние с данной: их число $(Z-1)$ – для молекулы A рядом с молекулой B и Z – для всех остальных молекул A . Допуская $\delta''/\delta' = (Z-1)/Z$, получается

$$S_1 / k_B = \frac{Z}{2} \ln \frac{Z}{Z-1},$$

т.е. колебательная энтропия одной молекулы S_1 должна быть одинакова для веществ с одним типом решетки ($Z = \text{const}$). Возмущения колебаний молекул A , смежных даже с одной молекулой B , настолько сильнее всех остальных, что создают весь вклад в колебательную энтропию всего тела.

Суммируя (4) и (8), получаем выражение энтальпии смешения α – твердой фазы с учетом конфигурационной и вибрационной составляющих

$$\Delta S_S^\alpha = (1 + Z_S) k_B N^{A0} U(X^B). \quad (9)$$

Аналогичные выкладки, проведенные выше для смешения компонентов в твердой фазе, можно сделать и при смешении компонентов, находящихся в жидком состоянии. В результате получается выражение, схожее с (9)

$$\Delta S_L^\alpha = (1 + Z_L) k_B N^{A0} U(X^B). \quad (10)$$

Отличие (10) от (9) только в величине координационного числа Z_L в жидкой фазе вблизи температуры плавления от Z_S в твердой фазе.

Переходя к расчету изменения энергии Гиббса ΔS_{LS} при плавлении α -ТРЗ, имеем $\Delta S_{LS}^\alpha = \Delta S_S^\alpha - \Delta S_L^\alpha$, а с учетом (9) и (10), получаем:

$$\Delta S_{LS}^\alpha = \Delta Z_{LS}^\alpha k_B N^{A0} U(X^B), \quad (11)$$

а для β -ТРЗ

$$\Delta S_{LS}^\beta = \Delta Z_{LS}^\beta k_B N^{B0} U(X^A). \quad (12)$$

Учитывая близость структурных и размерных характеристик сплавов ТРЗ к своим компонентам A и B (таблица 1), за величину Z координационного числа вблизи компонента A в твердом состоянии можно принять за Z_S^A , а вблизи компонента B – Z_S^B . Соответственно для жидкой фазы введем обозначения для координационных чисел Z_L^A и Z_L^B вблизи температуры плавления.

Уравнения (11) и (12) можно записать в виде:

$$\text{для } \alpha\text{-ТРЗ} \quad \Delta S_{LS}^\alpha = \Delta Z_{LS}^A \Delta S_{LS}^A U(X^B), \quad (13)$$

$$\text{для } \beta\text{-ТРЗ} \quad \Delta S_{LS}^\beta = \Delta Z_{LS}^B \Delta S_{LS}^B U(X^A), \quad (14)$$

где $\Delta Z_{LS} = |Z_S - Z_L|$ – разность координационных чисел КЧ для твердого и жидкого состояния.

Из (8) и (9) видна прямая связь между изменениями КЧ ΔZ_{LS} и параметрами Грюнайзена $(\Delta \gamma_{LS} = \gamma_S - \gamma_{LS})$: $\Delta \gamma_{LS} \approx 2 \Delta Z_{LS}$.

Параметр Грюнайзена γ есть мера объемной зависимости широкого спектра физических характеристик тела: плотности ρ , теплоемкости c_V , термического коэффициента расширения α , модуля всесто-

ронного сжатия H [11] $\gamma = \alpha H / \rho c_v$. При плавлении твердого тела перечисленные параметры испытывают резкие изменения при температуре плавления T_L . Следовательно, скачком должен измениться и параметр Грюнайзена $\Delta\gamma_{LS} = \gamma_S - \gamma_L$. Однако вычисление $\Delta\gamma_{LS}$ даже для простых веществ наталкивается на очевидные трудности, связанные с отсутствием в литературе достоверных физических характеристик вещества вблизи температуры T_L как для твердого, так и для жидкого состояния.

В то же время в литературе [15 – 17] достаточно сведений об изменении координационного числа $\Delta Z = |Z_S - Z_L|$ сразу после плавления. В таблице 2 приведен ряд важнейших физических и структурных параметров для *Bi*, *Sb*, *Cu*, *Ni* вблизи температуры T_L : плотности твердой ρ_S и жидкой ρ_L фаз, их относительное изменение $\Delta\rho / \rho_S$ [18], изменение координационного числа в абсолютном ΔZ и относительном $\Delta Z / Z_S$ виде, а также расчетное значение изменения параметра Грюнайзена $\Delta\gamma$ ($\Delta\gamma \approx 2\Delta Z$) при плавлении.

Таблица 2

Физические и структурные характеристики *Bi*, *Sb*, *Cu*, *Ni*, образующие между собой (*Bi-Sb* и *Cu-Ni*) твердые растворы замещения

Вещество	T_L , К	ΔH_{LS} , кДж/кг	ρ_S , 10 ³ кг/м ³	ρ_L , 10 ³ кг/м ³	$\Delta\rho / \rho_S$, %	ΔZ	$\Delta Z / Z_S$, %	$\Delta\gamma$
<i>Bi</i>	544,0	54,69	10,07	9,75	-3,18	-0,7	-11,66	-1,4
<i>Sb</i>	923,5	162,44	6,540	6,443	-1,48	-0,4	-6,66	-0,8
<i>Cu</i>	1356,0	239,00	8,361	8,00	4,32	0,5	4,17	1,0
<i>Ni</i>	1726	302,0	8,10	7,85	3,2	0,6	5,00	2,0

При сравнении изменения плотностей $\Delta\rho / \rho_S$ и координационных чисел $\Delta Z / Z_S$ для типичных металлов *Cu* и *Ni* видна достаточно хорошая их корреляция. Для *Bi* и *Sb*, обладающих аномальными свойствами, эта разница существенна. В качестве примера непрерывного ряда твердых растворов на рис. 1а приведена диаграмма состояния *Bi-Sb* [5], а на рис. 1б – для системы *Cu-Ni* [6].

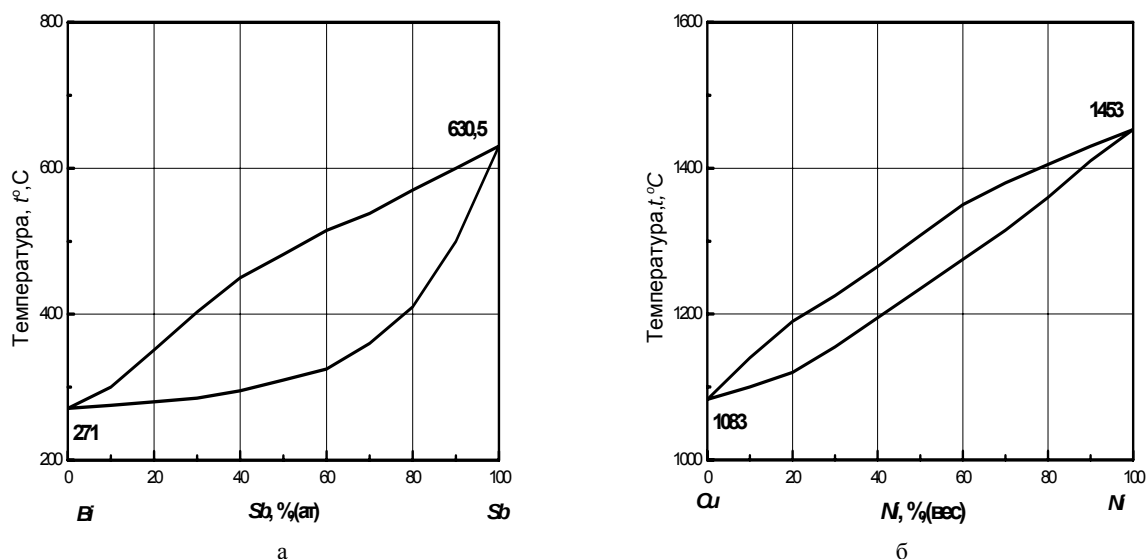


Рис. 1. Фазовые диаграммы *Bi-Sb* (а) [5] и *Cu-Ni* (б) [6]

Изменение энтропии (11) или (12) приводит к соответствующему изменению энтальпии плавления [13] твердых растворов замещения

для α – ТРЗ

$$\Delta H_{LS}^{\alpha} = \Delta H_{LS}^A + \left(\Delta Z_{LS}^A k_B T^* / m_0^A \right) U(X^B), \quad (15)$$

для β – ТРЗ

$$\Delta H_{LS}^{\beta} = \Delta H_{LS}^B + \left(\Delta Z_{LS}^B k_B T^* / m_0^B \right) U(X^A), \quad (16)$$

где ΔH_{LS}^A и ΔH_{LS}^B – энтальпии плавления компонентов *A* и *B*, T^* – температуры ликвидуса.

Очевидно, что при $X \rightarrow 0$, $T^* \rightarrow T_L^A$ и $\Delta H_{LS}^\alpha \rightarrow \Delta H_{LS}^A$, или при $X \rightarrow 1$, $T^* \rightarrow T_L^B$ и $\Delta H_{LS}^\beta \rightarrow \Delta H_{LS}^B$, т.е. при уменьшении концентрации второй компоненты энтальпия плавления сплава стремится к энтальпии плавления растворителя.

Анализ результатов. Расчеты, проведенные по формулам (15) и (16), позволили построить графики зависимости ΔH_{LS} от X (рис. 2) для системы *Bi-Sb* (кривая 1) и *Cu-Ni* (кривая 2). Для построения этих кривых использованы энтальпии плавления ΔH , приведенные в таблице 2, а также экспериментальные значения температур ликвидус в соответствии с диаграммами состояния *Bi-Sb* и *Cu-Ni* (рис. 1, а, б).

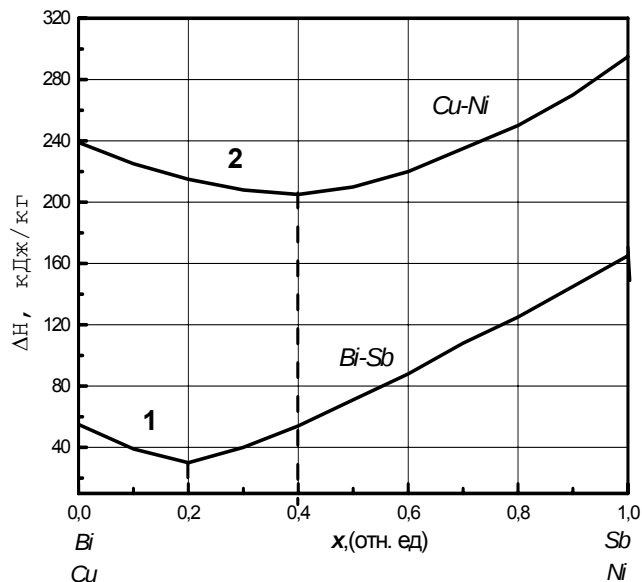


Рис. 2. Зависимость энтальпии плавления ΔH_{LS} от относительной концентрации X компонентов в системе висмут-сурьма (1) и медь-никель (2)

Видно, что увеличение концентрации второго компонента приводит к уменьшению энтропии плавления твердого раствора, как со стороны первого, так и со стороны второго компонента, достигая определенного минимума. Подобные зависимости находят экспериментальное подтверждение для многих систем и не только для сплавов с неограниченной растворимостью [19].

Выводы. Таким образом, в работе проведен анализ концентрационной зависимости термодинамических параметров кристаллизации твердых растворов замещения и жидких растворов в бинарных системах с неограниченной растворимостью компонентов. Установлены концентрационные зависимости энтропии и энтальпии плавления твердых растворов замещения. Рассчитаны энтальпии плавления в системах *Bi-Sb* и *Cu-Ni*, и показан характер их концентрационных зависимостей.

РЕЗЮМЕ

На підставі аналізу конфігураційних та коливальних складових ентропії зміщення компонентів у бінарній системі для твердої та рідкої фаз отримані рівняння залежності ентропії і ентальпії плавлення твердих розчинів заміщення від концентрації та зміни координаційного числа. Розглянуто вплив фізичних параметрів, таких як спів падання типу решіток, радіусів атомів, також координаційних чисел на утворення твердих розчинів заміщення бінарних систем. Встановлені концентраційні залежності ентропії та ентальпії плавлення твердих розчинів заміщення. Побудовані діаграми стану зміни ентальпії від концентрації для бінарних систем *Bi-Sb* та *Cu-Ni*.

Ключові слова: ентропія, ентальпія, тверді розчини заміщення, бінарні системи, координаційне число

SUMMARY

On the basis of the analysis of configuration and oscillatory components entropy displacement of components in binary system for firm and liquid phases are received the equations of dependence of entropy and enthalpy fusion of firm solutions of replacement from concentration and changes of coordination number. Influence of physical parameters, such as coincidence of type of lattices, radiuses of atoms, and also coordination numbers on education of firm solutions of replacement of binary systems is in detail considered. Concentration dependences of entropy and enthalpy fusion of firm solutions of replacement are established. Diagrams of a condition of enthalpy change from concentration for binary systems *Bi-Sb* and *Cu-Ni* are constructed.

Keywords: entropy, enthalpy, firm solutions of replacement, binary systems, coordination number.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Чалмерс Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1968. – 288 с.
2. Александров В. Д. Особенности кристаллизации и прогноз типа выпадающих кристаллов в бинарных сплавах *Cd-Bi*, *Bi-Sn*, *Cd-Cu*, замыкающихся на тройную систему *Cd-Bi-Cu* / В. Д. Александров, С. А. Фролова, Р. А. Канищев // Сб. трудов международной конференции «Стародубовские чтения – 2006». – Днепропетровск, 2006. – Вып. 36, Ч. 3. – С. 37-43.
3. Garai J. Physical model of the latent of fusion / J. Garai // Chemical Physics Letters. – 2004. – Vol. 398. – P. 98-101.
4. Александров В. Д. Влияние термовременной обработки жидкостной фазы на кристаллизацию сплавов в системе *Bi-Sb* / В. Д. Александров, С. А. Фролова // Труды Одесского политехнического университета. Научно-практический сборник по техническим и естественным наукам. – Одесса, 2005. – Вып. 36, Ч. 3. – С. 37-43
5. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: Мет., 1988. – 576 с.
6. Физическое материаловедение / Под ред. Р. Кана. – Т. 1. – М.: Мир, 1967. – 333 с.
7. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М. Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
8. Коттрелл А. Х. Строение металлов и сплавов / А. Х. Коттрелл. – М.: Металлургиздат, 1961. – 288 с.
9. Уббеллоде А. Р. Расплавленное состояние вещества / А. Р. Уббеллоде. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
10. Штремель М. А. Прочность сплавов. Дефекты решетки / М. А. Штремель. – М.: Металлургия, 1982. – 278 с.
11. Соколовский Е. М. Металлохимия / Е. М. Соколовский, Л. С. Гузей. – М.: МГУ, 1986. – 264 с.
12. Александров В. Д. Энергия Гиббса кристаллов с реальной структурой при кристаллизации переохлажденных расплавов / В. Д. Александров, В. А. Постников // Журнал физ. химии. – 2004. – Т. 76, № 2. – С. 369-372.
13. Регель А. Р. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов / А. Р. Регель, В. М. Глазов. – М.: Наука, 1978. – 309 с.
14. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел / С. И. Новикова. – М.: Наука, 1974. – 301 с.
15. Татаринова Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ / Л. И. Татаринова. – М.: Наука, 1983. – 152 с.
16. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел / А. Ф. Скрышевский. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
17. Хрущев Б. И. Структура жидких металлов / Б. И. Хрущев. – Ташкент: ФАН, 1970. – 111 с.
18. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник / В. Е. Зиновьев. – М.: Мет., 1989. – 383 с.
19. Гуров К. П. Теплоты плавления сплавов систем свинец – висмут и олово – висмут / К. П. Гуров, А. Е. Набойщиков // Металлофизика. – 1985. – Т. 7, № 4. – С. 41-45

Поступила в редакцию 14.02.2011 г.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ФАЗОВОГО РАСПАДА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ТИПА ТЕРФЕНОЛ-Д*А. Г. Васильев**Донецкий национальный технический университет, г. Донецк*

Экспериментально исследовано влияние температуры на скорость процесса фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д ($Tb_{0,33}Dy_{0,67}Fe_2$). Установлено, что в интервале давлений водорода 5,4-16,2 кПа при понижении температуры с 873 К до 723 К скорость фазового распада монотонно уменьшается на всех этапах превращения. На этом интервале температур скорость превращения уменьшается в 4 раза. Получены эмпирические энергии активации процесса превращения. В середине фазового распада энергия активации близка к 55 кДж/моль, в конце превращения к 100 кДж/моль.

Ключевые слова: интерметаллид, водород, фазовый распад, скорость процесса, температура, энергия активации.

Введение. В настоящее время большой интерес вызывают исследования сплавов лантаноидов тербия и диспрозия с железом, обладающих гигантской магнитострикцией. Это связано с возможностью широкого применения этих материалов для производства мощных приводов малых перемещений (например, адаптивная оптика крупных телескопов-рефлекторов), источников звука огромной мощности, сверхмощных ультразвуковых излучателей. Для успешного применения редкоземельных магнитострикционных материалов важно преодолеть два недостатка: большую магнитную анизотропию; плохую податливость механической обработке [1].

Для получения высоких значений магнитострикции в интерметаллических соединениях при небольших полях и комнатной температуре необходимо минимизировать константу одноионной анизотропии. Этого удастся достичь в интерметаллическом соединении $Tb_{0,33}Dy_{1-0,33}Fe_2$ (терфенол-Д), так как $TbFe_2$ и $DyFe_2$ имеют разные знаки констант анизотропии [2].

Терфенол-Д – хрупкий материал, плохо поддающийся механической обработке. Для изготовления изделий используют порошки этого материала. Но механический размол сплава не пригоден, поскольку материал легко окисляется в воздухе и теряет свои уникальные свойства.

Терфенол-Д способен поглощать водород в больших количествах. При этом слитки разрушаются и образуются необходимые для изготовления изделий порошки. Но, попав внутрь сплава, водород покидает его при более высокой температуре. Нагрев сплава насыщенного водородом сопровождается такими фазовыми превращениями: аморфное превращение; распад сплава на фазы RH_2 и $\alpha - Fe$; рекомбинация начального состава сплава [3-4]. Управляя давлением водорода, скоростью нагрева или временем выдержки, можно получать материал разной дисперсности и структуры. Такую водородную обработку принято называть HDDR-процесс [5].

Фазовый распад интерметаллида является центральной частью HDDR-процесса. Ранее исследовано влияние температуры и давления водорода на фазовый распад интерметаллида $TbFe_2$ [6-7]. В данной работе исследовано влияние температуры изотермической выдержки на скорость фазового распада $Tb_{0,33}Dy_{0,67}Fe_2$. Материал работы представляет несомненный интерес для развития технологии водородной обработки, а также окажется интересным для построения и развития моделей диффузионных фазовых превращений в конденсированном состоянии.

Материал для исследований и способ водородной обработки. Материалы для исследований получили из электролитического железа 99,99% чистоты и редкоземельных металлов Tb и Dy с 99,9% чистоты. Интерметаллид $Tb_{0,33}Dy_{0,67}Fe_2$ выплавляли в атмосфере аргона, используя индукционную печь. Полученный сплав гомогенизировали в вакууме при температуре 1273 К в течение 24 часов.

Масса образца для одного эксперимента составляла 0,1 г. Соотношение объема реакционной камеры и массы образца гарантировало стабильность давления водорода при фазовом распаде.

Перед обработкой образец активировали к сорбции водорода. Его помещали в вакуум (давление остаточных газов не превышало 10^{-6} Тор), нагревали до 873 К и выдерживали при этой температуре 60 min. Затем температуру понижали до необходимого уровня, устраняли колебания температуры и в реакционную камеру напускали водород до давлений 16,2 кПа, 10,8 кПа и 5,4 кПа непосредственно через мембрану из палладиевого сплава. Водородную обработку проводили в изотермических условиях при таких температурах: 723; 773; 823; 873 К. Время напуска водорода составляло 1-2 min.

Для наблюдения фазового распада в реальном времени была создана специальная установка, основным элементом которой является узел датчика. Он состоит из модулирующей катушки, создающей слабое переменное магнитное поле, и индуктивного датчика. Датчик состоит из двух одинаковых катушек включенных встречно. В одну половину датчика помещалась ампула с образцом. При температуре превышающей 723 К терфенол-Д и гидрид редкоземельного металла парамагнетики, α -железо ферромагнетик, поэтому перед водородной обработкой в индуктивном датчике наводилась ЭДС низкого уровня.

После напуска водорода в образце начинался фазовый распад. В процессе фазового распада в образце появлялось α -железо, баланс ЭДС различных половин датчика нарушался. ЭДС индуктивного датчика увеличивалась с ростом ферромагнитной фазы в образце. Индуктивный датчик выполнен так, что величина ЭДС прямо пропорциональна количеству ферро магнитной фазы.

Кинетическую кривую изменения ЭДС индуктивного датчика нормировали на 1,0. Для этого, полученный рост ЭДС индуктивного датчика полностью завершеного фазового распада принимали за 1,0 завершенности фазового распада. Минимальный уровень ЭДС соответствовал началу фазового распада, а определенной доле изменения ЭДС – доля завершенности процесса.

Фазовый анализ продуктов водородной обработки. Перед водородной обработкой проводили фазовый контроль сплавов, после обработки фазовый контроль полученных продуктов. Для этого выполняли рентгеноструктурный анализ проб на дифрактометре ДРОН-3. На дифрактограммах продуктов водородной обработки присутствовали дифракционные максимумы двух фаз TbH_2 и α -Fe. Следовательно, фазовый распад полностью завершился.

Результаты экспериментов и обсуждение. На рис. 1 представлены нормированные кинетические кривые фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при различных температурах изотермической выдержки. Для всех кривых характерно, что превращение начинается через некоторое время после начала напуска водорода в реакционную камеру. Таким образом, фазовому распаду предшествует инкубационный период. В начале скорость превращения монотонно возрастает. Затем (для $\xi = 0,1 - 0,7$ долей) скорость почти постоянна. В конце превращения ($\xi = 0,7 - 1,0$) фазовый распад замедляется.

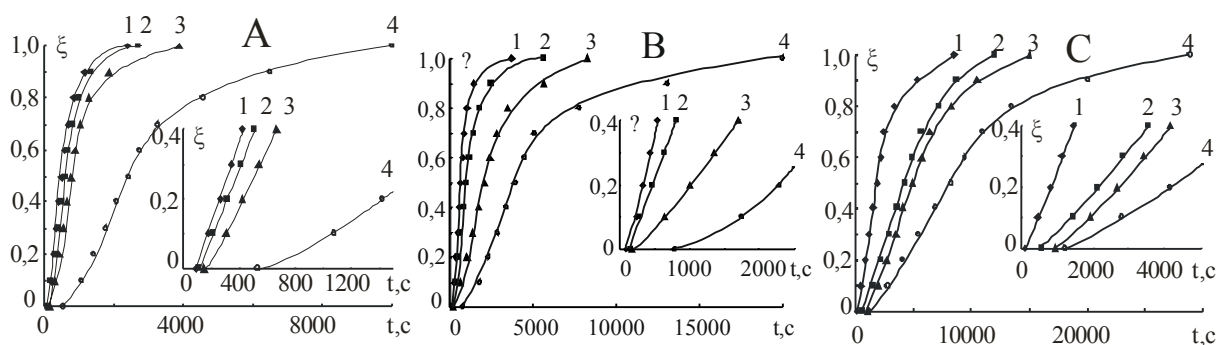


Рис. 1. Нормированные кинетические кривые фазового распада: 6,2 kPa(A); 10,8 kPa(B); 5,4 kPa(C); 873K(1); 823K(2); 773K(3); 723K(4)

Рассмотрим подробнее развитие фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при давлении водорода в реакционной камере 16,2 kPa (рис. 1, А). Фазовый распад при температуре 873 К начался через 90 s после напуска водорода, при температуре 823 К начало превращения зарегистрировано через 105 s, при 773 К через 150 s, а при температуре 723 К через 525 s. Из этих величин следует, что инкубационный период индуцированного водородом фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д зависит от температуры. Увеличение температуры изотермической выдержки приводит к сокращению времени инкубационного периода превращения. Наиболее существенно время сократилось при повышении температуры с 723 К до 773 К. Следовательно, зависимость времени инкубационного периода от температуры нелинейная.

Для развития фазового распада в интервале $\xi = 0,1 - 0,7$ на каждую десятую долю превращения при температуре 873 К требовалось около 85 s, при температуре 823 К примерно 100 s, при температуре 773 К около 120 s, а при температуре 723 К на каждую десятую долю потребовалось около 360 s. Как видим, время необходимое для развития превращения на десятую долю возрастало нелинейно при уменьшении температуры изотермической выдержки. Наиболее существенно время возрастало при изменении температуры с 773 К до 723 К.

После достижения доли превращения $\xi = 0,7$ процесс фазового распада плавно замедлился, а в конце превращения скорость асимптотически приближалась к нулю. Завершилось превращение в интерметаллиде типа терфенол-Д при температуре 873 К через 2400 s, при температуре 823 К через 2700 s, при температуре 773 К через 3900 s, при температуре 723 К через 10000 s. Из этих величин следует, что скорость фазового распада в конце превращения нелинейно зависит от температуры. Наиболее существенно

скорость развития распада возрастает при повышении температуры с 723 К до 773 К. Время развития фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при температуре 873 К более чем в четыре раза меньше времени развития при температуре 723 К.

Кинетические кривые индуцированного водородом фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д при давлениях водорода в реакционной камере 10,8 и 5,4 кПа представлены на рис. 1, В и рис. 1, С соответственно. Из рисунка видно, что при всех давлениях нормированные кинетические кривые превращений при понижении температуры изотермической выдержки смещаются вправо. Это свидетельствует о более медленном протекании процесса фазового распада при более низкой температуре изотермической выдержки. Расстояние между нормированными кинетическими кривыми увеличивается при понижении температуры. Это свидетельствует о том, что скорость фазового распада зависит от температуры нелинейно. Наиболее существенно процесс замедляется при понижении температуры от 773 К до 723 К. Понижение температуры изотермической выдержки приводит к замедлению процесса на всех стадиях превращения. Изменение температуры изотермической выдержки с 873 К до 723 К приводит к увеличению времени необходимого для превращения более чем в четыре раза.

Из нормированных кривых были рассчитаны скорости фазового распада в середине и конце превращения. Результаты этих расчетов приведены в таблице. Из таблицы видно, что скорость фазового распада интерметаллида при давлении водорода в реакционной камере 10,8 кПа в середине превращения ($\xi = 0,5$) при изменении температуры возрастает с $18,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ до $100 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, а в конце превращения ($\xi = 0,9$) с $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ до $25 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

Скорость фазового распада монотонно и нелинейно возрастает при увеличении температуры. Следовательно, фазовый распад интерметаллида типа терфенол-Д термически активируемый процесс.

Фазовый распад, по сути, – химическая реакция в конденсированном состоянии. Скорость подобных превращений можно описать уравнением Аррениуса [8], логарифмирование которого дает уравнение

$$\ln(d\xi/dt) = \ln A - E_a / RT.$$

В этом уравнении A – константа, зависящая от концентрации реагирующих компонентов, E_a – энергия активации превращения. График зависимости логарифма скорости превращения от обратной температуры должен представлять прямую, по тангенсу угла наклона которой определяют величину эмпирической энергии активации процесса превращения.

Зависимости логарифма скорости фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д от обратной температуры для середины превращения ($\xi = 0,5$) представлены на рис. 2. Коэффициенты наклона прямых находили методом наименьших квадратов. Неточность значений коэффициентов составляет 10%. Выполнив необходимые вычисления, получили такие величины энергии активации: 16,2 кПа – 54,8 кДж/моль; 10,8 кПа – 58,4 кДж/моль; 5,4 кПа – 45,4 кДж/моль.

Индуктированный водородом фазовый распад интерметаллида типа терфенол-Д диффузионный процесс. Нормированные кинетические кривые показывают как быстро растет α -железо в процессе фазового распада. Полученные значения энергии активации должны соответствовать энергии активации атомов железа в процессе превращения. Но такие величины энергии активации не соответствуют широко известным значениям [9]. В работе [10] показано, что увеличение концентрации атомов внедрения приводит к увеличению концентрации вакансий на узлах кристаллической решетки. Рост концентрации вакансий нелинейно зависит от концентрации атомов внедрения. В результате внедрения в междоузлия атомов водорода концентрация вакансий в десятки и даже сотни раз может превосходить равновесную концентрацию вакансий [11]. Механизм диффузии по вакансиям является главным механизмом диффузии в твердом теле. Возможно, каким-то образом увеличение вакансий не только ускоряет процесс диффузии, но и снижает энергию активации.

Зависимости логарифма скорости фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д от обратной температуры для завершающей стадии превращения ($\xi = 0,9$) имеют больший угол наклона. Это наглядно демонстрирует рис. 3. Величины энергии активации процесса фазового распада близки к

Таблица

	T, K	723	773	823	873	P, kPa
$\xi=0,5$	$d\xi/t, \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$	27,7	83,3	100	117	16,2
		18,2	28,6	54,8	100	10,8
		7,4	13,3	14,1	30,8	5,4
$\xi=0,9$	$d\xi/t, \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$	5,1	16,4	27	29,4	16,2
		1,9	3,8	13,3	25	10,8
		1,3	2,2	3	4,9	5,4

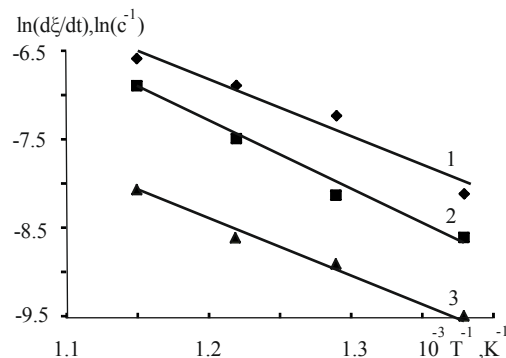


Рис. 2. Зависимость логарифма скорости фазового распада ($\xi=0,5$) от обратной температуры: 16,2 кПа(1); 10,8 кПа(2); 5,4 кПа(3)

100 kJ/mol. Такое значение энергии активации процесса фазового распада соответствует энергии активации атомов металлов по границам зерен [9]. Изменение величины энергии активации в процессе развития возможно связано с изменением механизма диффузии атомов железа. В середине превращения превалирует диффузия по вакансиям и диффузионные пути относительно короткие. В конце превращения остатки не распавшегося интерметаллида окружены областями новых фаз (α -железа и гидрида) диффузионные пути удлинены. Как следствие, диффузия по границам наиболее выгодна.

Выводы. Экспериментально установлено, что в интервале давлений 16,2-5,4 кПа увеличение температуры с 723 К до 873 К приводит к увеличению скорости фазового распада интерметаллида типа терфенол-Д в 4 раза. Безусловно, это важно учитывать при развитии технологии водородной обработки этого класса материалов. Получены эмпирические энергии активации процесса превращения. В середине фазового распада энергия активации близка к 55 kJ/mol, в конце превращения к 100 kJ/mol. Это указывает на изменение условий диффузии атомов металлов распадающегося интерметаллида.

РЕЗЮМЕ

Експериментально досліджено вплив температури на швидкість фазового розпаду інтерметаліда типу тер фенол-Д ($Tb_{0,33}Dy_{0,67}Fe_2$). Встановлено, що в інтервалі тиску водню 5,4-16,2 кПа при зниженні температури з 873 К до 723 К швидкість фазового розпаду монотонно зменшується на всіх стадіях перетворення. На цьому інтервалі температур швидкість розпаду зменшується у 4 рази. Отримані емпіричні енергії процесу перетворення. В середині фазового розпаду енергія активації становить 55 kJ/mol, а наприкінці перетворення 100 kJ/mol.

Ключові слова: інтерметалід, водень, фазовий розпад, швидкість перетворення, температура, енергія активації.

SUMMARY

Temperature effect on phase decomposition $Tb_{0,33}Dy_{0,67}Fe_2$ was studied experimentally. It was established that the phase decomposition rate steadily decreases at all conversion stages with the temperature lowering from 873 K to 723 K. Whole decomposition rate decrease over this temperature range is about 4 times. Empirical activation energy values for the conversion process are determined. In the middle of phase decomposition the activation energy is close to 55 kJ/mol while in the final stage it reaches 100 kJ/mol.

Keywords: intermetallic compound, hydrogen, phase decomposition, temperature, decomposition rate, activation energy.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Белов К. П. Магнестрикционные явления. Материолы с гигантской магнестрикцией / К. П. Белов // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 3. – С. 112-117.
2. Фридман Ю. А. Фазовые переходы по атеримальным константам и температуре в интерметаллических соединениях типа терфенол-Д / Ю. А. Фридман, Ф. Н. Клевцев, А. П. Войтенко // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, вып. 7. – С. 1316-1322.
3. Zaikov N. K. Effect of high-temperature hydrogen treatment on magnetic properties and structure of $TbFe_2$ -based compounds / N. K. Zaikov, N. V. Mushnikov, V. S. Gaviko, A. Ye. Yermakov // Int. Journal Hydrogen Energy. – 1997. – Vol. 22, No 2/3. – P. 249 - 253.
4. Hydrogen induced amorphization of C15 Laves $TbFe_2$ compounds / K. Aoki, K. Mory, H. Onodera, T. Masumoto // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Vol. 253-254. – P. 106-109.
5. Takeshita T. Present status of the hydrogenation - decomposition - desorption - recombination process as applied it the production of magnets / T. Takeshita // Journal of Alloys and Compounds. – 1993. – Vol. 193. – P. 231-234.
6. Kinetics of hydrogen induced diffusion phase transformation in intermetallic compound $TbFe_2$ / V. A. Goltsov, A. G. Vasiljev, N. N. Vlasenko, D. Fruchart // Int. J. of Hydrogen Energy. – 1999. – Vol. 24, No 7-9. – P. 909-912.
7. Influence of hydrogen pressure on a diffusion phase decomposition of intermetallic compound $TbFe_2$ / A. G. Vasiljev, N. N. Vlasenko, V. A. Goltsov, D. Fruchart // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 1999. – Vol. 21, No 11. – P. 87-89.
8. Фром Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фром, Е. Гебхард – М.: Металлургия. – 1980. – 711 с.
9. Лариков Л. Н. Диффузия в металлах и сплавах. Справочник / Л. Н. Лариков, В. И. Исачев – К.: Наук. думка. – 1987. – 512 с.
10. Impurity-induced host-lattice vacancies in metals and interstitial alloys / V. M. Bugaev, V. A. Tatarenko, C. L. Tsynman, et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 1999. – Vol. 24, No 2. – P. 135-140.
11. Fukai Y. Formation of the superabundant vacancies in metal hydrides at high temperatures / Y. Fukai // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – Vol. 221. – P. 35-42.

Поступила в редакцию 02.03.2011 г.

УДК 530.1

ДЕТЕРМИНИРОВАННЫЙ ХАОС В ПРОСТЫХ ЗАДАЧАХ ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ

И. Б. Краснюк*, Р. М. Таранец**, В. М. Юрченко*, А. Е. Зюбанов, В. Ф. Русаков

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

**Институт прикладной математики и механики НАН Украины, г. Донецк

В работе рассматривается сценарий образования упорядоченных структур и хаотизация в бинарных смесях, ограниченных двумя плоскими стенками и подверженных воздействию внешних (постоянных или переменных, в частности, магнитных) полей. Определены условия на параметры задачи, при которых такие процессы происходят, и выявлены условия образования пространственно-временных жидко-кристаллических структур в аморфной полимерной пленке, промоделирован процесс кристаллизации и рекристаллизации в аморфной пленке.

Ключевые слова: упорядоченные структуры, кристаллизация, бинарные смеси, полимеризация.

Введение. Мы рассмотрим проблему образования пространственно-временных структур в бинарных смесях под воздействием внешних поверхностных возмущений. Предположим, что смесь представляет собой полимер-полимерную систему или полимер в растворителе и ограничена двумя плоскими поверхностями. Пусть в каждой плоскости, которая параллельна плоским стенкам, она является изотропной: так, что мы можем ограничиться исследованием одномерной задачи. Тем не менее, все сформулированные в данной статье результаты для одномерных краевых задач допускают обобщение на двумерные задачи в полосе и трехмерные задачи в бесконечном по одной из координат прямоугольном параллелепипеде.

Рассмотрим математический формализм, который позволяет определить структуру распределений параметра порядка, концентрации одной из компонент бинарной смеси и температуры в окрестности неупорядоченной фазы при $t \rightarrow \infty$, где $t > 0$ – время, нормированное на объемную корреляционную длину, при нелинейном отклике поверхности образца на внешние возмущения и внутренние объемные возмущения. Например, одна из компонент смеси притягивается плоской стенкой с некоторой силой. Изменение этой силы поверхностного смачивания приводит к образованию разных структур в объеме образца.

Результаты данной статьи формально применимы к исследованию образования структур в бинарных сплавах, твердых растворах, биополимерах и так далее. Важным фактором является исследование неизотермических структур, когда в аморфном образце при сверхбыстром импульсном нагреве возникают одновременно структурные бегущие волны и тепловые волны. Если фазовые скорости таких волн сравнимы между собой, то импульсы могут взаимодействовать между собой как квазичастицы, например, как светлые и темные солитоны в задачах нелинейной оптики. Наиболее адекватна соответствующему математическому формализму модель ориентированных жидко-кристаллических диблок-сополимерных систем, состоящих из двух компонент сегментов полимерных цепей A и B , каждая из которых притягивается плоскими поверхностями. Плотности компонент могут также отталкиваться от поверхности или адсорбироваться на поверхности. Имеет значение также шероховатость поверхности.

Рассмотрим задачу о влиянии динамических, зависящих от времени автономным или неавтономным образом, поверхностных возмущений на объемные возмущения параметра порядка в полимерной пленке. При этом можно говорить об объемном ψ_v и поверхностном ψ_s параметрах порядка соответственно. На эксперименте время релаксации функции ψ_s много меньше, на два-три порядка, времени релаксации функции ψ_v , что дает возможность на конечных временах считать слагаемое, характеризующее скорость нуклеации поверхностного параметра порядка в объем, малым, и в результате ограничиться граничными условиями, которые не зависят от производной по времени от неизвестной функции. Для такого класса краевых задач пространственно-временных структур быть не может. В самом деле, именно нелинейная зависимость или существование обратной связи между скоростью нуклеации поверхностных зародышей упорядоченной фазы в неупорядоченный образец приводит к образованию пространственно-временных импульсов релаксационного типа (рис. 1). Такие системы можно назвать бинарными системами с обратной поверхностной связью. Если обратная связь нелинейна, но соответствующая граничная функция, характеризующая отклик поверхностного параметра порядка на внешние и на объемные возмущения, однозначна, то возникают бегущие импульсы релаксационного типа. Если поверхностная связь многозначна, то можно говорить о некотором аналоге поверхностного гистерезиса. В результате мы имеем дело с асимптотически периодическими импульсными структурами предтурбулентного или турбулентного типа (рис. 2).

Класс начально-краевых задач для нелинейных уравнений Аллена-Кана и Кана-Хиллиарда с линейными граничными условиями, без производных по времени, рассматривается в первой части статьи.

В этом случае возникают асимптотически стационарные осциллирующие пространственные структуры, которые представляют собой известные в физике полимеров ламеллярные структуры.

Во второй части работы мы рассмотрим линейные уравнения Аллена-Кана и Кана-Хиллиарда с нелинейными граничными условиями с обратной связью. В этом случае возникают пространственно-временные структуры, которые представимы в форме суперпозиции двух бегущих волн, распространяющихся с противоположными скоростями на интервале $0 < x < L$, где L – размер образца. Каждая из компонент волны при $t \rightarrow \infty$ приобретает форму периодической цепочки импульсов с заданным периодом и постоянными амплитудами колебаний. Эти импульсы распространяются в образце как солитоны и взаимодействуют между собой как квазичастицы.

Число предельных импульсов на периоде может быть конечным, счетным или несчетным – нигде не плотным множеством, топологически эквивалентным множеству Кантора или "канторовой гребенке". В первом случае, по терминологии Шарковского [19] говорят о колебаниях релаксационного типа (рис. 1). Во втором, о колебаниях предтурбулентного типа; и наконец, для несчетного множества импульсов, о колебаниях турбулентного (рис. 2). В последнем случае говорят о детерминированном хаосе, так как в детерминированных системах возникают осциллирующие колебания, обладающие всеми свойствами стационарных диффузионных марковских случайных процессов. Для аналогичных краевых задач фазовые (бифуркационные) диаграммы, определяющие как период, так и число колебаний на периоде, построены на численном эксперименте в [1 – 5, 17, 18]. Предлагается строгая формальная схема построения таких диаграмм, определяющих все возможные структуры [13, 22, 23].

В заключение мы рассмотрим неизотермическую задачу, моделирующую фазовый переход первого рода в системе при кристаллизации полимерного расплава с учетом скрытого тепловыделения для системы линейных уравнений, связывающих температуру и параметр порядка, с нелинейными граничными условиями. Если фазовые скорости структурных и тепловых волн соизмеримы, то возможны асимптотически периодические пространственно-временные колебания температуры, которые проявляются в виде цепочки экзотермических и эндотермических выбросов на фоне постоянных распределений температуры, которые равны температурам кристаллизации (рекристаллизации) или плавления. С помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии такие тепловые импульсные осциллирующие колебания

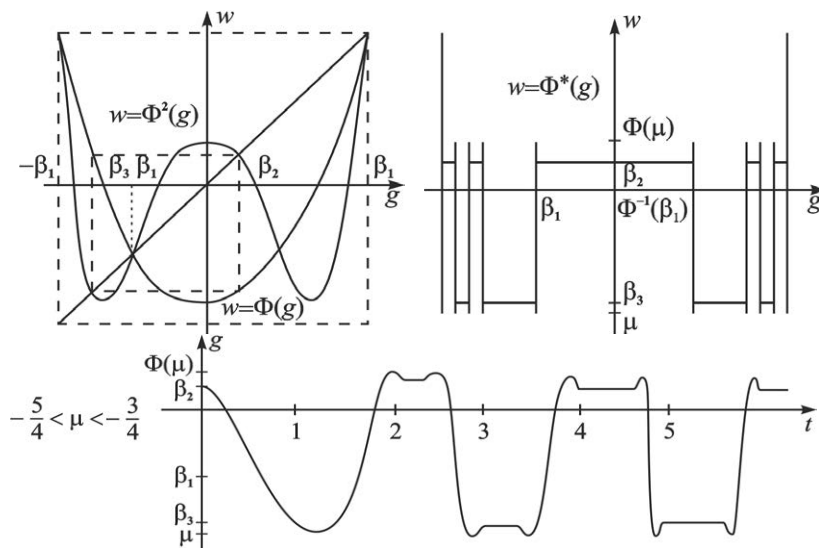


Рис. 1. Распределение параметра порядка релаксационного типа, где β_1 – неупорядоченная фаза, а β_2 и β_3 – две упорядоченные фазы. Параметр μ характеризует взаимодействие между объемными и поверхностными силами.

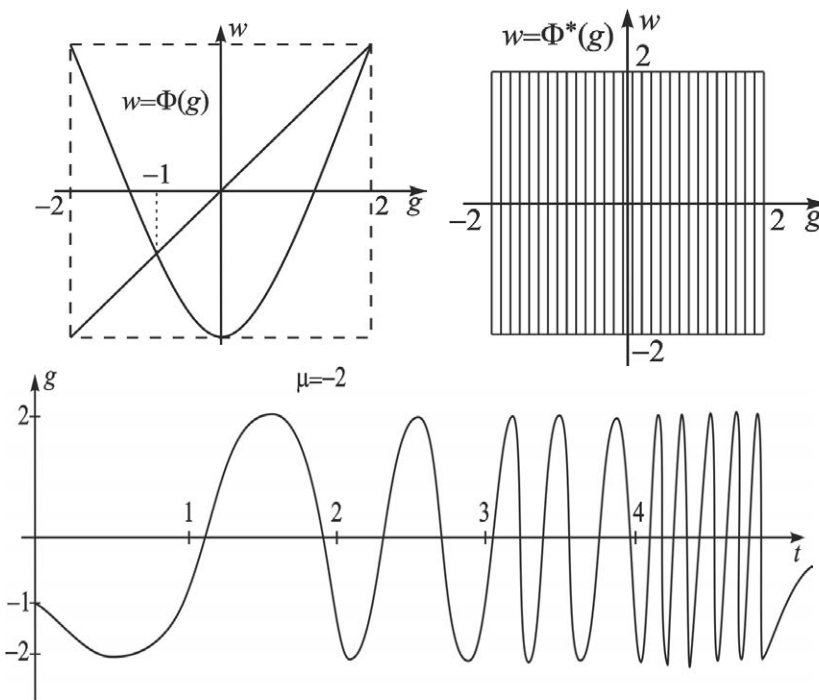


Рис. 2. Распределение параметра порядка турбулентного типа. Число осцилляций на $[t, t+1)$ возрастает экспоненциально когда $t \rightarrow \infty$.

наблюдаются на эксперименте как в диблок-сополимерных пленках, так и в бинарных сплавах.

Модель Изинга-Кавасаки. Начнем исследование с модели А по классификации Гохенберга и Гальперина [12]. Рассмотрим вначале модель Изинга в полупространстве. Пусть к поверхности приложено поле H_1 и пусть учитывается взаимодействие между ближайшими соседями таким образом, что гамильтониан $\mathcal{H}$ микроскопической модели имеет вид [5, 14]:

$$\mathcal{H} := -J_s \sum_{\langle i,j \rangle \text{ поверхность}} S_i S_j - J \sum_{\langle i,j \rangle \text{ объем}} S_i S_j - H_1 \sum_{\langle i \rangle \text{ поверхность}} S_i - H \sum_{\langle i \rangle \text{ объем}} S_i, \quad (1)$$

где J_s – сила обменного взаимодействия между парами спинов, которые принадлежат поверхности. J – сила обменного взаимодействия между парами спинов, таких, что, по крайней мере, один из них принадлежит объему. S_i – спиновая переменная, которая в точке i принимает значения ± 1 . H_1 и H суть силы внешних полей, которые приложены на поверхности и в объеме. Заметим, что динамика, которая ассоциируется с гамильтонианом (1), является глауберовой динамикой [5].

Предположим, что рассматриваемая полимерная смесь является однородной вдоль направления, которое параллельно плоским поверхностям. Тогда модель Биндера-Шмидта является одномерной и представляет собой уравнение Аллена-Кана:

$$\tau_s \frac{\partial \psi}{\partial t} = H + \left[\frac{(q_{\parallel} + 2q_{\perp})J}{T} \right] \psi - \frac{1}{3} \psi^3 + \frac{q_{\perp} J}{T} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad 0 < x < L, \quad (2)$$

где L – размер системы, $\psi = \psi(x, t)$ – параметр порядка; τ_s характеризует среднее микроскопическое время случайных прыжков спинов на решетке, т.е. усредненный след микроскопического движения марковского процесса, описывающего случайную динамику спинов. Биндер и Шмидт называют это время микроскопическим временем τ_s . Параметры $q_{\parallel}$ и $q_{\perp}$ – это координационные числа в параллельном и ортогональном плоским стенкам направлениям соответственно (для простой кубической решетки $q_{\parallel} = 4$, $q_{\perp} = 1$).

Процедура усреднения случайного поля $\psi(x, t)$ (перехода (1) $\mapsto$ (2) от дискретной модели к континуальному пределу) имеет место при $T \rightarrow T_c$. Дополнительно к обоснованию корректности перехода от модели Изинга к континуальной модели Шмидт и Биндер, исходя из микроскопических представлений об энергии взаимодействия между спинами в приповерхностных слоях плоской стенки, обосновали также возможность задания на одной из поверхностей граничного условия [20]:

$$\tau_s \frac{\partial \psi}{\partial t} = H + H_1 + \left[\frac{(q_{\parallel} + 2q_{\perp})J}{T} \right] \psi - \frac{1}{3} \psi^3 + \frac{q_{\perp} J}{T} \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad \text{при} \quad x = 0. \quad (3)$$

Выполним замену $t \mapsto t / \tau_s$, $x \mapsto x / L$. Пусть $\psi^2 \ll 1$ тогда (3) и аналогичное условие для $x = 1$ имеют вид:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = h_0 + g_0 \psi + \nu \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad \text{при} \quad x = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = h_L + g_L \psi + \nu \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad \text{при} \quad x = 1. \quad (4)$$

Здесь

$$h_0 = \frac{H + H_1}{\sqrt{3}} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \left[\frac{2(q_{\parallel} + 2q_{\perp})}{q_{\perp}} \right]^{3/2} \zeta^3, \quad g_0 = 1 + 2\zeta^2 \left[\frac{(q_{\parallel} J_s - (q_{\perp} + q_{\parallel})J}{q_{\perp} J} \right], \quad \nu = \zeta / L. \quad (5)$$

Таким образом, имеет место строгий переход от дискретной модели Изинга к континуальной модели Биндера-Шмидта. Заметим, что исходя из той же схемы усреднения счетной системы дискретных уравнений, заданных на решетке, Биндер и Шмидт получили вблизи поверхности макроскопическое граничное условие, которое моделирует динамику энергетического обмена между спинами в приповерхностных слоях.

Модель Биндера-Шмидта. Для иллюстрации метода мы рассмотрим вначале уравнение (2) с нулевыми потоками на границе, которым отвечают так называемые условия полного смачивания плоской стенки одной из компонент бинарной смеси:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x}(0, t) = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial x}(L, t) = 0, \quad t > 0. \quad (6)$$

Выполним замену $x \mapsto x / a'$, где $a' = \sqrt{T / 3q_{\perp} J}$. Тогда соответствующее стационарное уравнение имеет вид:

$$\psi_{xx} - \psi^3 + \alpha\psi - a = 0, \quad m = \frac{1}{L} \int_0^L \psi(x) dx. \quad (7)$$

где $\alpha = (3(q_{\parallel} + 2q_{\perp})J)/T$, $a = 3H$. В дальнейшем, мы полагаем $\alpha = 1$. Множество решений задачи (7), (6) можно параметризовать с помощью двух действительных параметров p и a следующим образом:

$$p = \frac{1}{2} \psi_x^2 + F(\psi, a), \quad F(\psi, a) = -\frac{\psi^4}{4} + \frac{\psi^2}{2} - a\psi, \quad (8)$$

где p – постоянная. При $a \in I_a = (-2/(3\sqrt{3}), 2/(3\sqrt{3}))$ (I_a – интервал значений объемного магнитного поля при которых задача (7), (6) имеет нетривиальные решения) F имеет минимум ψ_a^- и два максимума в точках ψ_a^1 и ψ_a^2 . Обозначим:

$$p_{\min}(a) = F(\psi_a^-, a) < p_{\max}(a) = \min_{i=1,2} F(\psi_a^i, a). \quad (9)$$

Тогда задача имеет монотонные стационарные решения при всех $p \in (p_{\min}(a), p_{\max}(a))$. Далее определим допустимую область параметров:

$$\Sigma = \{(p, a) : a \in I_a, p \in (p_{\min}(a), p_{\max}(a))\}. \quad (10)$$

Тогда для $(p, a) \in \Sigma$ оказывается возможным определить полупериод $L = L(p, a)$ и среднюю массу:

$$m(p, a) = \frac{1}{L} \int_0^L \psi(x; p, a) dx, \quad (11)$$

где $\psi(x; p, a)$ удовлетворяет (8). Геометрия области Σ определена в [11]. В частности, допустимая область симметрична относительно оси p , поэтому в дальнейшем достаточно ограничиться исследованием случая $a \geq 0$, т.е. положительными значениями магнитного поля, и определим область $^+\Sigma = \Sigma \cap \{a \geq 0\}$. Граница области Σ состоит из кривых, параметризованных переменной p . Аналитически эти кривые задаются формулами:

$$\sigma_0 = \{(p, 0), 0 < p < \frac{1}{4}\}, \quad (12)$$

$$\sigma_1 = \{(p, a_1(p)) = \left(p, \sqrt{\frac{1}{27} - \frac{4p}{3} + \frac{1}{27}(12p+1)^{3/2}}\right), \quad -\frac{1}{12} \leq p \leq \frac{1}{4}\}, \quad (13)$$

$$\sigma_2 = \{(p, a_2(p)) = \left(p, \sqrt{\frac{1}{27} - \frac{4p}{3} - \frac{1}{27}(12p+1)^{3/2}}\right), \quad -\frac{1}{12} \leq p \leq 0\}. \quad (14)$$

Здесь кривые σ_0 и σ_1 пересекаются в точке $(p, a) = (\frac{1}{4}, 0)$, σ_0 и σ_2 пересекаются в точке $(p, a) = (0, 0)$, а кривые σ_1 и σ_2 – в точке $(p, a) = (-\frac{1}{12}, \frac{2}{3\sqrt{3}})$. Для того чтобы посчитать число стационарных решений, мы введем множество:

$$C_{L_0} = \{(p, a) : L(p, a) = L_0\}, \quad (15)$$

определяющую траекторию точек в $(p, a) \in ^+\Sigma$ для которых существует монотонное решение (8) для массы m , удовлетворяющей условию $L(p, a) = L_0$. Аналогично, множество

$$C_{m_0} = \{(p, a) : m(p, a) = m_0\} \quad (16)$$

определяет траекторию точек в $(p, a) \in ^+\Sigma$ для которых существует монотонное решение (8) с массой $m = m_0$. Очевидно, что если множества C_{L_0} и C_{m_0} не являются пустыми, то их пересечение отвечает множеству значений (p, a) , таких, что существуют решения исходного уравнения в частных производных.

Линеаризация уравнения (7) в точке $\psi = \psi_a^-$, которой отвечает аморфная фаза полимерной пленки, приводит к задаче

$$\psi_{xx} + \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 (1 - 3(\psi_a^-)^2)(\psi - \psi_a^-) = 0, \quad \psi_x(0) = \psi_x(\pi) = 0, \quad (17)$$

где $x \mapsto \left(\frac{\pi}{L}\right)x$. Пусть выполнены неравенства

$$\frac{n^2}{1-3(\psi_a^-)^2} < \left(\frac{L}{\pi}\right)^2 < \frac{(n+1)^2}{1-3(\psi_a^-)^2}, \quad n=0,1,\dots, |\psi_a^-| < \frac{\sqrt{3}}{3}, \quad (18)$$

тогда стационарная краевая задача (17) имеет единственное осциллирующее решение с n критическими точками [24, с.12], которые являются бифуркациями из решения $\psi = \psi_a^-$. Для нелинейной краевой задачи (7), (6) соответствующий результат о числе колебаний по толщине пленки $L(n)$ получен в работе [11] при условии, что

$$L(n) < (n+1)\pi / (2\sqrt{1-3m^2}), \quad n=0,1,\dots, |m| < \frac{\sqrt{3}}{3}. \quad (19)$$

Очевидно, что при $\psi_a^- = m = 1/2$ оценки (18) и (19) совпадают.

Модель Пенроуза-Файфа. Рассмотрим чистый материал, который существует в твердой и жидкой фазах. Если такой материал достаточно быстро охладить, то в объеме может возникнуть стационарная ламеллярная структура, которая представляет собой (в частности, для ориентированных полимерных цепей) последовательность ЖК – доменов. Для изотермического случая такая экспериментальная ситуация описывается с помощью модели Биндера-Шмидта, которая рассматривалась в предыдущем параграфе. Действительно, нетрудно показать, что стационарные ЖК – домены в ламеллярной полимерной структуре представляют собой асимптотически стационарные решения краевой задачи Биндера-Шмидта. В неадиабатическом случае к уравнению Аллена-Кана в задаче Биндера-Шмидта необходимо добавить уравнение переноса внутренней энергии в бинарной системе, которое имеет форму закона сохранения энергии $e_t(\phi, T) = -\text{div} Q$, где Q – тепловой поток, удовлетворяющий закону Фурье. Простейшая модель, описывающая фазовое расслоение с учетом переноса тепла – это модель Пенроуза-Файфа или модель фазового поля. Приведем соответствующий пример.

Мы рассмотрим одномерную модель фазового поля на интервале $I = (0,1)$. Система уравнений имеет вид [8]:

$$\theta_t + \lambda \phi_t = \theta_{xx}, \quad \tau \phi_t = \varepsilon \phi_{xx} - f'(\phi) + \theta, \quad (20)$$

$$\theta(x, 0) = \theta_0(x), \quad \phi(x, 0) = \phi_0(x), \quad 0 < x < 1, \quad (21)$$

$$\theta_x(0, t) = \theta_x(1, t) = \phi_x(0, t) = \phi_x(1, t) = 0, \quad t > 0. \quad (22)$$

Здесь $f(\phi)$ возникает как производная от функционала свободной энергии в теории фазовых переходов Гинзбурга-Ландау. Для модели полимерных цепей Флори-Хаггинса можно положить $f(\phi) = \kappa\phi(1-\phi^2)$, где κ – энергетический параметр взаимодействия на поверхности раздела фаз. Это параметр обменного взаимодействия между сегментами цепи, который называется параметром Флори-Хаггинса и зависит в общем случае от температуры и параметра порядка или концентрации одной из компонент бинарной смеси.

Отметим, что рассматриваемая краевая задача принципиально отличается от соответствующей стандартной постановки задач для модели Пенроуза-Файфа. В самом деле, обычно рассматривается ситуация, когда активная среда является нелинейной (для этого требуется выбор двухъявного потенциала), а граничные условия – линейными. Мы рассматриваем обратную ситуацию, когда объемная среда линейна, а граничные условия нелинейны. Линейное уравнение моделирует развитие возмущений параметра порядка в окрестности неупорядоченной фазы. При этом доминирующим фактором является топология поверхностного расслоения, а объемное расслоение определяет зависящие от времени периодические колебания с возрастающей амплитудой. В такой ситуации $f(\phi) = \kappa\phi$, так как $|\phi| \ll 1$ (в соответствующей нормировке). Параметр λ характеризует величину скрытого тепловыделения, коэффициент ε при градиентном слагаемом измеряет силу межмолекулярного энергетического взаимодействия между сегментами цепей сорта A и B в окрестности границы поверхностного фазового расслоения. Время τ определяет эффективную скорость релаксации параметра порядка к объемной равновесной конфигурации.

Заметим, что

$$\frac{d}{dt} \int (\theta(x, t) + \lambda \phi(x, t)) dx = 0, \quad (23)$$

т.е.

$$E(\theta, \phi) = \int (\theta(x, t) + \lambda \phi(x, t)) dx = \int (\theta_0(x) + \lambda \phi_0(x)) dx = E. \quad (24)$$

Пусть $E(\theta, \phi)$ есть функционал энергии. Тогда

$$\bar{\theta}(t) = E - \lambda \int_0^1 \phi(x, t) dx. \quad (25)$$

Пусть $\phi_t = 0$. Тогда система (20) сводится к нелокальному уравнению:

$$\varepsilon \phi_{xx} - f'(\phi) + E = \lambda \int_0^1 \phi(x) dx, \phi_x(0) = \phi_x(1) = 0. \quad (26)$$

Решения задачи (26) исследованы в [8]. При $\lambda = 0$ и $a = -E / \varepsilon$ поведение решений задачи (26) описано выше при рассмотрении модели Биндера-Шмидта.

По определению, $\theta(x, t)$ есть нормированная на T_m разность между абсолютной температурой T и температурой плавления T_m полимерных цепей. Фазовая функция $\phi(x, t)$ представляет собой меру заселенности решетки атомами сорта A и атомами сорта B , которая изменяется как в силу энергетического обмена спинами сорта A и сорта B на плоских стенках, так и в силу изменения температуры на плоских стенках при соответствующих скоростях нагрева и охлаждения. Эти скорости, в свою очередь зависят от плотности спинов, направленных вверх-вниз, и их температуры. Напомним, что, по определению, $\phi = -1$ отвечает кристаллической фазе, а $\phi = +1$ – жидкой фазе, а состояние $\phi = 0$ – неупорядоченной фазе.

Обобщение модели Пенроуза-Файфа (ПФ). Рассмотрим нестационарную феноменологическую кинетическую модель фазового расслоения, когда не только параметр порядка, но и температура изменяется с течением времени. Основным моментом при выборе модели является то что вместо функционала свободной энергии Гинзбурга-Ландау мы рассматриваем энтропийный функционал [7, 15]. Минимизация энтропийного функционала приводит к модели фазового поля (модель ПФ) с учетом скрытого тепловыделения. В этом случае плотность свободной энергии Гельмгольца $f = f(T, \phi)$ равна $f(T, 0)$ кристаллической фазы и $f(T, 1)$ для жидкой фазы. Причем при температуре плавления T_m имеет место равенство $f(T_m, 0) = f(T_m, 1)$. Тогда в изотермическом случае функционал Гинзбурга-Ландау имеет вид [15]:

$$\mathcal{F} = \int_V \{f(T, \phi) + \frac{\zeta_0^2}{2} |\nabla \phi|^2\} dV, \quad (27)$$

где ζ_0^2 имеет размерность энергии на единицу длины. В неизотермическом случае необходимо рассматривать энтропийный функционал [9, 10]:

$$\mathcal{S} = \int_V \{\tilde{s}(e, \phi) + \frac{\zeta^2}{2} |\nabla \phi|^2\} dV. \quad (28)$$

Здесь энтропийная плотность $\tilde{s}(e, \phi)$ зависит от плотности внутренней энергии и фазы, а параметр $\zeta_0^2 = T \zeta^2$ [15]. Эволюционные уравнения выводятся из требования, что при любых изменениях внутренней энергии $e(\cdot)$ и фазы ϕ локальное производство энтропии должно оставаться положительным, т.е. $d\mathcal{S} / dt > 0$ [9, 10, 15]. Фазово-полевые уравнения принимают вид:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \left[M_T \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \right], \quad (29)$$

$$\tau \frac{\partial \phi}{\partial t} = Q(T) p'(\phi) - G'(\phi) + \zeta^2 \nabla^2 \phi, \quad (30)$$

где τ – эмпирическое время релаксации. Подвижность M_T связана с коэффициентом теплопроводности $k = k(\phi, T)$ формулой $k = M_T / T^2$, и внутренняя энергия равна:

$$e(T, \phi) = e_S(T) + p(\phi) L(T) = e_L(T) + [p(\phi) - 1] L(T), \quad (31)$$

где $L(T)$ – скрытая теплота плавления в единице объема, $p(\phi)$ – гладкая функция, удовлетворяющая условиям $p(0) = 0$, $p(1) = 1$, причем,

$$e(T, 1) - e(T, 0) = e_L(T) - e_S(T) = L(T). \quad (32)$$

Здесь $e_L(T)$ – внутренняя энергия жидкой фазы, а $e_S(T)$ – твердой фазы. В результате уравнение сохранения внутренней энергии (29) может быть представлено в виде:

$$c(T, \phi) \frac{\partial T}{\partial t} + L(T) p'(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla [k \nabla T], \quad (33)$$

$$c(T, \phi) = [1 - p(\phi)] \frac{\partial e_S}{\partial T} + p(\phi) \frac{\partial e_L}{\partial T}, \quad (34)$$

которое определяет объемную теплоемкость. Функция $Q(T)$ задана выражением

$$Q(T) = \int_{T_m}^T \frac{L(s)}{s^2} ds = \frac{L(T_m)}{T_m^2} [T - T_m] + O([T - T_m]^2), \quad (35)$$

а $G(\phi)$ моделирует двухъямный потенциал

$$G(\phi) = \frac{1}{4a} \phi^2 (1 - \phi)^2, \quad (36)$$

где a определяет высоту между двумя максимумами двухъямного потенциала; $1/a$ имеет размерность энергии на единицу степени свободы.

Мы ограничимся исследованием случая $\partial e(T, 0) / \partial T = \partial e(T, 1) / \partial T = c_0$ и $L(T) = L_0$ и $p(\phi) = \phi$. В результате из (30), (33) вытекают уравнения:

$$c_0 \frac{\partial T}{\partial t} + L_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla [k \nabla T], \quad (37)$$

$$\tau \frac{\partial \phi}{\partial t} = \zeta^2 \nabla^2 \phi + \frac{L_0}{T_m^2} (T - T_m) + \frac{1}{a} \phi (1 - \phi) (\phi - 1/2), \quad (38)$$

которые эквивалентны уравнениям из [7]. Далее обезразмерим систему (37), (38). Пусть $\theta = T / T_m - 1$, $k = \text{const}$, $\bar{x} = x / l$, $t_\theta = t / \tau_\theta$, $t_\phi = t / \tau_\phi$, где τ_θ и τ_ϕ – времена релаксации температуры и параметра порядка. Тогда, умножая (37) на $l^2 / (k T_m)$, а (38) на $\tau_\phi k / (l^2 c_0^2)$, мы получим:

$$a_1 \frac{\partial \theta}{\partial t_\theta} + a_2 \frac{\partial \phi}{\partial t_\phi} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \bar{x}^2}, \quad b_1 \frac{\partial \phi}{\partial t_\phi} = b_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{x}^2} + b_3 \theta + b_4 \phi (1 - \phi) (\phi - 1/2), \quad (39)$$

где

$$a_1 = \frac{l^2 c_0}{k \tau_\theta}, \quad a_2 = \frac{l^2 L_0}{k \tau_\phi T_m}, \quad b_1 = \frac{k \tau}{l^2 c_0^2}, \quad b_2 = \frac{k \tau_\phi \zeta^2}{l^4 c_0^2}, \quad b_3 = \frac{k \tau_\phi L_0}{l^2 c_0^2 T_m}, \quad b_4 = \frac{k \tau_\phi}{a l^2 c_0^2}.$$

Положим $t_\theta = \tau_\phi t_\phi / \tau_\theta$, $t_\phi \mapsto t$, $\bar{x} \mapsto x$ и рассмотрим линеаризованную версию (39) в окрестности точки $\phi = 1/2$. В этом случае мы имеем дело с линейной системой:

$$a_3 \frac{\partial \theta}{\partial t} + a_2 \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (41)$$

$$b_1 \frac{\partial \phi}{\partial t} = b_2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + b_3 \theta + \frac{b_4}{4} \phi. \quad (42)$$

где $a_3 = a_1 \tau_\theta / \tau_\phi = l^2 c_0 / (k \tau_\phi)$. Здесь мы выполнили сдвиг $\phi \mapsto \phi - 1/2$. Уравнения (41), (42) можно записать в следующей эквивалентной форме:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial t} = D_\theta \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (43)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D_\phi \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \alpha \phi + \beta \theta, \quad (44)$$

где $\lambda = a_2 / a_3$, $\alpha = b_4 / (4b_1)$, $\beta = b_3 / b_1$, $D_\theta = a_3^{-1}$, и $D_\phi = b_2 / b_1$. Система (43), (44) описывает процесс плавления ЖК-пленок, которые в начальный момент времени приготовлены (на эксперименте) в неупорядоченной или аморфной фазе.

Неизотермические динамические граничные условия. Рассмотрим граничные условия

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_0}{\partial t} &= G_0(\phi_0, \phi_l, \theta_0, \theta_l), & \frac{\partial \phi_l}{\partial t} &= G_l(\phi_0, \phi_l, \theta_0, \theta_l) \\ \frac{\partial \theta_0}{\partial t} &= \Psi_0(\phi_0, \phi_l, \theta_0, \theta_l), & \frac{\partial \theta_l}{\partial t} &= \Psi_l(\phi_0, \phi_l, \theta_0, \theta_l) \end{aligned}$$

где $\phi_0 = \phi(0, t)$, $\phi_l = \phi(l, t)$, $\theta_0 = \theta(0, t)$, $\theta_l = \theta(l, t)$; $\theta = T / T_m$. Заданные функции G_k , $k = 0, l$ моделируют процесс нуклеации поверхностных кристаллитов в объем при охлаждении образца. Этот процесс зависит от энергии активационного барьера, сил поверхностного притяжения компоненты смеси плоской

стенкой, амплитуды параметра порядка, величины температуры на поверхности, тепловых и концентрационных потоков на стенках и много другого. Функции Ψ_k , $k = 0, l$ моделируют скорости изменения температуры на поверхности и могут быть определены из эксперимента (например, методами дифференциальной сканирующей калориметрии). В частности, нуклеация кристаллитов может быть инициирована поверхностными дефектами, например, царапинами на подложке. Если имеет место поверхностная нуклеация, то разветвленные жидко-кристаллические ламеллярные структуры растут в аморфной пленке. При этом на эксперименте возможно контролировать такой процесс и, тем самым, по граничным условиям и параметрам модели возможно теоретически предсказать формы возникающих структур и все стадии их эволюции со временем. Вышеприведенные граничные условия моделируют именно такую ситуацию.

Морфология возникновения жидко-кристаллической фазы. Одним из условий возникновения ламеллярной фазы является увеличение толщины пленки, которое наблюдается в процессе преобразования при кристаллизации аморфного слоя (от 3 nm до 4 nm) в ламеллярную структуру (от 8 nm до 14 nm). На эксперименте увеличение толщины ламеллярного слоя приводит к возникновению переходных зон релаксации между кристаллическими и некристаллическими областями. На рис. 1 показан пример образования и эволюции при больших временах жидко-кристаллической фазы в аморфной пленке. Мы видим, что формально число переходных зон релаксационного типа является конечным, счетным и даже несчетным. Каждому из таких предельных распределений отвечает определенная фаза конфигураций полимерных цепей. Аналогичные распределения можно построить на плоскости для бесконечной полосы. Тогда каждой верхней полочке на рис. 1 можно поставить в соответствие радиус кристаллического кластера; а каждой верхней полочке – радиус жидкого кластера. Число границ между кластерами конечно, счетно или несчетно.

Математическая модель для индуцированного тепловыми потоками процесса образования жидко-кристаллических структур в бинарных сплавах рассматривалась в [6, 16]. Показываем, что при соответствующей модификации модель Пенроуза-Файфа может описывать процесс возникновения жидко-кристаллических структур в аморфных пленках [9, 10]: в частности, в гомополимерных или diblock сополимерных пленках [21]. При этом вместо температуры плавления, вообще говоря, следует говорить о температуре стеклования T_g .

Заключение. Модель Пенроуза-Файфа для краевой задачи описывает ситуацию образования пространственно-временных жидко-кристаллических структур в аморфной полимерной пленке. Тогда колебания параметра порядка на Рис. 1 моделируют процесс кристаллизации и рекристаллизации в аморфной пленке. Сценарий рекристаллизации происходит через процесс частичного плавления. Рекристаллизация происходит в результате увеличения степени кристаллизации.

Эксперименты для этилен/ α – олефин сополимеров приводят к следующим результатам: термальный анализ показывает существование двух различных областей кристаллизации на временной шкале, разделенных температурой перехода T^* . Высокотемпературная область (выше T^*) моделирует скорость охлаждения, а также гистерезис при кристаллизации между процессами охлаждения и нагрева. Аналогичные результаты наблюдались и для линейного полиэтилена. Это означает, что кристаллы, ассоциированные с этими областями, формируются в процессе роста ламеллярной фазы методом присоединения полимерных цепей. Напротив, низкотемпературная область (ниже T^*) представляет собой обратимые изменения при кристаллизации в процессе охлаждения и нагрева. Формирование структуры кристалла в этой области не зависит от скорости охлаждения. Эволюция со временем при вторичной кристаллизации (на примере сополимеров) исследована на временном интервале 10^0 - 10^6 мин. при различных температурах кристаллизации (T_x). При этом обнаружены две различные эндотермальные кривые плавления при температурах кристаллизации немного ниже T^* . Эндотермальная кривая с большей амплитудой (кривая инвариантная при времени кристаллизации (t_*)) ассоциируется с ламеллярными кристаллами, которые формируются по сценарию первичной кристаллизации. Напротив, низкотемпературные эндотермальные пики появляются систематически на временах порядка $\log(t_x)$. Эти пики отвечают температуре плавления при повторной кристаллизации.

Таким образом, повторная кристаллизация ассоциируется с плавлением жестких сегментов полимерных цепей. Систематическое изменение морфологии ламеллярных структур изменяется при увеличении концентрации одной из компонент бинарной смеси. Кроме того, в дальнейшем между полочками ламеллярной структуры могут возникать нитевидные связи, если рассматривать плоские ламеллярные структуры, границы которых направлены параллельно стенкам, то эти нити переброса направлены ортогонально стенкам. В результате, для колебаний релаксационного типа таких связей существует немного. Для колебаний турбулентного типа – счетное число, причем, эти нити могут иметь точки сгущения или узелки, а для колебаний турбулентного типа – несчетное число. В последнем случае мы имеем дело с возникновением детерминированного пространственно-временного хаоса в ограниченных полимерных смесях.

РЕЗЮМЕ

У роботі розглядається сценарій утворення впорядкованих структур і хаотизація у бінарних сумішах, обмежених двома плоскими стінками і схильних до впливу зовнішніх (постійних або змінних, зокрема, магнітних) полів. Визначено умови на параметри завдання, пр. яких такі процеси відбуваються, і виявити умови утворення просторово-часових рідкокристалічних структур в аморфній полімерній плівці, промодельовано процес кристалізації і рекристалізації в аморфній плівці.

Ключові слова: впорядковані структури, кристалізація, бінарні суміші, полімеризація.

SUMMARY

We consider the scenario of the formation of ordered structures in binary mixtures of randomization, limited by two flat walls, and exposed to external (fixed or variable, in particular, magnetic) fields. The conditions on the parameters of the problem in which such processes occur, and identifies conditions orazovaniya space-time liquid-crystalline structures in the amorphous polymer film, simulated the process of crystallization and recrystallization of the amorphous film.

Keywords: ordered structure, crystallization, binary mixtures, polymerization.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Puri S. Surface Effects on Kinetics of Ordering / S. Puri, K. Binder // *Z. für Physik.* – 1992. – B 86. – P. 263-267.
2. Puri S. Surface Directed Spinodal Decomposition in a Thin Film Geometry A Computer Simulation / S. Puri, K. Binder // *J. Stat. Physics.* – 1994. – Vol 77. – P. 145-151.
3. Puri S. Surface Effects on Spinodal Decomposition in Binary Mixtures and the Interplay with Wetting Phenomena / S. Puri, K. Binder // *Phys. Rev.* – 1994. – E 49. – P. 5359-5364.
4. Binder K. Surface-Directed Spinodal Decomposition versus Wetting Phenomena: Computer Simulations / K. Binder, S. Puri, H. L. Frisch // *Faraday Discussions.* – 1999. – Vol 112. – P. 103-112.
5. Binder K. Dynamics of Surface Enrichment: A Theory Based on the Kawasaki Spin-Exchange Model in the Presence of a Wall / K. Binder, H. L. Frisch // *Zeitschrift für Physik.* – 1991. – B84. – P. 403-418.
6. Brochard Wyart F. Drying of solids wetted by thin liquid films/ F. Brochard Wyart, J. Daillant // *Canadian Journal of Physics.* – 1990. – V. 68. – P. 1084-1092.
7. Surface tension and supercooling in solidification theory, Lecture Notes in Physics (Applications of Field Theory to Statistical Mechanics) / L. Garrido editor. – Berlin: Springer, 1984. – Vol. 216. – P. 216-226.
8. Stationary states associated with phase separation in a pure material. I – The large latent heat case / J. C. Eilbeck, P. C. Fife et al. // *Phys. Letters.* – 1989. – A139. – P. 42-46.
9. Paul C. Interfacial dynamics for thermodynamically consistent phase-field models with nonconserved order parameter / C. Paul, O. Penrose // *Electronic J. Differential Equations.* – 1995. – No 16. – P. 1-49.
10. Fife P. C. Thermodynamically consistent models of phase-field type for the kinetics of phase transitions / P. C. Fife, O. Penrose // *Physica.* – 1990. – D43. – P. 44-62.
11. Grinfeld M. The viscous Cahn-Hilliard equation: Morse decomposition and structure of the global attractor / M. Grinfeld, A. Novick-Cohen. // *Trans. Amer. Math. Soc.* – 1999. – Vol. 351, No 6. – P. 2375-2406.
12. Hohenberg P. C. Theory of dynamic critical phenomena / P. C. Hohenberg, B. I. Halperin // *Rev. Mod. Phys.* – 1977. – Vol. 49, No 3. – P. 436-442.
13. Krasnyuk I. The spatiotemporal oscillations of order parameter for isothermal model of the surface-directed spinodal decomposition in bounded binary mixtures / I. Krasnyuk, R. Taranets // *Research Letters in Physics.* – 2009. – Vol. 10. – P. 1155 – 1168.
14. Domb C. Phase Transition and critical phenomena / C. Domb, M. S. Green. – L.: Academic Press, 1972. – 346 p.
15. Phase-Field Models for Anisotropic Interfaces / G. B. McFadden, A. A. Wheeler, R. J. Braun et al. // *Phys. Rev.* – 1993. – E48. – P. 2016-2024.
16. Morkved T. L. Thickness-Induced Morphology Changes in Lamellar Diblock Copolymer Ultrathin Films / T. L. Morkved, H. M. Jaeger // *Europhys. Lett.* – 1997. – Vol. 40. – P. 643 - 651.
17. Müller M. Finite size effects on the phase diagram of a binary mixture confined between competing walls / M. Müller, K. Binder, E. V. Albano // *Physica.* – 2000. – A279. – P. 188-194.
18. Puri S. Surface-Directed Spinodal Decomposition / *J. Phys. Condensed Matter.* – 2005. – Vol. 17. – P. 101-112.
19. Sharkovsky A. N. Difference equations and their applications / A. N. Sharkovsky, Yu. L. Maistrenko, E. Yu. Romanenko. – Dordrecht: Academic, Ser. Mathematics and Its applications, 1993. – Vol. 250. – 346 p.
20. Schmidt I. Model Calculations for wetting transitions in polymer mixtures / I. Schmidt, K. Binder // *J. Physique.* – Vol. 46. – P. 1631-1644.
21. Tsori Y. Defects in lamellar diblock copolymers: chevron- and Ω -shaped tilt boundaries / Y. Tsori, D. Andelman, M. Schick // *Phys. Rev.* – 2000. – E61, No 3. – P. 2848-2856.
22. Каскадный процесс образования упорядоченных наноструктур при кристаллизации расплава / И. Б. Краснюк, Л. И. Стефанович, Р. М. Таранец и др. // *Материаловедение.* – 2009. – Т. 7. – С. 8-15.
23. Краснюк И. Б. Формальное определение вероятностей зарождения наноструктур в бинарных сплавах: гиперконечный подход и термодинамическое обоснование решеточных моделей / И. Б. Краснюк, В. М. Юрченко // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* – 2002. – Т. 121, № 3. – С. 637-43.
24. Хенри Д. Геометрическая теория полулинейных параболических уравнений. – М.: Мир, 1985. – 376 с.

Поступила в редакцію 19.05.2011 г.

РЕЛАКСАЦИЯ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ $Pb(Zr,Ti)O_3$ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Д. В. Кузенко, А. И. Бажин, Н. Г. Кисель*, В. В. Дорофеева*, Н. А. Спиридонов*

*Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины, г. Донецк

Исследовано влияние переполяризующего постоянного электрического поля на поведение пьезо- и диэлектрических свойств в процессе старения сегнетокерамики составов $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.59}Ti_{0.41})O_3$ и $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$. Установлена взаимосвязь изменения структуры и свойств при переполяризации полем $E_{кр.}$, меньшим коэрцитивного ($E_{кр.} < E_C$). Предложена качественная модель переполяризации, позволяющая объяснить результаты эксперимента.

Ключевые слова: пьезокерамика, переполяризация, старение, цирконат-титанат свинца.

Введение. Вопрос о влиянии внешних электрических полей на поведение свойств пьезокерамики является классической задачей физики сегнетоэлектриков. Интерес к этой проблеме обусловлен еще и тем, что пьезоэффект подразумевает прямую взаимосвязь электрических и механических параметров материала. При этом изучаются: влияние электрического поля на процесс поляризации керамики [1]; влияние переменного электрического поля на движения доменных стенок [2]; устойчивость поляризованного состояния при частичном переключении [3]; деформация пьезокерамики в постоянном электрическом поле [4]; релаксация поляризации в электрическом поле [5]; изменение рентгеновских спектров при поляризации керамики [6]; степень доменных переориентаций в электрическом поле [7]. Круг задач расширяется еще и тем, что поведение свойств керамики в поле зависит от многих факторов: симметрии кристаллической решетки; степени сегнетожесткости (дефектности); вида доменной структуры (преобладание 180° - или 90° -ных доменов). При проведении подобных работ, как правило, выполняется стандартный комплекс измерений: электрофизические, рентгено- и микроструктурные исследования.

Целью данной работы является исследование поведения пьезо- и диэлектрических свойств, а также микроструктурных изменений в пьезокерамике на основе твердых растворов $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr,Ti)O_3$ после электрической деполяризации (в равновесном состоянии образцов).

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования взяты следующие сегнетожесткие составы (за счет введения соответствующих примесей):

$(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.59}Ti_{0.41})O_3$ – ромбоэдрической симметрии;

$(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$ – тетрагональной симметрии.

Образцы в виде дисков $9\text{мм} \times 1\text{мм}$ приготовлены по керамической технологии: $T_{\text{синтеза}} = 980^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, $T_{\text{спекания}} = 1320^\circ\text{C}$ в течение 2 часа. На поверхность образцов нанесены серебряные электроды. Поляризация в постоянном электрическом поле напряженностью 3 кВ/мм при 140°C в течение 1 часа с последующим охлаждением до $T_{\text{комн.}}$ в поле. После поляризации образцы находились 3 суток в закороченном состоянии.

При проведении исследования применяли следующие измерительные методики: измерение петель диэлектрического гистерезиса по схеме Сойера-Тауэра в квазистатическом режиме ($f = 2 \cdot 10^{-2}\text{Гц}$); измерение емкости C мостовым методом (L,C,R измеритель Е7-8 - на частоте 1кГц при амплитуде измерительного поля 4.3В); измерение пьезомодуля d_{33} статическим методом; рентгеноструктурные исследования (рентгеновский дифрактометр ДРОН – 3; $Cu - k_\alpha$ – излучение); определение частот резонанса f_r и антирезонанса f_a методом резонанса-антирезонанса.

К поляризованным образцам прикладывалось постоянное переполяризующее электрическое поле в течение 10 минут. После этого измерялись емкость C , пьезомодуль d_{33} , частоты резонанса f_r и антирезонанса f_a в течении суток (до возвращения образцов в равновесное состояние). Для проведения рентгеновских измерений с образцов стравливались серебряные электроды в растворе кислоты HNO_3 .

Результаты эксперимента. Измерение электрофизических и пьезоэлектрических параметров образцов в процессе старения после снятия постоянного электрического поля показало, что свойства образцов возвращаются к начальному значению (до возбуждения) при возбуждении полем ниже некоторого

критического $E_{кр.}$ ($E_{кр.} < E_C$) и не возвращаются при возбуждении выше $E_{кр.}$. На рис. 1 приведены качественные кривые релаксации диэлектрической проницаемости приведенной к значению диэлектрической проницаемости до возбуждения $\varepsilon(0)$.

Релаксация во времени идет по закону близкому к логарифмическому:

$$\varepsilon(t) / \varepsilon(0) = -A \ln(t) + B \quad (1)$$

где коэффициент A характеризует скорость релаксации свойств во времени, B – постоянная, зависящая от значения диэлектрической проницаемости образца до и после отжига.

На рис. 2 приведена полевая зависимость коэффициента A . Скорость релаксации проходит через максимальное значение при значении возбуждающего поля ниже коэрцитивного. Введено понятие критического поля $E_{кр.}$ – поле соответствующее максимуму полевой зависимости скорости релаксации, а также являющееся граничным для обратимого и необратимого возбуждения образцов постоянным электрическим полем. При проведении нами подобных исследований ранее на образцах морфотропного состава наблюдаемые зависимости качественно не отличались [8].

На рис. 3 приведены петли диэлектрического гистерезиса. Асимметрия петли – следствие наличия внутреннего поля обусловленного поляризованным состоянием образцов. Найденные по релаксационным измерениям значения критических полей численно совпадают с точками перегиба на петле гистерезиса.

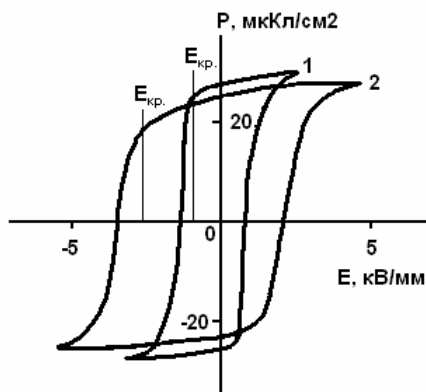


Рис. 3. Петли диэлектрического гистерезиса поляризованных образцов: 1 – $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.59}Ti_{0.41})O_3$; 2 – $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$.

Для установления структурных изменений, происходящих при переполаризации в окрестности точки $E_{кр.}$ проведены рентгеноструктурные исследования. Для снижения погрешности предварительно изучено влияния стороны образца, с которой ведется съемка, на отношения интенсивностей дублетных линий. Из диаграммы на рис. 4 видно, что положительная и отрицательная стороны отличаются структурно. Исходя из этого, съемка во всех случаях проводится на одной стороне (-).

На рис. 5 приведены зависимости параметров образца после возбуждения к его значению до возбуждения для двух составов ($\varepsilon / \varepsilon(0)$, $d_{33} / d_{33}(0)$, $\delta f_r / \delta f_r(0)$, $I(hkl) / I(h'k'l')$), а также участок петли гистерезиса с указанием критического поля $E_{кр.}$ и коэрцитивного E_C .

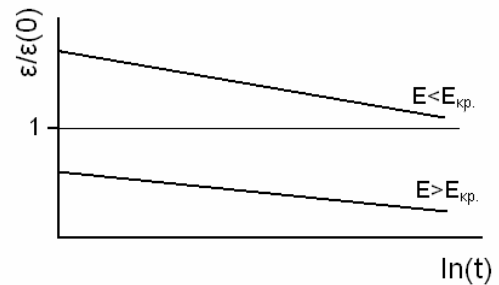


Рис. 1 Кривые релаксации диэлектрической проницаемости (приведенной к значению диэлектрической проницаемости до деполяризации $\varepsilon(0)$) во времени в логарифмическом масштабе времени.

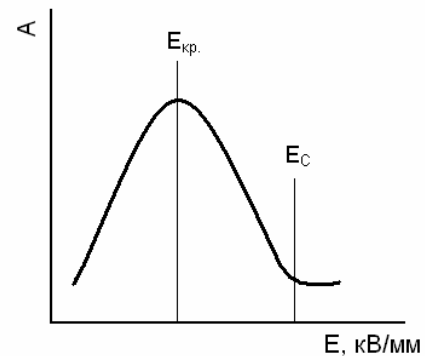


Рис. 2. Полевая зависимость скорости релаксации A (схематически).

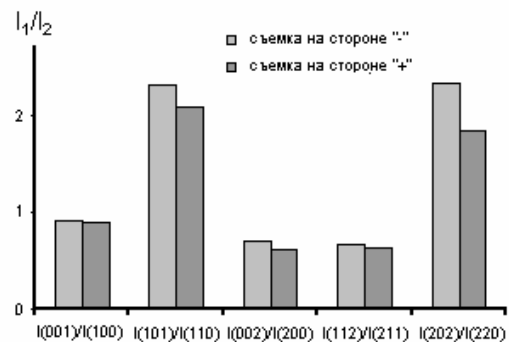


Рис. 4. Зависимость отношения дублетных линий от стороны поляризованного образца $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$.

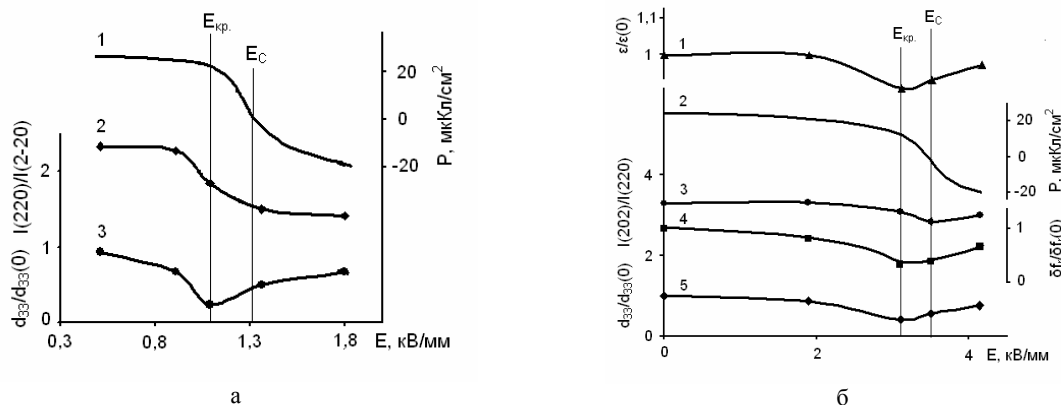


Рис. 5. Влияние величины деполяризующего электрического поля для образцов $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.59}Ti_{0.41})O_3$ (а) и $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$ (б) на: 1 – величину поляризации P (участок петли диэлектрического гистерезиса); 2 – отношение интенсивностей дублетных линий (202) и (220); 3 – отношение пьезомодуля d_{33} образца после деполяризации к его значению до деполяризации $d_{33}(0)$; 4 – отношение значения относительного резонансного промежутка δf_r образца после деполяризации к его значению до деполяризации $\delta f_r(0)$; 5 – отношение значения диэлектрической проницаемости ϵ после деполяризации к его значению после деполяризации $\epsilon(0)$.

Обсуждение результатов. Согласно существующим представлениям в поляризованной пьезокерамике вблизи одной из поверхностей образца существуют зародыши с направлением поляризации обратным (P_-) к основному направлению (P_+) [9].

Процесс переполяризации происходит путем прорастания таких зародышей в объем образца, а не в результате одновременной переполяризации всего кристалла. Известно, что в поляризованной сегнетокерамике всегда существует отклонение векторов поляризации P от направления поляризующего поля (перпендикулярного к поверхности образца) на некоторый угол [10]. Упрощая модель, представим поляризованную сегнетокерамику как состоящую из 180° -ных доменов (вектор поляризации усреднен по некоторому углу). При этом наличие 90° -ных доменов в такой модели учитывать не будем.

С учетом этого схематически процесс переполяризации можно представить как на рис. 6. При приближении к критическому полю $E_{кр}$, доля доменов с направлением P_- возрастает за счет доменов с направлением P_+ . Макроскопическая поляризация при этом стремится к нулю

$$\Sigma P = P_+ + P_- \rightarrow 0 \quad (2)$$

При измерении статического пьезомодуля d_{33} образцов, переполяризованных полем $E_{кр}$, происходит

компенсация электрического заряда на границах доменов противоположного знака. Это приводит к тому, что $d_{33} \rightarrow 0$.

Такой подход объясняет поведение пьезомодуля на рис. 5. Уменьшение относительного резонансного промежутка δf_r (снижения пьезосвойств) после деполяризации полем $E_{кр}$ происходит за счет пьезоэлектрического зажатия доменом противоположной полярности.

Наличием на одной из поверхностей образца доменов обратной полярности можно объяснить разницу в относительных интенсивностях дублетных линий (рис. 4). Это связано с различной долей a – и c – доменов на разных сторонах поляризованного образца.

Рентгеноструктурные измерения показали, что в образцах, предварительно переполяризованных полями в интервале $E_{кр} < E < E_C$ происходят структурные изменения, проявляющиеся в перераспределении интенсивностей дублетных линий (рис. 5), что также можно связать с изменением долей a – и c – доменов.

Из петель диэлектрического гистерезиса определили, что для состава тетрагональной симметрии интервал $\Delta E = E_C - E_{кр}$ составляет 390 В/мм, а для состава ромбоэдрической симметрии – 270 В/мм. Из Рис.3 видно, что более прямоугольной петле соответствует более узкий интервал ΔE , и наоборот, менее прямоугольной – широкий интервал ΔE . Это означает, что по виду петли диэлектрического гис-

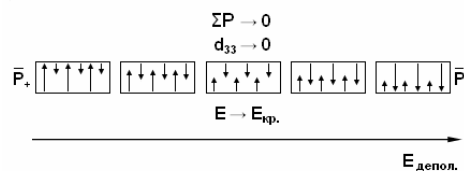


Рис. 6. Схематическое представление процесса переполяризации образца путем прорастания обратных доменов, локализованных на одной из поверхностей образца.

терезиса можно судить о том насколько быстро происходит процесс переполаризации: чем более прямоугольной является петля тем уже интервал ΔE и тем быстрее происходит изменение направления вектора макроскопической поляризации в образце.

Аномальную скорость релаксации свойств образца в процессе старения после возбуждения полем $E_{кр.}$ можно объяснить исходя из результатов на рис. 7, где приведены зависимости приведенной диэлектрической проницаемости (κ значению до переполаризации) от напряженности постоянного поля, полученные через разные промежутки времени старения: 2 минуты, 1 час и 100 часов. Видно, что после возбуждения образца полем близким к $E_{кр.}$ значение диэлектрической проницаемости максимально. Это происходит в результате увеличения подвижности заряженных элементов структуры. Спустя 100 часов диэлектрическая проницаемость возвращается в равновесное значение. Исходя из этого, можно предположить, что максимальному значению диэлектрической проницаемости будет соответствовать максимальная скорость релаксации в процессе старения, что и наблюдалось в эксперименте (рис. 2). Это находится в согласии с тем, что начиная с $E_{кр.}$ в образце происходят структурные

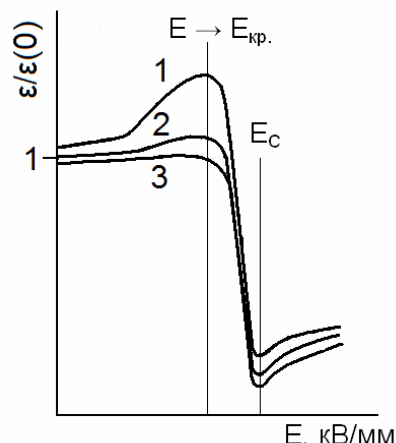


Рис. 7. Зависимости приведенной диэлектрической проницаемости (κ значению до переполаризации) от напряженности постоянного поля, полученные через разные промежутки времени старения: 1 – 2 минуты; 2 – 1 час; 3 – 100 часов.

преобразования, что, по-видимому, и приводит к росту подвижности заряженных элементов структуры.

Известно, что устойчивость доменной структуры обусловлена пиннингом доменных стенок на дефектах структуры. Электрическое поле $E_{кр.}$, соответствующее максимуму скорости релаксации, на петле диэлектрического гистерезиса является особой точкой. По-видимому, здесь происходит срыв доменных стенок с закрепленных на дефектах структуры позиций.

Выводы. В результате выполнения данной работы было установлено, что на петле диэлектрического гистерезиса выделяется точка перегиба (критическое поле $E_{кр.} < E_C$), которую можно охарактеризовать следующими установленными фактами. После прекращения переполаризации образцов полем $E_{кр.}$ в процессе старения наблюдается максимальная скорость релаксации свойств к равновесному значению. При переполаризации образцов полем близким к $E_{кр.}$ начинаются структурные изменения: изменяется относительная доля a – и c – доменов. В результате переполаризации образцов полем близким к $E_{кр.}$ возрастает подвижность заряженных элементов структуры. При переполаризации образцов полем близким к $E_{кр.}$ происходит заметное снижение пьезоэлектрических свойств. Поле $E_{кр.}$ является граничным для процессов обратимой и необратимой переполаризации: после переполаризации полем $E < E_{кр.}$ свойства возвращаются к начальному значению (до переполаризации); а после переполаризации полем $E > E_{кр.}$ – нет (релаксируют к новому равновесному значению).

Установлено также, что степень прямоугольности петли диэлектрического гистерезиса является показателем того насколько узкий интервал полей, в котором происходит переполаризация образца.

РЕЗЮМЕ

Досліджено вплив постійного електричного поля, яке переполаризує, на поведінку п'єзо- та діелектричних властивостей у процесі старіння сегнетокераміки складу $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.59}Ti_{0.41})O_3$ та $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$. Встановлено взаємозв'язок структурних перетворень і змін властивостей при переполаризації полем $E_{кр.}$ ($E_{кр.} < E_C$). Наведено модель, яка дозволяє роз'яснити результати експерименту.

Ключові слова: п'єзокераміка, переполаризація, старіння, цирконат-титанат свинцю.

SUMMARY

The influence of polarization switching of a constant electric field on the piezoelectric and dielectric properties during aging of ferroelectric compounds $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.59}Ti_{0.41})O_3$ and $(Pb_{0.95}Sr_{0.05})(Zr_{0.45}Ti_{0.55})O_3$. The interrelation

of changes in the structure and properties during switching field $E_{кр.}$ ($E_{кр.} < E_C$). A qualitative model of repolarization, which explains the experimental results.

Keywords: piezoceramic, repolarization, aging, lead zirconate titanate.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Садыков С. А. Реверсивные характеристики поляризации сегнетокерамики в быстронарастающем электрическом поле / С. А. Садыков, В. З. Бородин, А. Ш. Агаларов // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, № 6. – С. 108-112.
2. Narita F. Analytical and experimental study of nonlinear bending response and domain wall motion in piezoelectric laminated actuators under AC electric fields / F.Narita, Y.Shindo, M.Mikami // Acta Materialia. – 2005. – No 53. – P. 4523-4529.
3. Evolution of a stable polarization state in lead zirconate titanate ceramics by repeated partial switching / T. Granzow, N. Balke, D. C. Lupascu, J. Rödel // Applied Physics Letters. – 2005. – No 87. – P. 212901 – 212901-3.
4. Kungl H. Temperature dependence of poling strain and strain under high electric fields in LaSr-doped morphotropic PZT and its relation to changes in structural characteristics / H. Kungl, M. J. Hoffmann // Acta Materialia. – 2007. – No 55. – P. 5780–5791.
5. О двух видах релаксации поляризации полидоменных сегнетоэлектриков в электрическом поле / В. В. Гладкий, В. А. Кириков, Е. С. Иванова, С. В. Нехлюдов // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 3. – С. 499-504.
6. Estimation of strain from piezoelectric effect and domain switching in morphotropic PZT by combined analysis of macroscopic strain measurements and synchrotron X-ray data / H. Kungl, R. Theissmann, M. Knapp et al. // Acta Materialia. – 2007. – № 55. – P. 1849-1861.
7. Sr-doped $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramic: structural study and field-induced reorientation of ferroelectric domains / C. Bedoya, Ch. Muller, J.-L. Baudour et al. // Materials Science and Engineering. – 2000. – B75. – P. 43-52.
8. Особенности релаксационных процессов в керамике $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ вблизи точки переполаризации / Д. В. Кузенко, В. М. Ищук, А. И. Бажин, Н. А. Спиридонов // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Сер. Физика. – 2009. – Т. 22 (61), № 1. – С. 149-156.
9. Фесенко Е. Г. Доменная структура многоосных сегнетоэлектрических кристаллов / Е. Г. Фесенко, В. Г. Гавриляченко, А. Ф. Семенчев. – Изд. Ростовского университета, 1990. – 192 с.
10. Фесенко Е. Г. Поляризация пьезокерамики / Е. Г. Фесенко, А. Я. Данцигер, В. З. Бородин – Изд. Ростовского университета, 1968. – 135 с.

Поступила в редакцию 01.06.2011 г.

ОДНОЕЛЕКТРОННІ ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛІПТИЧНИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОТРУБОК

В. В. Куліш

Фізико-технічний інститут, НТУУ «КПІ», м. Київ

У роботі досліджуються одноелектронні оптичні властивості металевої нанотрубки, що складається з вуглецевої нанотрубки та тонкої металевої оболонки, з еліптичним – близьким до кругового – перерізом. Для композитних нанооб'єктів такого типу запропоновано модель, що дозволяє обчислити хвильові функції та спектр хвильових чисел електрона у оболонці; за допомогою цієї моделі знайдено матричні елементи оптичних переходів та оптичну провідність металевої нанотрубки у області частот, в якій внесок одноелектронної компоненти є суттєвим.

Ключові слова: малі кластери, композитні нанооб'єкти, металеві нанотрубки, оптична провідність.

Вступ. Як відомо, у останні роки популярними стали нанотехнології, що використовують металеві наночастинки та нанодропи. Як розвиток цих технологій, нові технології, що використовують композитні наночастинки – так звані нанооболонки [1 – 4] – та композитні металеві нанотрубки [5, 6] стали можливими після того, як наночастки такого типу були отримані. Металеві нанотрубки – це вуглецеві нанотрубки з металевим покриттям, нанооболонки – це композитні наночастки, що складаються з діелектричного ядра та тонкої металевої оболонки.

Металеві наночастинки та нанодропи мають оптичні властивості, які можна регулювати, змінюючи їх розміри. Зокрема, вони ефективно поглинають світло на заданій довжині хвилі. На цій властивості базується більшість їх технічних застосувань. Композитні металеві нанотрубки та наночастки представляють особливий інтерес для технічних застосувань, оскільки вони дозволяють розширення робочого діапазону довжин хвиль порівняно з традиційними суцільними металевими наночастками. Крім того, оптичні властивості композитних металевих нанотрубок та нанооболонки можливо регулювати більш гнучко, ніж у традиційних системах, оскільки внутрішній та зовнішній радіуси металевої оболонки (оптичний відгук якої є визначальним для всієї системи) можуть змінюватись незалежно. Це відкриває ще більш широкі перспективи для застосувань подібних об'єктів.

Зауважимо, що такі оболонкові частки стали об'єктом дослідження порівняно нещодавно. Вони активно досліджувались як теоретично [7 – 13] (з використанням класичного і квантового підходу), так і експериментально [3, 7, 14, 15]. Проте, їх оптичні властивості вивчались переважно у околі плазмонного резонансу. Але у областях частот, далеких від плазмонного резонансу, внесок індивідуальних переходів у поглинання світла стає домінуючим, що робить необхідним дослідження одноелектронних складових для повного опису оптичних властивостей таких нанооб'єктів.

Зауважимо також, що у попередніх роботах, присвячених дослідженню поглинання світла у таких оболонках, вивчалось передусім магнітне поглинання (див., наприклад, [16 – 18]), яке є тільки одним з компонентів (пов'язаним з магнітним вектором електромагнітної хвилі) повного поглинання. Проте, як відомо [19], у малих металевих частинках в залежності від форми і розміру частинки та частоти електромагнітної хвилі може домінувати як магнітне, так і електричне поглинання.

Окреме місце серед композитних наноструктур займають згадані вище металеві нанотрубки – звичайні вуглецеві нанотрубки з металевим покриттям [5, 6]. До останнього часу дослідники таких об'єктів обмежувались металевими нанотрубками круглого перерізу. Проте, у нещодавніх роботах досліджуються такі варіації металевих нанотрубок, як циліндричні металеві нанотрубки, деформовані до стану еліптичного перерізу [20], та металеві нанотрубки, отримані одразу у формі еліптичного циліндру [21]. Крім того, деформації звичайних вуглецевих напівпровідних нанотрубок можуть призвести до металізації їх ділянок [22], що дозволяє при описі їх оптичних властивостей моделювати їх металевою оболонкою. У даній роботі теоретично досліджуються оптичні властивості металевої нанотрубки такого типу (тобто металевої нанотрубки з еліптичним перерізом). Ми знайдемо оптичну провідність (електричне поглинання) таких нанотрубок – для випадку слабкої деформації у еліптичний циліндр – у одноелектронному наближенні для частот, далеких від плазмонного резонансу.

Постановка задачі. Робоча модель. Розглянемо металеву нанотрубку, тобто вуглецеву нанотрубку з металевою оболонкою. Обмежимося розглядом металевого покриття (власне вуглецева нанотрубка не дає суттєвого внеску у оптичні властивості даної композитної частинки). Будемо вважати, що нанотрубка має форму слабо деформованого кругового циліндру, так що внутрішня та зовнішня границі металевого покриття мають форму, близьку до кругового циліндру, з радіусами відповідно a (внутрішня границя) та b (зовнішня границя). Металеву оболонку ми вважаємо тонкою, так що $(b - a) / b \ll 1$.

Нехай внутрішня та зовнішня границя металевого покриття є еліптичними циліндрами, близькими до кругових. Тоді у циліндричних координатах (ρ, θ, z) з формулами переходу до декартових координат

$$x = \rho \cos \theta, \quad y = \rho \sin \theta, \quad z = z, \quad (1)$$

слабку еліптичність перерізу нанотрубки можна описати, ввівши малий параметр β і замінивши у

$$a \rightarrow \frac{a}{\sqrt{1-2\beta \cos^2 \theta}} \approx a(1 + \beta \cos^2 \theta), \quad b \rightarrow \frac{b}{\sqrt{1-2\beta \cos^2 \theta}} \approx b(1 + \beta \cos^2 \theta), \quad (2)$$

так що більший та менший радіус нанотрубки відрізняються на малу величину $\beta a \approx \beta b$. Таку слабку деформацію можна врахувати, застосувавши відому модель циліндричної металевої нанотрубки [23] та обчисливши малу поправку до оптичної провідності такої системи, обумовленою описаною вище слабкою деформацією її перерізу. Згідно з [23], ми розглядаємо циліндричну металеву оболонку (вуглецева нанотрубка не дає суттєвого внеску у оптичні властивості системи), моделюючи її безмежно глибокою потенційною ямою для електронів (можливість застосування такої моделі витікає з співвідношення між енергією Фермі та роботою виходу для типових металів) і застосовуючи одноелектронну модель.

Нехай на описану вище металеву нанотрубку падає ортогонально до неї електромагнітна хвиля (поздовжня компонента хвилі призведе до появи поглинання Друде, яке не розглядається в даній роботі), довжина хвилі якої набагато більша за зовнішній розмір покриття (так що поле хвилі у оболонці можна вважати однорідним). Спрямуємо вісь Oz уздовж осі недеформованої нанотрубки. Зауважимо, що товщина металевого покриття змінюється на малу відносну величину β , і отже, зокрема, можна вважати, що вона змінюється повільно. Оскільки задача про знаходження хвильових функцій, спектру енергії та хвильових чисел електрона у тонкій оболонці зводиться до квазіодновимірної задачі (електрон у одновимірній потенційній ямі), то при малій та повільній зміні товщини ми можемо для кожного кута θ використати відповідний вираз для циліндричної оболонки. Відповідно, слабку еліптичність трубки можна врахувати заміною (2) у відомих виразах для електронних хвильових функцій та спектру хвильових чисел металевої нанотрубки у формі кругового циліндру з подальшою підстановкою цих хвильових функцій та спектру у матричний елемент оптичного переходу та обчисленням малої поправки до оптичної провідності металевої нанотрубки, пов'язаної з її еліптичністю.

Розрахунок оптичної провідності. Оптичну провідність еліптичної металевої нанотрубки можна обчислити, наприклад, через матричні елементи оптичного переходу електрона у металевій оболонці. Компонента тензора провідності у напрямку розповсюдження хвилі (вісь Ox) запишеться ([23])

$$\sigma = \frac{\pi e^2 \omega}{V_s} \sum_{i,f} |\langle i | x | f \rangle|^2 f(E_i)(1 - f(E_f)) \delta(E_f - E_i - \hbar \omega), \quad (3)$$

тут V_s – об'єм металевої оболонки, ω – частота хвилі; індексом i позначено початковий, f – кінцевий стан електрона; E_i та E_f – енергія електрона у початковому та кінцевому станах, відповідно; $f(E)$ – електронна функція розподілу по енергіях.

Для знаходження матричних елементів скористаємось методикою, наведеною у [23]. Ми знайдемо хвильові функції та спектр хвильових чисел для електрону у металевій оболонці, використовуючи їх, обчислимо матричні елементи оператора координати x і, нарешті, просумувавши по початкових та кінцевих станах електрона, отримаємо власне провідність.

Розглянемо спочатку циліндричну металеву нанотрубку. Хвильові функції та спектр хвильових чисел електрону у оболонці отримуються після розділення – у циліндричних координатах (1) – змінних у рівнянні Шредінгера для електрона у безмежній потенційній ямі. Згідно з [23], після розв'язку рівняння Шредінгера, підстановки граничних умов та врахування тонкості оболонки ($(b-a)/b \ll 1$) хвильова функція ψ та спектр хвильових чисел k циліндричної нанотрубки запишуться

$$\psi = \frac{\exp(ik_z z) \exp(im\phi)}{\sqrt{L} \sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{2}{b-a}} \frac{1}{\sqrt{\rho}} \sin\left(k_{\perp} \rho - \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{2} + \alpha\right), \quad (4)$$

$$k_{\perp} = \pi n / (b-a). \quad (5)$$

Розглянемо спочатку випадок, коли електромагнітна хвиля, що падає на нанотрубку, спрямована уздовж осі Ox – тобто уздовж напрямку видовження перерізу нанотрубки; відповідну компоненту провідності позначимо $\sigma_{\parallel}$. Матричний елемент оптичного переходу для циліндричної металевої нанотрубки запишеться

$$\begin{aligned} \langle i | x | f \rangle = & \int_0^L \frac{\exp(i(k_z - k_z')z)}{L} dz \int_0^{2\pi} \frac{2}{b-a} \frac{\exp(i(m-m')\theta)}{2\pi} \cos \theta d\theta \times \\ & \times \int_a^b \rho d\rho \cdot \frac{1}{\rho} \sin\left(k_{\perp} \rho - \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{2} + \alpha\right) \sin\left(k_{\perp}' \rho - \left(m' + \frac{1}{2}\right) \frac{\pi}{2} + \alpha'\right), \end{aligned} \quad (6)$$

тут штриховані величини відносяться до кінцевого стану електрона, нештриховані – до початкового.

Врахуємо еліптичність перерізу нанотрубки, застосувавши заміну (2). Як ми бачимо, даний матричний елемент містить у явному вигляді $b-a$ у ступені -1 . Крім того, інтеграл по радіальних змінних

$$\int_a^b \rho \sin\left(k_{\perp}\rho - \left(m + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2} + \alpha\right) \sin\left(k'_{\perp}\rho - \left(m' + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2} + \alpha'\right) d\rho = \frac{1 - (-1)^{n+n'}}{2} \frac{2k_{\perp}' 2k_{\perp}}{\left((k'_{\perp})^2 - k_{\perp}^2\right)^2}, \quad (7)$$

зважаючи на те, що з (5)

$$k_{\perp} k'_{\perp} \left((k'_{\perp})^2 - k_{\perp}^2\right)^{-2} \sim (b-a)^2, \quad (8)$$

містить $(b-a)^2$. Отже, остаточно можна зробити висновок, що інтеграл по радіальних змінних

$$\frac{2}{b-a} \int_a^b \rho \sin\left(k_{\perp}\rho - \left(m + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2} + \alpha\right) \sin\left(k'_{\perp}\rho - \left(m' + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{2} + \alpha'\right) d\rho \sim (b-a)^2 (b-a)^{-1} = b-a, \quad (9)$$

так що заміна (2) призведе до появи у інтегралі по кутах, що входить у матричний елемент $\langle i|x|f \rangle$, множнику

$$\frac{b(1 + \beta \cos^2 \theta) - a(1 + \beta \cos^2 \theta)}{b-a} = 1 + \beta \cos^2 \theta.$$

Для інтегралу по змінній z , що входить у матричний елемент, можна записати

$$\int_0^L \frac{\exp(i(k_z - k'_z)z)}{L} dz = \delta(k_z - k'_z),$$

або в дискретному запису δ_{k_z, k'_z} (ми вважаємо нанотрубку досить довгою). Знайдемо тепер інтеграл по кутовій змінній θ . Використовуючи ортогональність функцій $\exp(im\theta)$, запишемо

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \frac{\exp(i(m-m')\theta)}{2\pi} \cos\theta (1 + \beta \cos^2 \theta) d\theta &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \exp(i(m-m')\theta) \times \\ &\times \left(\frac{\exp(i\theta) + \exp(-i\theta)}{2} + \beta \frac{\exp(i\theta) + \exp(-i\theta)}{2} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{4} \exp(2i\theta) + \frac{1}{4} \exp(-2i\theta) \right) \right) = \\ &= \frac{1}{2} \delta_{m, m'-1} + \frac{1}{2} \delta_{m, m'+1} + \frac{\beta}{8} (3\delta_{m, m'-1} + 3\delta_{m, m'+1} + \delta_{m, m'-3} + \delta_{m, m'+3}). \end{aligned} \quad (10)$$

У вираз для оптичної провідності входить квадрат цієї величини, тобто

$$\frac{1}{4} \delta_{m, m'-1} + \frac{1}{4} \delta_{m, m'+1} + \frac{\beta^2}{64} (9\delta_{m, m'-1} + 9\delta_{m, m'+1} + \delta_{m, m'-3} + \delta_{m, m'+3}). \quad (11)$$

Після підстановки отриманих виразів у (3) оптична провідність перепишеться

$$\begin{aligned} \sigma_{\parallel} &= \frac{2\pi e^2 \hbar^4}{m_e^4 \omega^3 V_s (b-a)^2} \sum_{n, n', m, m', k_z, k'_z} \left(1 - (-1)^{n+n'} \right) \delta_{k_z, k'_z} k_n^2 k_{n'}^2 \left(\frac{\delta_{m, m'-1} + \delta_{m, m'+1}}{2} + \beta^2 \times \right. \\ &\times \left. \left(\frac{9}{32} (\delta_{m, m'-1} + \delta_{m, m'+1}) + \frac{\delta_{m, m'-3} + \delta_{m, m'+3}}{32} \right) \right) f(E_{nk_z}) (1 - f(E_{n'k'_z})) \delta(E_{nk_z} - E_{n'k'_z} - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (12)$$

тут $f(E)$ – функція розподілу електронів по енергіях. Для скорочення запису ми позначили $k_{\perp}(n) = k_n$, $k'_{\perp}(n') = k_{n'}$.

Просумуємо отриманий вираз по m та m' аналогічно до того, як це було пророблено у [23]. Відомо, що m змінюється від 0 до $2n$, причому суттєвий внесок у оптичну провідність вносять тільки рівні біля енергії Фермі: $n \approx n_F \gg 1$. Оскільки ми розглядаємо поглинання світла, виконується нерівність $n' > n$. Отже, сумуючи по m та m' , ми можемо знехтувати доданками ± 1 та ± 3 порівняно з m' та записати

$$\sum_{m, m'} \left(\frac{1}{2} \delta_{m, m'-1} + \frac{1}{2} \delta_{m, m'+1} + \frac{\beta^2}{32} (9\delta_{m, m'-1} + 9\delta_{m, m'+1} + \delta_{m, m'-3} + \delta_{m, m'+3}) \right) \approx 2n \left(1 + \frac{5}{8} \beta^2 \right). \quad (13)$$

Ця сума відрізняється від отриманої для циліндричної оболонки на постійний множник $(1 + 5/8\beta^2)$. Відповідно, на таку ж відносну величину зміниться і весь вираз для оптичної провідності:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{4e^2 \hbar^4}{m_e^4 \omega^3 V_s (b-a)} \left(1 + \frac{5}{8} \beta^2\right) \sum_{n,n',k_z} k_n \left(1 - (-1)^{n+n'}\right) k_n^2 k_{n'}^2 f(E_{n,k_z}) (1 - f(E_{n',k_z})) \delta(E_{n,k_z} - E_{n',k_z} - \hbar\omega). \quad (14)$$

Врахуємо тепер зміну об'єму металевої нанотрубки при малій деформації, що задається рівняннями (2). Великі напівосі перерізу нанотрубки дорівнюють $a(1 + \beta^2)$ та $b(1 + \beta^2)$ (для внутрішньої та зовнішньої границь оболонки, відповідно), малі – a та b . Отже, відносна зміна об'єму дорівнює

$$\left(b^2(1 + \beta^2) - a^2(1 + \beta^2)\right) \left(b^2 - a^2\right)^{-1} = (1 + \beta^2), \quad (15)$$

тут h – довжина нанотрубки. Відповідно, зворотний об'єм, що входить у (14), зміниться як $V_s^{-1} \rightarrow V_s^{-1}(1 - \beta^2)$, а оптична провідність загалом зміниться на відносну величину $(8 + 5\beta^2)(1 - \beta^2) \approx 8 - 3\beta^2$. Замінюючи суму по електронних станах, що входить у (14), відповідним інтегралом (нехтуємо ефектами, пов'язаними з квантуванням електронного спектру енергій) і обчислюючи отриманий інтеграл аналогічно до, аналогічно до того, як це було пророблено у [23], остаточно отримуємо, що для металевої нанотрубки, яка задається описаною вище моделлю, оптична провідність дорівнює

$$\sigma_{\parallel} = \frac{16e^2}{\pi^4 \hbar} \frac{1}{b+a} \left(1 - \frac{3}{8} \beta^2\right) g_{cyl}(\nu), \quad (16)$$

де функція

$$g_{cyl}(\nu) = \frac{\pi}{16\nu^2} \left(\frac{(x-\nu)(x+\nu)^2}{\nu} \left(1 - \frac{2}{\pi} \arcsin\left(\frac{\nu}{x+\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \right) + \frac{2}{\pi} \left(\frac{x}{\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \left(x^2 + \frac{2}{3} \nu x + \nu^2 \right) \right) \Bigg|_{1-\nu}^1. \quad (17)$$

Якщо електромагнітна хвиля, що падає на нанотрубку, спрямована ортогонально до напрямку видовження перерізу нанотрубки, для обчислення оптичної провідності зручно спрямувати вісь Ox уздовж напрямку розповсюдження хвилі. Тоді для урахування еліптичності нанотрубки потрібно замість заміни (2) зробити заміну

$$a \rightarrow \frac{a}{\sqrt{1 - 2\beta \sin^2 \theta}} \approx a(1 + \beta \sin^2 \theta), b \rightarrow \frac{b}{\sqrt{1 - 2\beta \sin^2 \theta}} \approx b(1 + \beta \sin^2 \theta). \quad (18)$$

Подальші розрахунки проводяться аналогічно. Інтеграл (10) для ортогональної орієнтації хвилі переписується

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \frac{\exp(i(m-m')\theta)}{2\pi} \cos \theta (1 + \beta \sin^2 \theta) d\theta &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \exp(i(m-m')\theta) \times \\ &\times \left(\frac{\exp(i\theta) + \exp(-i\theta)}{2} + \beta \frac{\exp(i\theta) + \exp(-i\theta)}{2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{4} \exp(2i\theta) - \frac{1}{4} \exp(-2i\theta) \right) \right) =, \quad (19) \\ &= \frac{1}{2} \delta_{m,m'-1} + \frac{1}{2} \delta_{m,m'+1} + \frac{\beta}{8} (\delta_{m,m'-1} + \delta_{m,m'+1} - \delta_{m,m'-3} - \delta_{m,m'+3}). \end{aligned}$$

а замість суми (13) у оптичну провідність увійде вираз

$$\sum_{m,m'} \left(\frac{1}{2} \delta_{m,m'-1} + \frac{1}{2} \delta_{m,m'+1} + \frac{\beta^2}{32} (\delta_{m,m'-1} + \delta_{m,m'+1} + \delta_{m,m'-3} + \delta_{m,m'+3}) \right) \approx 2n \left(1 + \frac{1}{8} \beta^2 \right). \quad (20)$$

Отже, загальна оптична провідність зміниться порівняно з оптичною провідністю циліндричної нанотрубки на величину $(8 + 1\beta^2)(1 - \beta^2) \approx 8 - 7\beta^2$, так що компонента провідності, що відповідає ортогональній орієнтації хвилі, запишеться

$$\sigma_{\perp} = \frac{16e^2}{\pi^4 \hbar} \frac{1}{b+a} \left(1 - \frac{7}{8} \beta^2\right) g_{cyl}(\nu). \quad (21)$$

Оптична провідність для довільної (ортогональної до осі нанотрубки) орієнтації хвилі, очевидно, виражається через отримані компоненти.

Таким чином, мала деформація циліндричної металевої нанотрубки у сферичну з видовженням уздовж напрямку розповсюдження хвилі на малу відносну величину β призводить до відносної зміни від-

повідної компоненти оптичної провідності на величину другого порядку малості $-3/8\beta^2$ (для поздовжньої орієнтації хвилі) та $-7/8\beta^2$ (для поперечної орієнтації хвилі), пропорційну квадрату цього видовження для обох орієнтацій.

Підсумки і зауваження. Отже, ми отримали вираз для одноелектронної оптичної провідності металевої нанотрубки (композитної нанорозмірної системи, що складається з вуглецевої нанотрубки та металевого покриття) еліптичного (близького до кругового) перерізу. Металева оболонка при цьому вважалась тонкою порівняно з характерними розмірами системи, що виконується для типових металевих нанотрубок. Отримані результати можна застосовувати також для металізованих – наприклад, під впливом деформації – вуглецевих нанотрубок. Як можна бачити з результуючих виразів (16) та (21), при слабкій деформації металевої нанотрубки з круговим перерізом у металеву нанотрубку з еліптичним перерізом, так що відносне видовження перерізу дорівнює β , її оптична провідність змінюється на відносну величину $-3/8\beta^2$ при поздовжній (відносно напрямку видовження нанотрубки) орієнтації хвилі та $-7/8\beta^2$ при поперечній орієнтації. Друга ступінь малості у цій поправці свідчить про те, що оптичні властивості металевої нанотрубки є стійкими відносно малої деформації у еліптичний циліндр і слабо реагують на таку деформацію, так що оптична провідність металевої нанотрубки у формі еліптичного циліндру співпадає з оптичною провідністю відповідної циліндричної металевої нанотрубки з точністю до малих другого порядку. Як ми бачимо, при описаній вище деформації металевої нанотрубки її оптична провідність зменшується при будь-якому (ортогональному до осі системи) напрямку падіння електромагнітної хвилі.

При подальшому розвитку даної теми можливе дослідження оптичних властивостей еліптичних нанотрубок, які ми розглядаємо, з урахуванням ефектів, пов'язаних з квантуванням спектру енергій для електрону у оболонці. Такі ефекти можуть бути суттєвими у металевих нанотрубках з дуже тонкою оболонкою.

РЕЗЮМЕ

В работе исследуются одноелектронные оптические свойства металлической нанотрубки, состоящий из углеродной нанотрубки и тонкой металлической оболочки, с эллиптическим – близким к круговому – сечением. Для композитных нанообъектов такого типа предложена модель, позволяющая вычислить волновые функции и спектр волновых чисел электрона в оболочке; при помощи этой модели найдены матричные элементы оптических переходов и оптическая проводимость металлической нанотрубки в области частот, в которой вклад одноелектронной компоненты является существенным.

Ключевые слова: малые кластеры, композитные нанообъекты, металлические нанотрубки, оптическая проводимость.

SUMMARY

We investigate one-electron optical properties of a metallic nanotube composed of a carbon nanotube and thin metallic shell with an elliptical cross-section that is close to a circular one. For composite nano-objects of this type, we propose a model that allows calculating the wave functions and the wavenumber spectrum of an electron in the shell; using this model, we obtain the matrix elements of optical transitions and optical conductivity of the metal nanotube in the frequency range in which the contribution of single-electron components is essential.

Keywords: small clusters, composite nanoobjects, metal nanotubes, optical conductivity.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Averitt R. D. Ultrafast electron dynamics in gold nanoshell / R. D. Averitt, S. I. Westcott, N. J. Halas // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58. – P. 203-206.
2. Averitt R. D. Ultrafast optical properties of gold nanoshells / R. D. Averitt, S. I. Westcott, N. J. Halas // J. Opt. Soc. Am. – 1999. – Vol. 16, No 10. – P. 1814-1823.
3. Averitt R. D. Linear optical properties of gold nanoshells / R. D. Averitt, S. I. Westcott, N. J. Halas // J. Opt. Soc. Am. – 1999. – Vol. 16, No 10. – P. 1824-1831.
4. Metal nanotubes / L. R. Hirsch, A. M. Gobin, A. R. Lowery et al. // Ann. Biomed. Eng. – 2006. – Vol. 34, No 1. – P. 15-22.
5. Zhang Y. Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes / Y. Zhang, H. Dai // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77. – P. 3015-3017.
6. Zhang Y. Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction / Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen // Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 331. – P. 35-41.
7. Plasmonic interactions between a metallic nanoshell and a thin metallic film / F. Le, N. Z. Lwin, N. J. Halas, P. Nordlander // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76, No 16. – P. 165410.
8. Nordlander P. Optical properties of metallic nanoshells / P. Nordlander, E. Prodan // Proceedings of SPIE. – 2002. – Vol. 4810. – P. 91.

9. Prodan E. Effects of dielectric screening on the optical properties of metallic nanoshells / E. Prodan, P. Nordlander, N. J. Halas // Chem. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 368. – P. 94-101.
10. Chang R. Nonlocal effects on optical and molecular interactions with metallic nanoshells / R. Chang, P. T. Leung // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73, No 12. – P. 125438.
11. Prodan E. Exchange and correlation effects in small metallic nanoshells / E. Prodan, P. Nordlander // Chem. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 349. – P. 153-160.
12. Prodan E. Electronic structure and polarizability of metallic nanoshells / E. Prodan, P. Nordlander // Chem. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 352. – P. 140-146.
13. Zhu J. Theoretical study of the light scattering from gold nanotubes: Effects of wall thickness / J. Zhu // Materials Science and Eng. A. – 2007. – Vol. 454-455. – P. 685-689.
14. Synthesis and plasmonic properties of silver and gold nanoshells on polystyrene cores of different size and of gold-silver core-shell nanostructures / K.-T. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, P. N. Prasad // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects – 2006. – Vol. 290. – P. 89-105.
15. Averitt R. D. Plasmon Resonance Shifts of Au-Coated Au₂S Nanoshells: Insight into Multicomponent Nanoparticle Growth / R. D. Averitt, D. Sarkar, N. J. Halas // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78, No 22. – P. 4217-4220.
16. Завитаев Э. В. О взаимодействии электромагнитного излучения с цилиндрической частицей конечной длины / Э. В. Завитаев, А. А. Юшканов, Ю. И. Яламов // ЖЭТФ. – 2003. – Т. 124, № 5. – С. 1112-1120.
17. Завитаев Э. В. Поглощение электромагнитного излучения неоднородной сферической частицей / Э. В. Завитаев, А. А. Юшканов // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т. 97, № 1. – С. 131-138.
18. Завитаев Э. В. Поглощение электромагнитного излучения неоднородной цилиндрической частицей / Э. В. Завитаев, А. А. Юшканов // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, вып. 16. – С. 74-81.
19. Томчук П. М. Оптическое поглощение малых металлических частиц / П. М. Томчук, Б. П. Томчук // ЖЭТФ – 1997. – Т. 112, вып. 2(8). – С. 661-678.
20. Dag S. Coverage and strain dependent magnetization of titanium-coated carbon nanotubes / S. Dag, S. Ciraci // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – P. 165414.
21. Novel nanoscale architectures: coated nanotubes and other nanowires / R. L. D. Whitby, W. K. Hsu, Y. Q. Zhu et al. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 2004. – Vol. 362. – P. 2127-2142.
22. Local Pressure-Induced Metallization of a Semiconducting Carbon Nanotube in a Crossed Junction / L. Vitali, M. Burghard, P. Wahl et al. // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96, No 8. – P. 086804.
23. Kulish V. V. Optical properties of metal nanotubes and metal nanoshells / V. V. Kulish, P. M. Tomchuk // Surface Science. – 2008. – Vol. 602. – P. 1045-1052.

Надійшла до редакції 15.02.2011 р.

ОБ УЧЕТЕ СЖИМАЕМОСТИ ЖИДКОСТИ ПРИ РАСЧЕТЕ ТЕЧЕНИЯ В ГИДРОПУШКЕ

А. Н. Семко, Ю. В. Локтюшина

Исследовано течение жидкости в гидропушке (ГП) с разными профилями сопла для моделей идеальной несжимаемой и сжимаемой жидкости. На конкретных установках оценивается влияние сжимаемости жидкости на параметры ГП. Показано, что предварительные расчеты параметров ГП можно проводить без учета сжимаемости жидкости. Численные расчеты для сжимаемой жидкости выполнены методом Родионова. В качестве критерия для оценки влияния сжимаемости жидкости на параметры гидропушки использовано число Маха, рассчитанное по максимальной скорости жидкости.

Ключевые слова: импульсная струя жидкости высокой скорости, импульсный водомет, гидропушка, модель сжимаемой и несжимаемой жидкости, численное моделирование.

Введение. Для получения импульсных струй жидкости высокой скорости на практике применяют гидропушки (ГП) и импульсные водометы (ИВ). Как показывает теория и практика, при помощи ГП можно получать импульсные струи жидкости со скоростью около 3000 м/с, а при помощи ИВ – 1500 м/с. Существенные различия в максимальной скорости импульсной струи жидкости для разных устройств связаны с особенностями физических процессов, протекающих в этих устройствах. В ИВ реализуется экструзионный принцип ускорения жидкости, при котором жидкость выдавливается под большим давлением, создаваемым поршнем, через малое отверстие. Скорость такой струи жидкости ограничена прочностью корпуса установки.

В ГП реализуется инерционный принцип ускорения жидкости, при котором происходит перераспределение энергии частиц жидкости при втекании в сужающееся сопло. Частицы жидкости вблизи свободной поверхности ускоряются за счет градиента давления, получая энергию от основной массы жидкости, которая тормозится. Поэтому в ГП можно получить импульсные струи со скоростью, значительно большей, чем в ИВ при одинаковых максимальных давлениях внутри установки. Скорость струи ГП существенно зависит от профиля сопла. Изменяя площадь поперечного сечения сопла, можно получить импульсную струю жидкости высокой скорости при небольшом давлении внутри установки.

В работе [1] предложена конструкция ГП, в которой, по мнению авторов, кинетическая энергия поршня наиболее эффективно передается струе жидкости. Теория ГП построена в предположении, что жидкость идеальная и несжимаемая, ее движение квазиодномерное, влияние жидкости в стволе учитывается приближенно, как присоединенная масса к поршню. Предполагая, что давление на поршень остается постоянным в течение выстрела ГП, авторами была найдена необходимая форма профиля и получены распределения скорости и давления в сопле ГП. Идеи работы [1] были использованы при разработке экспериментальной ГП для проходки туннелей, результаты испытаний которой описаны в [2]. Измеренные параметры ГП заметно отличались от расчетных значений, полученных по теории Войцеховского для несжимаемой жидкости.

В работе [3] показано, что пренебрежение сжимаемостью жидкости при расчете ГП может привести к заметным количественным ошибкам. Оценки о влиянии сжимаемости жидкости на параметры гидроимпульсных установок рассмотрены в работах [4, 5]. Здесь предложен метод слабо сжимаемой жидкости, при помощи которого можно проследить влияние сжимаемости жидкости на параметры ГП. Показано, что пренебрежение сжимаемостью жидкости может привести не только к существенным расхождениям в количественных результатах, но и к качественному искажению процесса. Например, ударные схемы гидроимпульсных установок, в которых определяющими являются волновые процессы, рассчитывать в рамках модели несжимаемой жидкости вообще не удастся.

В настоящей работе исследуется течение жидкости в ГП с разными профилями сопла для моделей идеальной несжимаемой и сжимаемой жидкости. На конкретных установках оценивается влияние сжимаемости жидкости на параметры ГП. Показано, что предварительные расчеты параметров ГП можно проводить без учета сжимаемости жидкости. Численные расчеты для сжимаемой жидкости выполнены методом Родионова, обобщенным для расчета течений сжимаемой жидкости в ГП в работах [6, 7].

Модель несжимаемой жидкости.

Рассмотрим втекание водяного заряда в сужающееся сопло. Пусть водяной заряд 2 длиной L вместе с поршнем 1 движется со скоростью u_0 в цилиндрическом стволе 3 и в начальный момент времени начинает втекать в сужающееся сопло 4 (рис. 1).

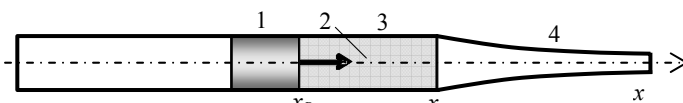


Рис. 1. Гидропушка
1 – поршень; 2 – вода; 3 – ствол; 4 – сопло

В рамках модели идеальной несжимаемой жидкости уравнения для квазиодномерного нестационарного течения в ГП можно записать в виде

$$\frac{\partial u S}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{u^2}{2} + \frac{p}{\rho} \right) = 0. \quad (2)$$

Здесь u , p и ρ – скорость, давление и плотность, x и t – координата и время, $S = S(x)$ – площадь поперечного сечения сопла, которая является заданной функцией координаты x . Начало координат совмещено с задним фронтом водяного заряда.

Из первого уравнения после интегрирования получим

$$uS = u_R S_R = u_F S_F = \text{const}.$$

Индексами R и F отмечены параметры на заднем и переднем фронте водяного заряда.

Заменив в уравнении (2) скорость по формуле $u = u_R S_R / S$, получим уравнение

$$\dot{u}_R \frac{S_R}{S} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{u_R^2}{2} \frac{S_R^2}{S^2} + \frac{p}{\rho} \right) = 0,$$

которое после интегрирования дает

$$\dot{u}_R S_R \int_{x_R}^x \frac{d\zeta}{S(\zeta)} + \frac{u_R^2}{2} \left(\frac{S_R^2}{S^2(x)} - 1 \right) + \left(\frac{p_R}{\rho} - \frac{p(x)}{\rho} \right) = 0. \quad (3)$$

Из этих уравнений можно найти распределение скорости и давления по координате x , зная параметры x_R , u_R и $\dot{u}_R$ на заднем фронте:

$$u(x) = u_R \frac{S_R}{S(x)}, \quad (4)$$

$$p(x) = p_R - \rho \dot{u}_R S_R \int_{x_R}^x \frac{d\zeta}{S(\zeta)} - \frac{\rho u_R^2}{2} \left(\frac{S_R^2}{S^2(x)} - 1 \right). \quad (5)$$

Ускорение заднего фронта $\dot{u}_R$, которое входит во все уравнения, найдем после интегрирования (3) по длине всего водяного заряда от x_R до x_F по формуле

$$\dot{u}_R = \left[\frac{p_R - p_F}{\rho} + \frac{u_R^2}{2} \left(\frac{S_R^2}{S_F^2} - 1 \right) \right] \cdot \left(S_R \int_{x_R}^{x_F} \frac{d\zeta}{S(\zeta)} \right)^{-1}. \quad (6)$$

Предположив, что поршень в ГП передает свою энергию жидкости наиболее эффективно, если тормозится с постоянным ускорением (давление на поршень постоянное), Войцеховский нашел соответствующий профиль сопла и распределение параметров жидкости по длине сопла

$$\begin{aligned} S(x) &= S_1 e^{-\alpha x}, \\ u(x, x_F) &= u_1 e^{\alpha(x-x_F)/2}, \\ p(x, x_F) &= p_0 \left(e^{\alpha x} - e^{2\alpha x - \alpha x_F} \right), \\ \alpha &= \frac{\rho S_0^2}{m S_1}, \quad u_1 = U_0 \frac{S_0}{S_1}, \quad p_0 = \frac{\rho U_0^2}{2} \frac{S_0^2}{S_1^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь S_0 , S_1 и S_2 – площадь ствола, входа и выхода из сопла; α – параметр сопла; u_1 – начальная скорость жидкости у входа в сопло; U_0 – начальная скорость поршня; p_0 – давление жидкости на поршень; m – масса поршня и присоединенная масса воды.

Экспоненциальный профиль сопла Войцеховского определяется параметром α , в который входит масса поршня, радиусы ствола и входа в сопло. Как правило, сопло Войцеховского для согласования со стволом имеет уступ во входном сечении, где площадь проточной части установки скачком уменьшается от S_0 до S_1 . На практике уступ для уменьшения силовых нагрузок на корпус установки заменяют короткой конической вставкой, длина которой примерно равна диаметру ствола установки.

Модель сжимаемой жидкости. Квазиодномерное движение идеальной сжимаемой жидкости в ГП описывалось системой уравнений нестационарной газовой динамики в следующей форме [3, 4]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} &= -\frac{\rho u}{S} \frac{dS}{dx}, \\ \frac{\partial \rho u}{\partial t} + \frac{\partial (p + \rho u^2)}{\partial x} &= -\frac{\rho u^2}{S} \frac{dS}{dx}, \\ p &= B \left[(\rho/\rho_0)^n - 1 \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где $B = 304,5$ МПа; $n = 7,15$; $\rho_0 = 10^3$ кг/м³ – постоянные в уравнении состояния воды в форме Тэта.

Начальные и граничные условия для системы (8) следующие:

$$u(0, x) = U_0, \quad p(0, x) = 0, \quad \rho(0, x) = \rho_0; \quad -L \leq x \leq 0; \quad p(t, x_F) = 0;$$

Уравнения движения поршня с начальными условиями имеют вид:

$$\frac{du_p}{dt} = -\frac{p(t, x_p)}{m_p} S_0, \quad \frac{dx_p}{dt} = u_p, \quad u_p(0) = U_0, \quad x_p(0) = -L,$$

где u_p и x_p – скорость и координата поршня; L – начальная длина водяного заряда.

Поставленная задача решалась численно методами Годунова и Родионова [3 – 7].

Сравнение моделей сжимаемой и несжимаемой жидкости. По теории Войцеховского была рассчитана ГП Кули [2] со следующими данными: длина экспоненциального сопла $L_s = 1,24$ м, радиус ствола $R_0 = 89$ мм, радиус входа в сопло $R_1 = 30,9$ мм, радиус выхода из сопла $R_2 = 4,175$ мм. Ствол и сопло сопрягались конической вставкой длиной $L_k = 0,1$ м. Масса поршня $m_p = 64$ кг, масса воды 3,5 кг, параметр сопла $\alpha = 3,226$ м⁻¹. Скорость поршня в экспериментах изменялась в интервале $u_0 = 38 – 66$ м/с.

На рис. 2 и 3 приведено распределение давления и скорости по длине ГП в конце втекания воды в сопло. Кривые 1 соответствуют несжимаемой жидкости и рассчитаны по формулам (7), кривые 2 – численному расчету для сжимаемой жидкости по уравнениям (8). Кружочками 3 отмечены результаты, которые получены при численном интегрировании уравнений (8) для слабо сжимаемой жидкости, скорость звука в которой в 20 раз больше, чем в воде (напомним, что скорость звука в воде a_0 при атмосферном давлении около 1500 м/с). Такая асимптотика соответствует модели слабо сжимаемой жидкости и эти результаты хорошо совпадают с данными [1] для несжимаемой жидкости.

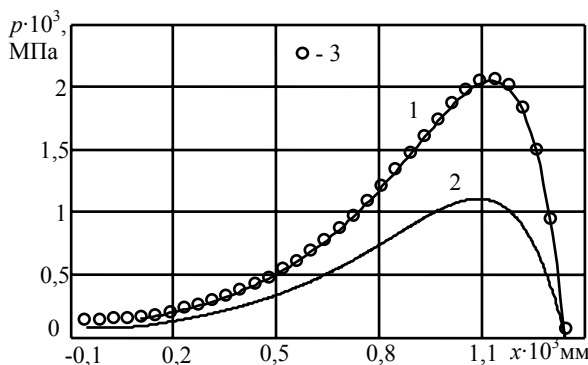


Рис. 2

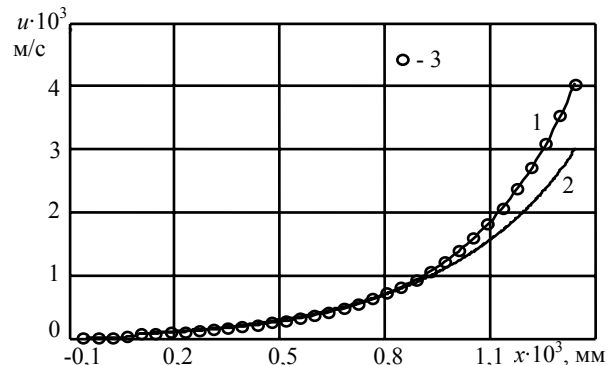


Рис. 3

Сравнение с теорией Войцеховского [1] показало, что пренебрежение сжимаемостью жидкости приводит к существенным ошибкам. Для сжимаемой жидкости максимальное давление в сопле в 1,85 а максимальная скорость истечения в 1,34 раза меньше, чем для несжимаемой. Распределения давления и скорости для несжимаемой и сжимаемой жидкости подобные. Теория Войцеховского правильно передает качественный ход зависимостей давления и скорости от координаты и от времени. Количественные характеристики для несжимаемой жидкости значительно выше, чем для сжимаемой жидкости. Как видно, расчеты для слабо сжимаемой жидкости (кривые 3) хорошо согласуются с моделью несжимаемой жидкости. Это совпадение результатов можно рассматривать как еще одно из доказательств достоверности результатов расчетов.

Отношение динамического напора $\rho u^2/2$ к максимальному давлению в сопле для сжимаемой жидкости равно 4,1, а для несжимаемой – точно 4. Максимум давления для сжимаемой жидкости сдвинут на 4% внутрь сопла, по сравнению с несжимаемой жидкостью. По этим параметрам совпадение результатов для двух моделей хорошее.

При экспериментальных исследованиях ГП Кули измерялась скорость поршня и скорость струи в начале истечения. Возле среза сопла устанавливались графитовые стерженьки, которые разрушались струей и разрывали электрическую цепь. Эксперименты проводились без откачки и с откачкой воздуха из сопла до давления около 350 Па. При максимальной скорости поршня (около 66 м/с) скорость истечения жидкости достигала 2500 м/с без откачки воздуха из сопла. При вакуумировании сопла скорость истечения увеличивалась до 3000 м/с. Давление жидкости в экспериментах не измерялось. Сравнение эксперимента с теорией показывает, что значение скорости истечения сжимаемой жидкости хорошо совпадает с экспериментальными значениями для вакуумированного сопла. Расчетное значение скорости истечения струи около 3023 м/с. Для несжимаемой жидкости максимальное значение скорости истечения составляет 4045 м/с, что на 34% больше экспериментальных данных. Максимальное значение давления в сопле наблюдается в конце втекания и составляет 2045 и 1105 МПа для несжимаемой и сжимаемой жидкости, соответственно. Из результатов экспериментов можно сделать еще один вывод о том, что наличие воздуха в сопле слабо влияет на скорость струи ГП.

Для оценки влияния сжимаемости жидкости на параметры ГП варьировалась начальная скорость втекания u_0 . На рис. 4 приведены нормированные кривые распределения давления и скорости по оси ГП на конец втекания. Скорость отнесена к начальной скорости поршня u_0 , а давление – к скоростному напору $\rho u_0^2 / 2$. Кривые 1 и 1' – сжимаемая жидкость, кривые 2 и 2' – несжимаемая жидкость, кривые 3 и 3' – слабо сжимаемая жидкость ($a = 20 a_0$), кривые 4 и 4' – сжимаемая жидкость с небольшой начальной скоростью втекания $u'_0 = 0,1 u_0 = 6,6$ м/с. Как видно результаты расчетов для несжимаемой, слабо сжимаемой и нормальной жидкости при меньшем значении начальной скорости поршня хорошо совпадают.

На рис. 5 приведены зависимости давления на поршне (кривые 1 – 4) и скорости поршня (кривые 5 и 6) от времени. Кривые 1 – 4 – давление, 5 и 6 – скорость поршня; 1 – несжимаемая, 2 и 5 – сжимаемая, 3, 4 и 6 – слабо сжимаемая жидкость ($a = 20 a_0$); 4 – длина конической вставки 10 мм. Как видно, для сжимаемой жидкости давление на поршне переменное, хотя по теории [1] должно быть постоянным, равным приблизительно 150 МПа.

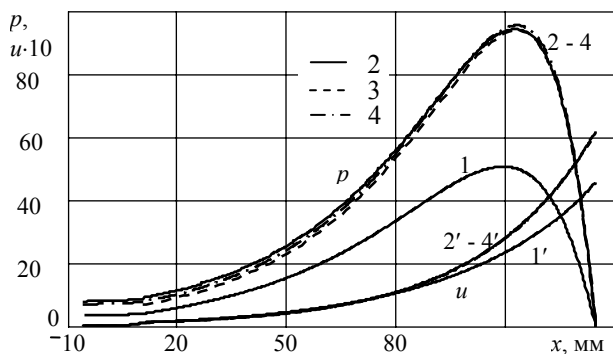


Рис. 4.

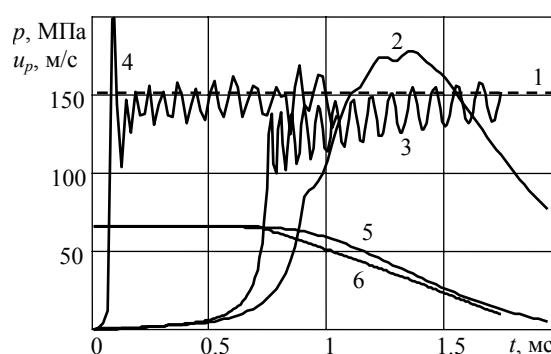


Рис. 5.

Идея постоянства давления на поршне как раз и заложена при выводе соотношений (1). Поршень тормозится с постоянным ускорением и эффективно передает свою энергию жидкости. Для сжимаемой жидкости давление на поршень на начальной стадии равно нулю. При втекании воды в сопло давление быстро повышается, достигая максимального значения 178 МПа в момент времени $t = 1,35$ мс, а затем понижается (кривая 2). Задержка по времени в повышении давления обусловлена конической вставкой длиной 100 мм и длиной самого водяного заряда. При уменьшении длины конической вставки сдвиг по времени существенно уменьшается и кривая давления смещается к началу координат (кривая 4). Скачкообразное повышение давления на поршне для слабо сжимаемой жидкости (кривая 4) объясняется ударом водяного заряда о крутую коническую вставку на входе в сопло. Для сжимаемой жидкости изменение давления на поршень носит колебательный характер. Особенно это наглядно видно для слабо сжимаемой жидкости (кривые 3 и 4). Колебания давления происходят вблизи значения, соответствующего давлению для несжимаемой жидкости. Скорость поршня на активной стадии торможения для сжимаемой жидкости убывает почти линейно, а для слабо сжимаемой – линейно, как и должно быть по теории при торможении под действием постоянной силы (кривые 5 и 6).

Расчеты для сжимаемой жидкости при разных конических вставках дают практически одинаковые результаты. Угол наклона конической вставки мало сказывается на гидродинамике потока. Даже замена конической вставки скачком площади поперечного сечения во входной части ГП мало влияет на параметры течения в сопле ГП [7]. Этого и следует ожидать, так как двумерный характер течения вблизи скачка профиля поперечного сечения сглаживается на расстоянии около одного диаметра. Кроме того, скорость течения в окрестности конической вставки намного меньше скорости жидкости на ее переднем

фронте. Поэтому двумерным характером потока в таких задачах действительно можно пренебречь, даже если есть скачок площади поперечного сечения.

Для оценки влияния сжимаемости на параметры ГП можно использовать число Маха, рассчитанное по максимальной скорости истечения. В основном варианте для ГП Кули с максимальной начальной скоростью поршня $u_0 = 66$ м/с число Маха достигает 2 и результаты расчетов для несжимаемой и сжимаемой жидкости сильно различаются. При меньшей начальной скорости поршня $u_0 = 6,6$ м/с число Маха не превышает 0,27. Для слабо сжимаемой жидкости (скорость звука $a = 20 a_0 = 30000$ м/с) даже при максимальной скорости поршня $u_0 = 66$ м/с число Маха не превышает 0,14. Совпадение результатов в этих случаях для моделей сжимаемой и несжимаемой жидкости хорошее.

Влияние формы сопла на параметры ГП. В рамках модели идеальной несжимаемой жидкости в квазиодномерном приближении были рассчитаны параметры ГП с различными формами профиля сопла. Базовой установкой для расчёта была выбрана лабораторная ГП со следующими конструктивными параметрами: длина сопла $L_s = 253$ мм, длина водяного заряда $L = 140$ мм, радиус ствола и радиус входа в сопло $R_c = 33$ мм, радиус выхода из сопла $R_s = 5$ мм, начальная скорость поршня и воды $u_0 = 76,2$ м/с, масса поршня $m_p = 2,25$ кг, масса воды 0,479 кг. Анализ проводился для следующих сопел: экспоненциального, конического, двойного конического с координатами ключевых точек $R_{s1} = 15,7$ мм, $L_{s1} = 100$ мм, коноидального, катеноидального и Витошинского (кривые 1 – 6).

На рис. 6 приведены в безразмерном виде графики зависимостей радиуса сопла от координаты для разных профилей. Текущий радиус сопла отнесен к радиусу ствола R_c , а координата x к длине сопла L_s . Начало координат помещено у входа в сопло. В табл. 1 представлены уравнения, характеризующие зависимость радиуса сопла от координаты.

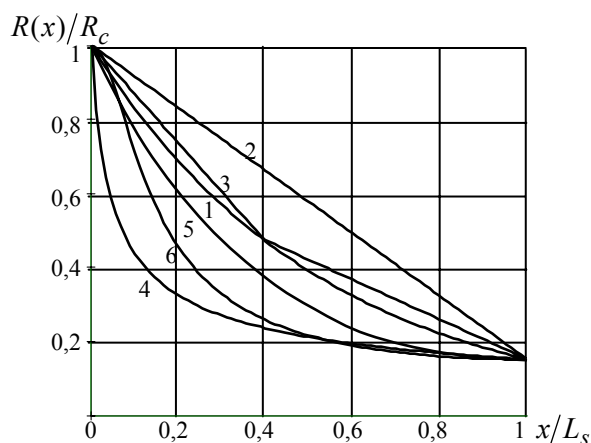


Рис. 6. Зависимость радиуса сопла от координаты x : 1 – экспоненциальное сопло, 2 – коническое сопло, 3 – двойное коническое сопло, 4 – коноидальное сопло, 5 – катеноидальное сопло, 6 – сопло Витошинского.

Таблица 1

№	Сопло	Радиус сопла
1	экспоненциальное	$R(x) = R_c \cdot \exp\left(-\frac{1}{L_s} \ln\left(\frac{R_c}{R_s}\right) x\right)$
2	коническое	$R(x) = \frac{R_s - R_c}{L_s} x + R_c$
3	двойное коническое	$R(x) = \frac{R_{s1} - R_c}{L_{s1}} x + R_c \quad x \in [0, L_{s1}]$ $R(x) = \frac{R_s - R_{s1}}{L_s - L_{s1}} (x - L_{s1}) + R_{s1} \quad x \in [L_{s1}, L_s]$
4	коноидальное	$R(x) = R_c \left(1 + \frac{x}{L_s} \left[\left(\frac{R_c}{R_s} \right)^2 - 1 \right] \right)^{-1/2}$
5	катеноидальное	$R(x) = R_s \cdot \cosh \left[1 - \frac{x}{L_s} \cdot \operatorname{arccosh} \left(\frac{R_c}{R_s} \right) \right]$
6	Витошинского	$R(x) = R_s \cdot \left(1 - \left[1 - \left(\frac{R_s}{R_c} \right)^2 \right] \cdot \left[1 - \left(\frac{x}{L_s} \right)^2 \right]^2 \cdot \left[1 + \left(\frac{x}{3L_s} \right)^2 \right]^{-3} \right)^{-1/2}$

Каждый профиль сопла обладает своими конструктивными параметрами и поэтому применяется в определенной области. Профиль экспоненциальной формы позволяет наиболее эффективно передавать

энергию от поршня к струе жидкости. В результате этого обеспечивается торможение поршня с постоянным ускорением. Этот профиль рассчитан на работу с импульсными струями жидкости. Основным достоинством конического сопла является его простота изготовления. Двойное коническое сопло, состоящее из двух конических вставок, частично обладает свойствами конического и экспоненциального сопла. Профиль коноидального сопла соответствует форме истекающей из него стационарной струи идеальной несжимаемой жидкости. Для этого сопла максимален коэффициент расхода, но из-за трудностей в изготовлении практически не используется. Форма катеноидального сопла была рассчитана таким образом, чтобы осуществлялось плавное согласование с выходным сечением, что позволяет получать компактную струю с равномерным распределением скорости. Катеноидальный профиль нашел широкое применение в гидроабразивной резке. Сопло Витошинского, в отличие от катеноидального плавно согласуется и с входом и выходом из сопла, т.е. дает наиболее равномерное распределение скорости потока в поперечном сечении на выходе из сопла. Это сопло нашло широкое применение в гидромониторах, пожарных гидрантах и расходомерах жидкости различных конструкций. Профиль Витошинского, катеноидальный и коноидальный профили используются для стационарных струй.

На рис. 7 представлены в безразмерной форме распределения скорости и давления воды по длине ГП на начало истечения струи для разных сопел, полученные по формулам (4) и (5). Кривая 1 соответствует расчёту для экспоненциального сопла, 2 – конического, 3 – двойного конического, 4 – коноидального, 5 – катеноидального, 6 – Витошинского. За масштабы выбраны длина сопла L_s , начальная скорость водяного заряда u_0 и давление торможения $p_0 = \rho u_0^2 / 2$. Начало координат помещено у входа в сопло.

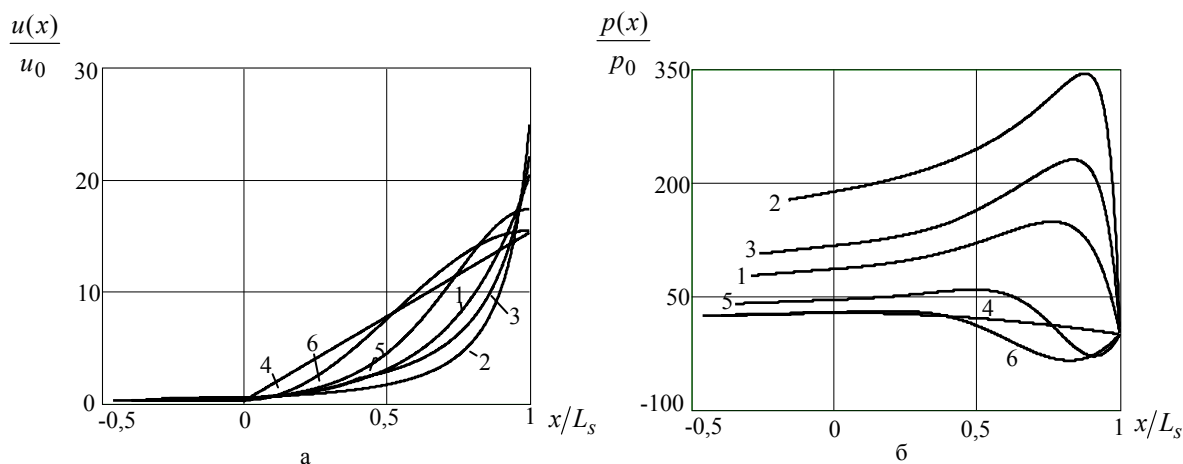


Рис. 7. Распределение скоростей (а) и давлений (б) для разных сопел

Как видно, гидродинамические параметры жидкости существенно зависят от профиля сопла. Для разных профилей сопла максимальная скорость истечения струи изменяется почти на 50 % (в размерных величинах 1160-1700 м/с). Максимальная скорость получена для конического сопла, а минимальная – для коноидального и Витошинского. Для конического, двойного конического и экспоненциального сопел (кривые 1-3) распределение скорости по длине сопла имеет особенность, которая заключается в резком возрастании градиента скорости вблизи выхода сопла. Для коноидального сопла (кривая 4) распределение скорости по длине сопла линейное и градиент скорости постоянный. Для катеноидального сопла и сопла Витошинского градиент скорости уменьшается при приближении к выходу сопла.

Такой характер распределения скорости по длине сопла при истечении струи существенно влияет на ее компактность и дальность. При большом градиенте скорости передние частицы струи истекают из сопла с большой скоростью, а задние со значительно меньшей скоростью. Поэтому в струе возникает большой градиент скорости вдоль оси струи, который приводит к кавитации, быстрому разрушению струи и резкому снижению дальности ГП. Для 5 и 6 сопла градиент скорости вблизи сопла значительно меньше, поэтому компактность и дальность струи, истекающей из такого сопла, будет значительно больше.

Распределение давления имеет максимум, который находится недалеко от переднего фронта втекающей жидкости. При таком распределении давления вблизи свободной поверхности имеется большой градиент давления, который интенсивно ускоряет жидкость в этой области. По другую сторону максимума градиент давления тормозит основную массу жидкости. Таким способом происходит перераспределение энергии в нестационарно движущемся заряде жидкости со свободной поверхностью. Максимальное давление наблюдается для конического сопла, для которого максимальная и скорость истечения.

Для сопел, сильно сужающихся на входе (коноидального, катеноидального и Витошинского), характерно невысокое максимальное давление, а для сопел, имеющих большую кривизну на выходе (кони-

ческое и экспоненциальное) – большое давление в сопле. Такой характер зависимости давления жидкости от крутизны сопла связан с тем, что крутизна сопла (производная от площади поперечного сечения сопла по координате dS/dx) входит в виде источников членов в уравнения движения (8) и существенно влияет на параметры течения при больших скоростях движения жидкости, которые возникают в конце сопла. Наибольшую крутизну в конце имеет коническое сопло, для которого давление и скорость максимальные, а наименьшую – сопло Витошинского, для которого в конце втекания градиент скорости вблизи выхода сопла близок к нулю. При помощи этого сопла можно получить высокоскоростную импульсную струю с хорошей компактностью и дальностью.

Выводы. Из проведенных исследований следует, что существенные отклонения теории Войцеховского связаны с пренебрежением сжимаемостью жидкости. Важным достоинством теории является то, что она позволяет просто оценить основные параметры ГП и проводить поиск конструкции целенаправленно по следующей схеме: задается максимальное давление в стволе, определяется параметр сопла, подбирается скорость поршня и длина сопла, оценивается максимальное давление в сопле. Все остальные подходы требуют значительного объема вычислений квалифицированного специалиста. Можно сказать, что теория Войцеховского имеет хорошую инженерную направленность. Она может быть использована в качестве первого приближения для расчета параметров ГП. Затем расчет можно уточнить, учитывая сжимаемость жидкости.

В качестве критерия для оценки влияния сжимаемости жидкости на параметры ГП использовано число Маха, рассчитанное по максимальной скорости истечения. В основном варианте число Маха около 2 и результаты расчетов для несжимаемой и сжимаемой жидкости сильно расходятся. При меньшей начальной скорости поршня число Маха достигает 0,27. Для слабо сжимаемой жидкости число Маха равно 0,14. Совпадение результатов в этих случаях хорошее.

РЕЗЮМЕ

Досліджено течію рідини в гідрогарматі з різними профілями сопла для моделей ідеальної нестисливої й стисливої рідини. На конкретних установках оцінюється вплив стисливості рідини на параметри гідрогармати. Показано, що попередні розрахунки параметрів гідрогармати можна проводити без урахування стисливості рідини. Чисельні розрахунки для стисливої рідини виконані методом Родіонова. Як критерій для оцінки впливу стискальності рідини на параметри гідрогармати використане число Маху, розраховане по максимальній швидкості рідини.

Ключові слова: імпульсний струмінь рідини високої швидкості, імпульсний водомет, гідрогармата, модель стисливої й нестисливої рідини, чисельне моделювання.

SUMMARY

The liquid current in the hydrocannon with different profiles of a nozzle for models of an ideal incompressible and compressible liquid is investigated. On concrete installations influence of compressibility of a liquid on hydrocannon parameters is estimated. It is shown that calculation of the hydrocannon parameters can be spent without taking into account compressibility of a liquid in the preliminary calculation. Numerical calculations for a compressed liquid are executed by the Rodionov method. As criterion for estimation influence of liquid compressibility on hydrocannon parameters the Mach number was taken, with using the maximum liquid velocity.

Keywords: pulse stream of a liquid of high velocity, pulse hydrocannon, hydrocannon, model of compressible and incompressible liquid, numerical modelling.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кавитационный эффект в экспоненциальном струйном насадке / Б. В. Войцеховский, Ю. А. Дудин, Ю. А. Николаев и др. // Динамика сплошной среды. – Новосибирск: ИГД СО АН СССР. – 1971. – Вып. 9. – С. 7-11.
2. Cooley W. C. Development and Testing of a Water Cannon for Tunnelling / W. C. Cooley, W. N. Lucke // Proc. 2nd International Symposium on Jet Cutting Technology. – Cambridge (England). – 1974. – Paper J3.
3. Атанов Г. А. Гидроимпульсные установки для разрушения горных пород / Г. А. Атанов – К.: Вища шк., 1987. – 155 с.
4. Семко А. Н. Импульсные струи жидкости высокого давления / А. Н. Семко. – Донецк: Вебер, 2007. – 149 с.
5. Семко А. Н. О влиянии сжимаемости жидкости на параметры гидропушки / А. Н. Семко // Инженерно-физический журнал. – 2001. – Т. 74, № 1. – С. 1-5.
6. Решетняк В. В. Обобщение метода Родионова для расчета одномерных течений жидкости с разной симметрией / В. В. Решетняк, А. Н. Семко // Геотехническая механика. – 2009. – Вып. 81. – С. 250-261.
7. 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.

Поступила в редакцию 06.05.2011 г.

УДК 541.127:542.943:535.379

**АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ КОРНЕВИЩ БАДАНА,
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ, В РЕАКЦИИ
С 2,2'-ДИФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ**

А. В. Белый, Н. И. Белая, Ю. И. Ващенко

Проведен сравнительный анализ антиоксидантных свойств экстрактов дубильных веществ корневищ бадана толстолистного, полученных разными экстракционными методами. Установлено, что полимерные фенольные соединения более полно извлекаются из растительного сырья горячей мацерацией и электроэкстракцией под действием повышенной температуры и постоянного электрического тока. Для получения из растительного сырья высокомолекулярных дубильных веществ ультразвуковая экстракция малоэффективна. Показано, что при экстрагировании в ультразвуковом поле извлекается наибольшее количество недубильных веществ, в число которых входят простые фенольные соединения – известные антиоксиданты, что позволяет рекомендовать применение ультразвука для получения из растительного сырья мономерных низкомолекулярных фенольных соединений.

Ключевые слова: фенольные соединения, дубильные вещества, ультразвук, электроэкстракция, мацерация, антирадикальная активность, дифенилпикрилгидразил

Введение. Антиоксиданты (АО) в настоящее время являются обязательными компонентами рецептур пищевой и фармацевтической промышленности, применяются для обогащения витаминного состава продуктов и сохранения качества легкоокисляющихся жировых компонентов [1, 2]. Большой интерес в этом плане представляют природные высокомолекулярные полимерные фенольные соединения – дубильные вещества (ДВ), источниками которых являются настойки и экстракты растений. Дубильные препараты способны проявлять не только антиокислительные свойства, сравнимые с эффективностью синтетических антиоксидантов, но и имеют перед ними ряд преимуществ по своей биологической активности [3, 4].

Получение дубильных экстрактов с указанными свойствами, как правило, является продолжительным процессом, поэтому ведется поиск методик, позволяющих быстро, экономически выгодно и экологически безопасно получить из растительного сырья эффективные антиоксиданты. Исследования такого характера направлены на интенсификацию лимитирующей стадии процесса экстракции – внутренней диффузии. Для этого применяют ряд физических активаторов процесса: замораживание, прессование, электрическое поле, высокое давление, ультразвук (УЗ) и др. [5, 6].

Целью данной работы является отработка методики получения дубильного экстракта из корневищ бадана толстолистного методом ультразвуковой экстракции, изучение влияния УЗ на количество экстрагируемых из растения полимерных фенольных соединений, а также определение степени эффективности отработанной экстракционной методики путем сравнения антирадикальной активности экстрактов бадана, полученных разными методами.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования было выбрано дубильное сырье технического назначения – корневища бадана толстолистного, в состав которых, согласно литературным данным [7], входит до 25% дубильных веществ смешанного типа с преобладанием группы гидролизующихся соединений. Экстрагентом служила дистиллированная вода как полярный растворитель с высокой ионизирующей способностью. Размер частиц растительного сырья составлял до 2 мм в диаметре, соотношение сырье – экстрагент 1:10. Экстракцию проводили методом мацерации (одноразовой экстракции) с применением УЗ при комнатной температуре в течение 60 мин. Для проведения исследований был изготовлен ультразвуковой экстрактор [8]. Полученный водный раствор экстракта фильтровали, высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре 308±2 К в течение 3 часов и использовали в сухом виде. Экстракты анализировали по величине сухого остатка ($\omega_{c.o.}$), определенного методом гравиметрии [8]. Фенольный состав извлечений исследовали качественно и количественно по сумме фенольных соединений (СФС), содержанию дубильных (ДВ) и недубильных веществ (НДВ) методом перманганатометрического титрования в реакции с желатином [4]. Антиокислительные свойства полученных водных экстрактов из корневищ бадана толстолистного изучали в реакции со свободным стабильным радикалом 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразилом (ДФПГ) (производства Aldrich-Sigma). Реакция ДФПГ с экстрактами проводилась в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) – вода (1:2) при температуре 293±2 К. Оптимальная концентрация растительных экстрактов составляла $4 \cdot 10^{-4}$ масс.% в пересчете на сухой остаток. Сухие экстракты растворяли в воде и добавляли к раствору ДМСО с концентрацией радикала ДФПГ $5,6 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹. Кинетика этой реакции была изучена методом фотоколориметрии на КФК-3. Для количественной оценки антирадикальной активности (АРА) полученных извлечений использовали величину скорости реакции радикала ДФПГ с экстрактом корневищ бадана толстолистного в начальный момент времени

(ν). Значение V рассчитывали как разность между скоростью реакции ДФПГ с экстрактом в водной среде (ν_o) и скоростью реакции ДФПГ с водой (ν_{H_2O}). Величину скорости для исследуемых реакций определяли графически как тангенс угла наклона прямолинейного участка кинетической кривой.

Анализ результатов эксперимента. Среди факторов, влияющих на процесс экстрагирования веществ из растительного материала в ультразвуковом поле, изучены частота и мощность УЗ-излучателя. Время экстрагирования составляло 60 мин., согласно ранее отработанной методике экстракции фенольных соединений из корневищ эхинацеи пурпурной [8].

При исследовании мощности УЗ-генератора использовали интенсивность УЗ в пределах от 0,1 до 3,0 Вт/см², что является наиболее рациональным для экстракции большинства видов растительного сырья с точки зрения сохранения нативности экстрагируемых биологически активных веществ [9]. Исследования проводились при постоянной частоте УЗ-излучателя равной 20,07 кГц. Исследуемый диапазон УЗ характеристик не допускал возникновения кавитации, приводящей к таким нежелательным явлениям как повышение температуры и рассеивание УЗ-волн внутри системы экстрагент – сырье. Прохождение УЗ через смесь вода – корневища бадана обеспечивает эффективное экстрагирование веществ из-за возникновения УЗ-волн. В результате происходит ускорение пропитки материала и растворение содержимого клетки, увеличение скорости обтекания частиц сырья, в пограничном диффузионном слое экстрагента образуются турбулентные и вихревые потоки. Молекулярная диффузия внутри растительного материала и в диффузионном слое практически сменяется на конвективную, что приводит к интенсификации массообменных процессов.

Полученные извлечения вначале исследовали качественно на предмет наличия полимерных фенольных соединений (табл. 1). Установлено, что в экстрактах действительно присутствуют дубильные вещества (ДВ), причем как конденсированные, так и гидролизуемые.

Таблица 1

Результаты проведения качественных реакций на ДВ в водных экстрактах корневищ бадана толстолистного

№	Реактив	Результаты химической реакции	Идентифицируемые вещества
1	Раствор желатина	Помутнение раствора	ДВ
2	Бромная вода	Осадок	Конденсированные ДВ
3	NaNO ₃ в присутствии 0,1 н HCl	Коричневое окрашивание	Гидролизуемые ДВ

Таблица 2

Зависимость сухого остатка ($\omega_{c.o.}$), суммарного количества фенольных соединений (СФС), дубильных (ДВ), недубильных веществ (НДВ) и антирадикальной активности (ν) водных экстрактов корневищ бадана толстолистного от мощности УЗ – излучателя (при постоянной частоте 20,07 кГц). Концентрация экстракта $4 \cdot 10^{-4}$ масс. %.

Мощности УЗ-излучателя V , Вт/см ²	$\omega_{c.o.}$, масс. %	СФС., масс. %	НДВ., масс. %	ДВ., масс. %	АРА ν , моль $\cdot$ л ⁻¹ $\cdot$ с ⁻¹
0,1	1,18	9,41	7,10	2,31	$6,6 \cdot 10^{-8}$
3	1,43	10,97	7,61	3,36	$8,2 \cdot 10^{-8}$
без УЗ	0,56	3,75	2,41	1,34	$9,1 \cdot 10^{-9}$

Для оценки эффективности УЗ-экстракции дубильных веществ ее результаты сравнивались с холодной мацерацией ($T_{ком.}$) в тех же условиях без применения УЗ. Результаты проведенных экспериментов приведены в табл. 2. Видно, что с ростом мощности УЗ – излучателя (V) общее количество экстрагируемых веществ ($\omega_{c.o.}$), суммарное содержание фенольных соединений (СФС), дубильных веществ (ДВ) и АРА (ν) экстрактов увеличивается, а количество недубильных веществ (НДВ) не изменяется.

Максимальное содержание ДВ в экстракте достигается при использовании мощности УЗ-излучателя равной 3Вт/см². Вероятно, это связано с тем, что подавляющее большинство экстрагируемых не-

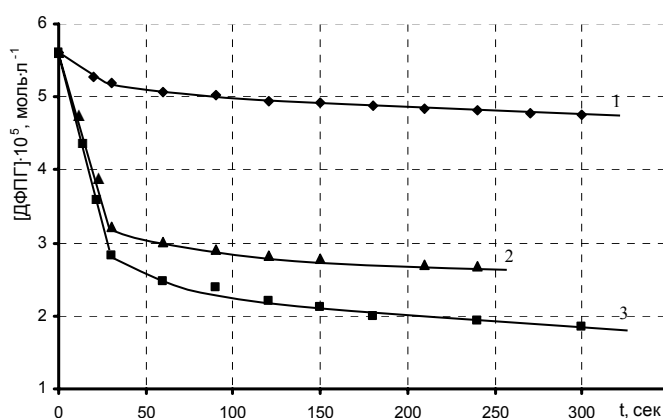


Рис. 1. Кинетические кривые расходования ДФПГ в растворе ДМСО:вода (1:2) (1) в реакции с водным экстрактом корневищ бадана толстолистного ($C=4 \cdot 10^{-4}$ масс. %), полученного методом УЗ-экстракции при частоте колебаний 20,07 кГц и мощности: 2 – 0.1 Вт/см²; 3 – 3 Вт/см². $T=293 \pm 2$ К.

дубильних веществ имеют хорошую растворимость, поэтому для их полного извлечения достаточно УЗ малой интенсивности. В то время как ДВ имеют большую молекулярную массу, поэтому применение УЗ повышенной мощности улучшает их растворимость, степень экстрагирования из сырья, и, соответственно, способствует увеличению АРА экстракта. Исследуя кинетику расходования ДФПГ в растворе ДМСО:вода (1:2) в реакции с водным экстрактом корневищ бадана толстолистного, полученного при частоте колебаний 20,07 кГц и разной мощности, можно видеть (рис. 1), что сначала наблюдается резкое уменьшение концентрации ДФПГ, а затем она существенно не меняется и остается практически постоянной. Это, вероятно, связано с тем, что в экстракте содержится смесь соединений с разной реакционной способностью по отношению к ДФПГ, которые расходуются последовательно: вначале более активные фенольные соединения, имеющие подвижный атом водорода, а затем вещества с меньшей реакционной способностью.

Исследование частоты УЗ-генератора проводили от 20,07 до 45,38 кГц при постоянной выбранной мощности излучателя $V=3\text{Вт/см}^2$. Анализ полученных данных показал (табл. 3), что с ростом частоты УЗ-генератора содержание ДВ и АРА экстрактов увеличивается. Наиболее высокий выход полимерных фенольных соединений и АРА экстракта соответствуют частоте излучения 45,38 кГц.

Таблица 3

Зависимость сухого остатка ($\omega_{с.о.}$), суммарного количества фенольных соединений (СФС), дубильных (ДВ), недубильных веществ (НДВ) и антирадикальной активности (ν) водных экстрактов корневищ бадана толстолистного от частоты УЗ-излучателя (при постоянной мощности 3Вт/см^2).
Концентрация экстракта $4 \cdot 10^{-4}$ масс. %.

Частота УЗ-излучателя ν , кГц	$\omega_{с.о.}$, масс. %	СФС, масс. %	НДВ, масс. %	ДВ, масс. %	АРА ν , моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
20,07	1,42	10,97	8,11	2,86	$8,2 \cdot 10^{-8}$
34,87	1,81	11,74	8,68	3,06	$9,3 \cdot 10^{-8}$
45,38	2,37	12,52	9,36	3,16	$1,8 \cdot 10^{-7}$
без УЗ	0,55	6,75	4,41	2,34	$9,1 \cdot 10^{-9}$

Таким образом, отработанные условия эксперимента, а именно частота УЗ колебаний 45,38 кГц мощность излучателя 3Вт/см^2 при времени озвучивания 60 мин. и размере частиц до 2 мм, позволяют существенно повысить выход ДВ из корневищ бадана толстолистного, чем при обычно холодной мацерации. Кроме того, при УЗ-экстракции не нужно прибегать к нагреванию, как это необходимо при горячей мацерации для более полного извлечения ДВ, что позволяет предотвратить их окисление и сохранить нативные свойства.

Дальнейшая работа была направлена на определение степени эффективности отработанной экстракционной методики получения ДВ в ультразвуковом поле и сравнение антирадикальной активности экстрактов бадана, полученных разными методами.

Для этого результаты ультразвуковой экстракции сравнивались с экстракцией дубильных веществ с применением постоянного электрического поля. Были получены экстракты бадана методом электроэкстракции по методике отработанной ранее [10]. Для проведения исследований был изготовлен электроэкстрактор в виде платинового стакана, представляющего собой анод, внутрь которого в качестве катода был погружен цилиндрический сетчатый платиновый электрод. Катод и анод присоединялись к клеммам для подключения к стабилизированному источнику постоянного тока. Экстракцию ДВ из растительного сырья проводили водой при напряжении $U = 35\text{В}$ и силе тока $I = 350\text{мА}$ в течение 60 мин при $T = 343 \pm 2\text{К}$. Пропускание электрического тока через смесь вода – корневище бадана обеспечивает извлечение веществ из растительного сырья по принципу электродиализа. Перенос экстрагированных веществ в ионизированной форме идет под действием электрического тока через полупроницаемую мембрану, в качестве которой выступает стенка растительной клетки.

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 4. Концентрация экстракта составляет $4 \cdot 10^{-4}$ масс. %. Установлено более эффективное действие на процесс экстракции ДВ из корневищ бадана постоянного электрического поля, чем ультразвука, что подтверждается соответствующими высокими значениями АРА и большим содержанием дубильных веществ у извлечений, полученных электроэкстракцией. Это можно объяснить тем, что ДВ хорошо растворимы в воде и частично диссоциируют на ионы, поэтому под влиянием тока ионы экстрагированных веществ типа электролитов ускоряют свое движение в середине растительных клеток. В результате происходит резкое увеличение внутренней молекулярной диффузии, лимитирующей скорость процесса экстракции в целом; возрастает выход веществ в ионизированной форме из растительного материала на его поверхность. В то время как действие ультразвука улучшает растворимость и обеспечивает лучший выход всех экстрагируемых веществ.

Таблиця 4

Значения АРА (ν) и результаты количественного определения сухого остатка ($\omega_{с.о.}$), суммарного содержания фенолов (СФС), дубильных (ДВ) и недубильных веществ (НДВ) водных экстрактов корневищ бадана, полученных методом электроэкстракции при разных температурах.

Температура экстракции T , К	АРА ν , моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	$\omega_{с.о.}$, масс.%	СФС, масс.%	НДВ, масс.%	ДВ, масс.%
$T_{ком.}$	$3,21 \cdot 10^{-6}$	2,16	19,13	9,62	9,51
333	$9,1 \cdot 10^{-6}$	2,61	17,55	7,36	10,19
УЗ-экстракция при $T_{ком.}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	2,37	12,52	9,36	3,16

Поскольку отработанная методика электроэкстракции ДВ подразумевает повышенную температуру, то, по-видимому, более высокая эффективность экстракции в постоянном электрическом поле по сравнению с действием ультразвука может объясняться и влиянием повышенной температуры. Для выяснения данного вопроса экстракцию в электрическом поле проводили, как и УЗ-экстракцию, при комнатной температуре. Показано (табл. 4), что несмотря на одинаковые температурные условия проведения эксперимента, действие электрического поля на извлечение ДВ более выражено, чем при ультразвуке. При этом видно (рис. 2), что и активность экстракта, полученного методом ультразвуковой экстракции, в реакции с радикалом ДФПГ намного меньше, чем у извлечений, полученных электроэкстракцией.

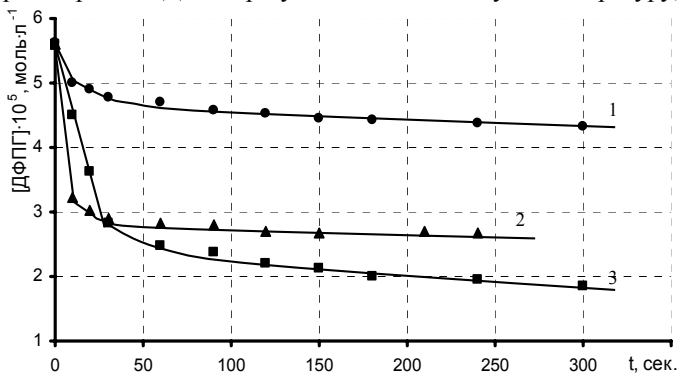


Рис. 2. Кинетические кривые расходования ДФПГ в реакции с водным экстрактом корневищ бадана ($C = 4 \cdot 10^{-4}$ масс. %), полученного методом электроэкстракции при разных температурах: 3 – 333 К, 2 – $T_{ком.}$, 1 – ультразвуковая экстракция.

Растворитель ДМСО – вода (1:2). $T = 293 \pm 2$ К.

Обращает на себя внимание и тот факт, что снижение температуры приводит к уменьшению выхода ДВ при электроэкстракции. Следовательно, повышенную температуру можно рассматривать, наравне с действием ультразвукового и электрического поля, как еще один физический фактор интенсификации процесса экстракции дубильных веществ из растительного сырья. В подтверждение этому была проведена экстракция полимерных фенольных соединений из корневищ бадана толстолистного двумя классическими методами – одноразовой и многократной горячей мацерацией при температуре кипения растворителя. Установлено (табл. 5), что извлечения, полученные различными методами горячей мацерации, показали лучшие результаты по сравнению с ультразвуком по всем исследуемым параметрам, что вполне закономерно, поскольку повышение температуры способствует растворению и лучшей диффузии высокомолекулярных фенольных соединений из клеток растительного сырья.

Таблиця 5

Значения АРА (ν) и результаты количественного определения сухого остатка ($W_{с.о.}$), суммарного содержания фенолов (СФС), дубильных (ДВ) и недубильных веществ (НДВ) водных экстрактов корневищ бадана, полученных разными методами. Концентрация экстракта $4 \cdot 10^{-4}$ масс. %.

Метод экстракции	АРА ν , моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	$\omega_{с.о.}$, масс.%	СФС, масс.%	НДВ, масс.%	ДВ, масс.%
Электроэкстракция при $T=343$ К	$9,1 \cdot 10^{-6}$	2,63	17,55	7,36	10,19
Однократная мацерация, $T=373$ К, $t=5$ ч	$4,1 \cdot 10^{-6}$	2,78	11,94	2,68	9,26
3-х кратная мацерация $T=373$ К, $t=30$ мин	$2,8 \cdot 10^{-6}$	4,67	7,82	4,19	3,63
УЗ-экстракция при $T_{ком.}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	2,37	12,52	9,36	3,16

Таким образом, полимерные фенольные соединения более эффективно извлекаются из растительного сырья методами горячей мацерации и электроэкстракции при действии повышенной температуры и постоянного электрического поля. Для получения из растительного сырья высокомолекулярных дубильных веществ ультразвуковая экстракция малоэффективна. Однако, сравнивая содержание ДВ и АРА экстрактов из корневищ бадана, полученных разными методами, можно отметить (табл. 5) тот факт, что в процессе УЗ-экстракции при комнатной температуре извлекается наибольшее количество недубильных веществ, в число которых входят простые фенольные соединения – известные антиоксиданты. Это дает возможность рекомендовать метод ультразвуковой экстракции для получения из растительного

сырья мономерных низкомолекулярных фенолов, экстрагирование которых не должно подразумевать высоких температур вследствие их склонности к термодеструкции [8].

Выводы. Оработана методика получения полимерных фенольных соединений из дубильного сырья – корневищ бадана толстолистного методом ультразвуковой экстракции. Установлено, что частота УЗ-колебания 45,38 кГц и мощность излучателя 3 Вт/см² при времени озвучивания 60 мин. и размере частиц до 2 мм позволяет существенно повысить выход ДВ из корневищ бадана толстолистного, чем при обычно холодной мацерации.

Проведен сравнительный анализ эффективности извлечения дубильных веществ из корневищ бадана толстолистного разными экстракционными методами.

Полимерные фенольные соединения более эффективно извлекаются из растительного сырья методами горячей мацерации и электроэкстракции при действии повышенной температуры и постоянного электрического поля. Для получения из растительного сырья высокомолекулярных дубильных веществ ультразвуковая экстракция малоэффективна.

Показано, что при экстрагировании в ультразвуковом поле извлекается наибольшее количество недубильных веществ, в число которых входят простые фенольные соединения – известные антиоксиданты, что позволяет рекомендовать применение ультразвука для получения из растительного сырья мономерных низкомолекулярных фенольных соединений.

РЕЗЮМЕ

Проведено порівняльний аналіз антиоксидантних властивостей екстрактів дубильних речовин корневищ бадану товстолистного, отриманих різними екстракційними методами. Встановлено, що полімерні фенольні сполуки більш повно вилучаються з рослинної сировини гарячою мацерацією і електроекстракцією під дією підвищеної температури і постійного електричного струму. Для одержання з рослинної сировини високомолекулярних дубильних речовин ультразвукова екстракція малоєфективна. Показано, що під час екстрагування в ультразвуковому полі витягується найбільша кількість недубильних речовин, до числа яких входять прості фенольні сполуки – відомі антиоксиданти, що дозволяє рекомендувати застосування ультразвуку для отримання з рослинної сировини мономерних низкомолекулярних фенольних сполук.

Ключові слова: фенольні сполуки, дубильні речовини, ультразвук, електроекстракція, мацерація, антирадикальна активність, дифенілпікрилгідразил.

SUMMARY

A comparative analysis of the antioxidant properties of tannins extracts obtained from *Bergenia Crassifolia* rhizomes by different extraction methods. Established that polymeric phenolics more fully extracted from plant material with hot maceration and electroextraction under heating and constant electric current. To obtain the herbal high-molecular tannins ultrasonic extraction is ineffective. It is shown that the extraction in an ultrasonic field extract most of non-tannin substances, which include simple phenolic compounds – well-known antioxidants. Due to this can recommend the using of ultrasound to produce herbal monomeric low molecular weight phenolic compounds.

Keywords: phenolic compounds, tannins, ultrasound, electroextraction, maceration, antiradical activity, diphenylpicrylhydrazyl.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Red Wine Phenolic Complexes and Their in Vitro Antioxidant Activity / Baoshan Sun, Isabel Spranger, Jingyu Yang et al. // J. Agric. Food Chem. – 2009. – Vol. 57, No 18. – P. 8623-8627.
2. Shiow Y. Wang. Effect of Plant Growth Temperature on Antioxidant Capacity in Strawberry / Wang Shiow Y., Wei Zheng // J. Agric. Food Chem. – 2001. – Vol. 49, No 10. – P. 4977-4982.
3. Барабой В. А. Растительные фенолы и здоровье человека / В. А. Барабой. – М.: Наука, 1984. – 160 с.
4. Запрометов М. Н. Основы биохимии фенольных соединений / М. Н. Запрометов. – М.: Высшая школа, 1974. – 213 с.
5. Николаевский А. Н. Влияние ультразвука при экстракции антиоксидантов из листьев толкнянки / А. Н. Николаевский, Т. А. Филиппенко, Н. Ю. Грибова // Химико-фарм. Журн. – 2008. – Т. 42, № 10 – С. 105-107.
6. Рязанова Т. В. Интенсификация процесса экстракции коры лиственницы сибирской в дезинтеграторе / Т. В. Рязанова, Н. А. Чупрова // Химия растительного сырья. – 2000. – № 1. – С. 95-100.
7. Лавренов В. К. Полная энциклопедия лекарственных растений / В. К. Лавренов, Г. В. Лавренова. – 1999. – Т. 2, № 3 – с.45-50.
8. Белый А. В. Влияние ультразвука на процесс экстракции фенольных соединений из корневищ эхинацеи пурпурной / А. В. Белый, Н. И. Беляя, К. А. Литвяк // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. – 2010. – Вип. 2. – С.178-182.
9. Кондратова Т. С. Технология лекарственных средств / Т. С. Кондратова, Л. А. Иванова, Ю. И. Зеликсон. – Т. 2. – М.: Медицина, 1991. – 500 с.
10. Экстрагирование антиоксидантов из листьев толокнянки (*Arctostaphylos Adans*) в электрическом поле / Н. И. Беляя, Т. А. Филиппенко, А. В. Белый и др. // Хим-фарм. журн. – 2006. – Т. 40, № 9. – С. 42-44.

Поступила в редакцию 18.05.2011 г.

УДК 547.567.5

РЕАКЦИЯ N-ФЕНИЛАМИНОКАРБОНИЛ-1,4-БЕНЗОХИНОНМОНОИМИНОВ С 4-МЕТИЛФЕНИЛСУЛЬФИНАТОМ И АЗИДОМ НАТРИЯ

М. В. Боровая, А. П. Авдеенко *

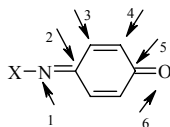
*Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

Реакция N-фениламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов, не имеющих заместителей в положениях 2 и/или 6 хиноидного ядра, реагируют с 4-метилфенилсульфинатом натрия и азидом натрия исключительно по схеме 1,4-присоединения с образованием 2(6)-(4-метилфенил)сульфонил-4-(фениламинокарбонил)аминофенолов и 2(6)-азидо-4-(фениламинокарбонил)аминофенолов.

Ключевые слова: 1,4-бензохинонмоноимины, азид натрия, арилсульфинат натрия, 1,4-присоединение.

Введение. Ранее синтезированы новые N-замещенные производные *п*-хинонмоноиминов – N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноимины [1]. Исследовано их взаимодействие со спиртами – N-ариламинокарбонил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимины не только присоединяют спирты по схеме 1,2-присоединения, но и способны образовывать циклические продукты на основе хинолидных структур – 1Н-бензимидазол-2,6-дионы [2], что обусловлено наличием группы NH. Реакционная способность N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов по отношению к другим реагентам не исследовалась.

Для N-замещенных 1,4-бензохинонмоноиминов характерны реакции с различными нуклеофилами: галогеноводородами, арилсульфинатами натрия, азидом натрия, роданистым калием. Для определения ориентации присоединения нуклеофилов к хинонимину используется следующая нумерация атомов в молекуле хинонимина [3]



При обозначении схемы присоединения первая цифра указывает на атом, присоединяющий протон (или другой электрофил), вторая – на атом, присоединяющий анион кислоты (или другой нуклеофил).

Ранее подробно исследовано взаимодействие различных N-замещенных 1,4-бензохинониминов с арилсульфинатами натрия [4 – 6] и азидом натрия [7 – 9].

Значительное влияние на направление реакции с арилсульфинатами натрия оказывают акцепторные свойства заместителя у атома азота – получены продукты 1,6-, 6,1-, 6,3- и 1,4-присоединения. Для N-арилсульфонил-1,4-бензохинонмоноиминов, имеющих хотя бы одно свободное *орто*-положение по отношению к карбонильному атому углерода, наиболее благоприятными для вхождения арилсульфинат-иона являются положения 2 и 6 хиноидного ядра [4,6]. Для N-ароил-1,4-бензохинонмоноиминов, определяющим является положение заместителей в хиноидном ядре – получены продукты 1,6-, 6,1- и 1,4-присоединения [4–6], причем N-ароил-3,5-диметил-1,4-бензохинонмоноимины реагируют с арилсульфинатами натрия в основном по схеме 6,1-присоединения [5].

N-Арилсульфонил-, N-ароил-, N-[N-арилсульфонилфенил(метил)]иминоил-1,4-бензохинонмоноимины, имеющие хотя бы одно свободное *орто*-положение по отношению к карбонильному атому углерода, с азидом натрия реагируют строго региоспецифично по схеме 1,4-присоединения [7–9].

Целью настоящей работы является выявление особенностей взаимодействия N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфинатами натрия и азидом натрия.

Основной раздел. Реакцию N-фениламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов (Iа–ж) с 4-метилфенилсульфинатом натрия (II) проводили в уксусной кислоте с соотношением реагентов 1:2 при комнатной температуре. С целью выделения всех возможных продуктов реакции анализ реакционных смесей проводили после полного осаждения водой. Часть полученной смеси соединений в каждом опыте перекристаллизовывали и исследовали методом ЯМР ^1H полную смесь, вещества, полученные после перекристаллизации и вещества, выделенные из фильтрата. Результаты взаимодействия N-фениламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов (Iа–ж) с 4-метилфенилсульфинатом натрия (II) представлены на рис. 1 – согласно данным спектров ЯМР ^1H (табл. 1) образуются только продукты 1,4-присоединения – 2(6)-(4-метилфенил)сульфонил-4-(фениламинокарбонил)аминофенолы (IIIа–ж). На рис. 1 введены следующие обозначения: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ (а), $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$ (б), $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $R^3 = R^4 = \text{H}$ (в), $R^1 = R^3 = \text{Me}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$ (г), $R^1 = i\text{-Pr}$, $R^3 = \text{Me}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$ (д), $R^1 = \text{Me}$, $R^3 = i\text{-Pr}$, $R^2 = R^4 = \text{H}$ (е), $R^1 = R^4 = \text{H}$, $R^2 = R^3 = \text{Me}$ (ж).

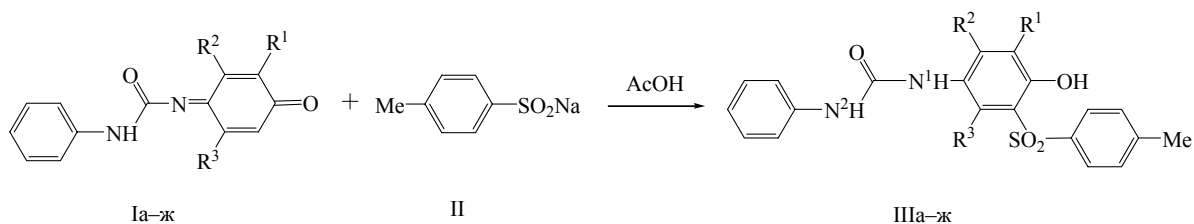


Рис. 1

Таблиця 1

Спектры ЯМР 1H соединений (IIIa–ж)

Номер соединения	Химические сдвиги, δ , м.д.		
	протонов аминифенольного ядра	протонов групп NH, OH	протонов группы $ArSO_2$
IIIa	6,83 д (1H, H^5 , J 9 Гц), 7,44–7,47 д.д (1H, H^4 , $J_{3,4}$ 2,7 Гц, $J_{4,5}$ 8,7 Гц), 8,10 д (1H, H^3 , J 2,7 Гц)	8,61 с (1H, N^1H), 8,71 с (1H, N^2H), 10,33 с (1H, OH)	2,38 с (3H, Me), 7,39–7,78 д.д (4H, J 8,1 Гц)
IIIб	2,12 с (3H, Me^2), 7,38 д (1H, H^3), 7,99 д (1H, H^5 , $J_{3,5}$ 2,4 Гц)	8,88 с (1H, N^1H), 8,93 с (1H, N^2H), 9,51 уш.с (1H, OH)	2,38 с (3H, Me), 7,39–7,80 д.д (4H, J 8,1 Гц)
IIIв	2,08 с (3H, Me^2), 2,15 с (3H, Me^3), 7,97 с (1H, H^5)	8,14 с (1H, N^1H), 8,99 с (1H, N^2H), 9,37 уш.с (1H, OH)	2,37 с (3H, Me), 7,38–7,80 д.д (4H, J 8,4 Гц)
IIIг	2,18 с (3H, Me^2), 2,22 с (3H, Me^5), 7,53 с (1H, H^5)	7,87 с (1H, N^1H), 8,79 с (1H, N^2H), 10,36 с (1H, OH)	2,38 с (3H, Me), 7,39–7,80 д.д (4H, J 8,1 Гц)
IIIд	1,19 д (6H, i -Pr, J 7,2 Гц), 2,20 с (3H, Me^3), 3,24–3,33 м (1H, i -Pr), 7,61 с (1H, H^6)	7,94 с (1H, N^1H), 8,84 с (1H, N^2H), 10,42 с (1H, OH)	2,37 с (3H, Me), 7,38–7,80 д.д (4H, J 8,4 Гц)
IIIе	0,93 д (6H, i -Pr, J 7,2 Гц), 2,19 с (Me^2), 3,60–3,70 м (1H, i -Pr), 7,36 с (1H, H^3)	7,36 с (1H, N^1H), 8,92 с (1H, N^2H), 10,73 с (1H, OH)	2,40 с (3H, Me), 7,48–7,75 д.д (4H, J 8,4 Гц)
IIIж	2,13 с (3H, Me^5), 2,44 с (3H, Me^3), 6,64 с (1H, H^6)	7,22 с (1H, N^1H), 7,92 с (1H, N^2H), 9,16 с (1H, OH)	2,38 с (3H, Me), 7,38–7,76 д.д (4H, J 8,4 Гц)
IVa	6,68 д (1H, H^6), 7,03 уш.с (1H, H^3), 7,22 д.д (1H, H^5), $J_{3,5}$ 1,8 Гц, $J_{5,6}$ 8,7 Гц	8,33 с (1H, N^1H), 8,53 с (1H, N^2H), 9,08 с (1H, OH)	
IVб	2,14 с (3H, Me^2), 6,87 д (1H, H^3), 7,19 д (1H, H^5), $J_{3,5}$ 1,8 Гц	8,49 с (1H, N^1H), 8,60 с (1H, N^2H), 8,66 уш.с (1H, OH)	
IVв	2,09 с (3H, Me^2), 2,12 с (3H, Me^3), 7,23 с (1H, H^5)	7,96 с (1H, N^1H), 8,93 с (1H, N^2H), 9,35 уш.с (1H, OH)	
IVг	2,06 с (3H, Me^2), 2,15 с (3H, Me^5), 7,16 с (1H, H^3)	7,77 с (1H, N^1H), 8,77 с (1H, N^2H), 9,01 уш.с (1H, OH)	
IVд	1,13 д (6H, i -Pr), 2,07 с (Me^3), 3,19–3,28 м (1H, i -Pr), 7,22 с (1H, H^5)	7,82 с (1H, N^1H), 8,79 с (1H, N^2H), 8,91 уш.с (1H, OH)	
IVе	1,25 д (6H, i -Pr), 2,06 с (Me^2), 3,19–3,28 м (1H, i -Pr), 7,24 с (1H, H^3)	7,64 с (1H, N^1H), 8,70 с (1H, N^2H), 9,67 уш.с (1H, OH)	
IVж	2,04 с (3H, Me^5), 2,09 с (3H, Me^3), 6,61 с (1H, H^6)	7,53 с (1H, N^1H), 8,70 уш.с (1H, N^2H), 10,12 уш.с (1H, OH)	

В спектрах ЯМР 1H соединений (IIIа–ж) присутствуют сигналы протонов группы OH в области δ 8,94–10,79 м.д., группы N^1H – в интервале δ 7,22–8,69 м.д., группы N^2H – в интервале δ 7,74–9,22 м.д., мультиплет фенила проявляется в области δ 6,88–7,49 м.д. Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений (IIIа–ж) приведены в табл. 2.

Таблица 2
Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа соединений (IIIа–ж)

Номер соединения	Выход, %	Тпл, °С	Найдено, % N	Брутто-формула	Вычислено, % N
IIIа	95	197-198	7,28; 7,45	$C_{20}H_{18}N_2O_4S$	7,33
IIIб	70	211-212	6,98; 7,15	$C_{21}H_{20}N_2O_4S$	7,07
IIIв	80	213-236	6,77; 6,95	$C_{22}H_{22}N_2O_4S$	6,82
IIIг	85	228-229	6,71; 6,92	$C_{20}H_{18}N_2O_4S$	6,82
IIIд	58	241-243	5,95; 6,10	$C_{24}H_{26}N_2O_5S$	6,16
IIIе	62	226-228	6,05; 6,27	$C_{24}H_{26}N_2O_5S$	6,16
IIIж	94	247-248	6,77; 6,80	$C_{22}H_{22}N_2O_4S$	6,82
IVа	67	110-112	25,03; 26,11	$C_{13}H_{11}N_5O_2$	26,01
IVб	90	134-135	24,59; 24,67	$C_{14}H_{13}N_5O_2$	24,72
IVв	76	142-144	23,45; 23,59	$C_{15}H_{15}N_5O_2$	23,56
IVж	86	136-137	23,64; 23,87	$C_{15}H_{15}N_5O_2$	23,56

Реакцию N-фениламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов (Iа–ж) с азидом натрия проводили в уксусной кислоте с соотношением реагентов 1:2. Согласно данным ЯМР 1H , ИК спектроскопии и элементного анализа в результате образуются продукты 1,4-присоединения 2-азидо-4-(фениламинокарбонил)аминофенолы (IVа–ж) (рис. 2).

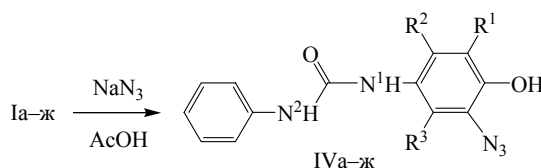


Рис. 2

Следует отметить, что почти во всех случаях среди продуктов реакции присутствовали восстановленные формы исходных хинонмоноиминов. В большинстве случаев 2-азидо-4-(фениламинокарбонил)аминофенолы (IVа–в, ж) были выделены в индивидуальном виде, но в случае 2,5-диалкилзамещенных хинонмоноиминов (Iг–е) разделить образующиеся смеси продуктов не удалось. Строение 2,5-диалкилпроизводных (IVг–е) установлено на основании данных ЯМР 1H и ИК спектроскопии. В спектрах ЯМР 1H соединения (IVб) присутствуют два дублета атомов H^3 и H^5 (δ , 6,85–7,19 м.д.), соединений (IVв–ж) – синглет атома водорода аминофенольного ядра (δ , 6,61–7,24 м.д.), а мультиплет фенила соединений (IVа–ж) проявляется в области δ 6,88–7,51 м.д. В ИК спектрах присутствует полоса поглощения в области 2110–2180 cm^{-1} , характерная для азидогруппы.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР 1H измерены на приборе Varian VXR-300 с рабочей частотой 300 МГц относительно ТМС в $DMSO-d_6$ для соединений (IIIа–ж, IVа–ж).

N-Фениламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноимины (Iа–ж) синтезированы по методике, представленной в работе [1]. Характеристики синтезированных соединений (Iа–ж) соответствуют литературным данным [1]. 4-Метилфенилсульфинат натрия (II) получен по методике [10].

Общая методика реакции N-фениламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов (Iа–ж) с 4-метилфенилсульфинатом натрия (II). К суспензии 2 ммоль хинонимина в 5–8 мл ледяной уксусной кислоты за один прием добавляли 4 ммоль 4-метилфенилсульфинатом натрия (II). После обесцвечивания в раствор добавляли воду до полного осаждения. Бесцветный осадок отфильтровывали и промывали холодной, а затем теплой водой. Часть осадка перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Фильтрат, полученный при перекристаллизации, осаждали водой и отфильтровывали.

Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа индивидуально выделенных соединений приведены в табл. 2, спектральные характеристики – в табл. 1.

Общая методика реакции N-фениламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов (Ia–ж) с азидом натрия. К раствору 0,005 моль хинонимина в 10 мл уксусной кислоты вносили 0,010 моль азид натрия. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили, перекристаллизовывали из этилацетата. Выходы, температуры плавления и данные элементного анализа полученных 2-азидо-N-фениламинокарбонил-4-аминофенолы (IVa–ж) приведены в табл. 2, данные спектров ЯМР 1H – в табл. 1.

Выводы. На основании результатов представленного эксперимента можно сделать вывод, что для N-ариламинокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов, у которых в хиноидном ядре свободно хотя бы одно *орто*-положение по отношению к карбонильному атому углерода, реакция с азидом натрия и арилсульфинатами натрия протекает строго региоспецифично по схеме 1,4-присоединения. Это обусловлено тем, что по сравнению с N-арил-1,4-бензохинонмоноиминами для данных соединений более предпочтительным является процесс нуклеофильного присоединения, что обусловлено снижением акцепторных свойств группы $ArNHCO$ – по сравнению с группой $ArCO$ – за счет снижения донорно-акцепторного взаимодействия между НЭП хиноидного атома азота и π -разрыхляющей связью $C=O$ ($n_{sp}2N^1 \rightarrow \pi * C=O$) и появлением сильного донорно-акцепторного взаимодействия между НЭП второго атома азота и π -разрыхляющей связью $C=O$ ($n_pN^2 \rightarrow \pi * C=O$).

РЕЗЮМЕ

Реакція N-феніламінокарбоніл-1,4-бензохінонмоноімінів, які не мають замісників в положеннях 2 і/або 6 хиноїдного ядра, з 4-метилфенілсульфінатом натрію і азидом натрію перебігає виключно за схемою 1,4-приєднання з утворенням 2(6)-(4-метилфеніл)сульфоніл-4-(феніламінокарбоніл)амінофенолів і 2(6)-азидо-4-(феніламінокарбоніл)амінофенолів.

Ключові слова: 1,4-бензохінонмоноіміни, азид натрію, арилсульфінат натрію, 1,4-приєднання.

SUMMARY

The reaction of 4-arylaminocarbonyl-1,4-benzoquinoneimines without substituent in position 2 and/or 6 of quinoid ring with sodium 4-methylphenylsulfinate and sodium azide goes as regiospecific 1,4-addition with formation of 2(6)-(4-methylphenyl)sulfonyl-4-(phenylaminocarbonyl)aminophenols and 2(6)-azido-4-(phenylaminocarbonyl)aminophenols.

Keywords: 1,4-benzoquinoneimines, sodium azide, sodium arylsulfinate, 1,4-addition.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Синтез и структура N-арил(алкил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, А. Г. Сергеева и др. // Журн. органич. химии. – 2008. – Т. 44, вып. 12. – С. 1791-1798.
2. Взаимодействие N-алкил(арил)аминокарбонил-1,4-бензохинонмоноиминов со спиртами / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, А. Г. Сергеева и др. // Журн. органич. химии. – 2009. – Т. 45, вып. 5. – С. 692-698.
3. Бурмистров К. С. Синтез и реакционная способность хинониминов и их аналогов Дис... д-ра хим. наук: 02.00.03 / ДХТИ. – Днепропетровск, 1990. – 444 с.
4. Взаимодействие N-замещенных 2,5-диалкил-1,4-бензохинонмоноиминов с арилсульфиновыми кислотами / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, Д. А. Романьков и др. // Журн. органич. химии. – 2008. – Т. 44, вып. 3. – С. 395-405.
5. Взаимодействие N-замещенных 2,6(3,5)-диалкил-1,4-бензохинониминов с арилсульфиновыми кислотами / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, Д. А. Романьков и др. // Журн. органич. химии. – 2009. – Т. 45, вып. 1. – С. 55-74.
6. Взаимодействие некоторых N-замещенных 1,4-бензохинониминов с арилсульфинатами натрия / А. П. Авдеенко, С. А. Коновалова, Д. А. Романьков, И. Л. Марченко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 1. – С. 14-23.
7. Adams R. The synthesis and reactions of quinine mono and diimides / R. Adams, W. Reifshneider // Bull. Chem. Soc. France. – 1958. – № 1 – P. 23-64.
8. Менафова Ю. В. N-арилсульфонил-*n*-хинонмоно- и диимины со стерически затрудненным атомом азота: Автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.03 / ГВУЗ УДХТУ. – Днепропетровск, 1999. – 17 с.
9. Авдеенко А. П. Реакция N-ацил- и N-[N-арилсульфонил(метил)имидаил]-1,4-бензохинонмоноиминов с азотистой водородной кислотой / А.П. Авдеенко, И.Л. Марченко // Журн. орган. химии. – 2006. – Т. 42, вып. 6. – С. 894-899.
10. Синтезы органических препаратов / Под ред. Б. А. Казанского. – Т.1. – М: Гос. изд-во иностр. лит-ры, 1949. – 604 с.

Поступила в редакцию 13.04.2011 г.

УДК 547.833.7

СИНТЕТИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН 5-(1,3-ДИОКСО-2,3-ДИГИДРО-1H-БЕНЗО[de]ИЗОХИНОЛИН-2-ИЛ) КАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. А. Кривовяз, В. Г. Лендел

Ужгородский национальный университет, г. Ужгород

Предложен простой метод синтеза амидных производных 5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)капроновой кислоты и замещенных 1,3,4-оксадиазола.

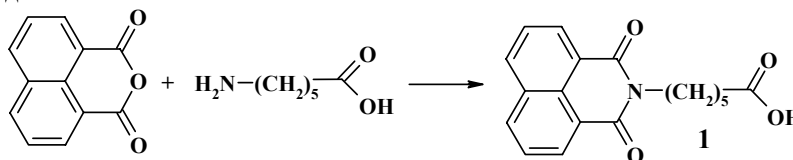
Ключевые слова: хлорангидрид 5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)капроновой кислоты, производные 1,3,4-оксадиазола.

Введение. Известно, что 4-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил) масляная кислота, более известная как «Изодибут», широко применяется как эффективный препарат для профилактики осложнений диабета, в которых она выступает ингибитором биологических процессов [1]. Кроме того, органические соединения, содержащие в своем составе амидный фрагмент, способны проявлять угнетающее действие на ряд микроорганизмов [2] и поэтому, его присутствие в новосинтезированной органической молекуле позволяет делать смелые прогнозы о том, что в целом это соединение будет биологически активным. Наши предыдущие синтезы как раз были направлены на синтез таких амидных производных для пополнения комбинаторной библиотеки биологического скрининга [1].

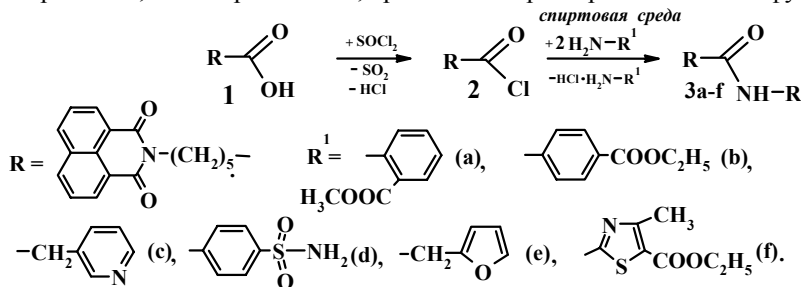
Данная работа посвящена синтезу новых производных 5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)капроновой кислоты, а также синтез замещенного 1,3,4-оксадиазола на ее основе. Запланировано проведение компьютерного расчета биологической активности PASS и соответствия критериям Липински полученных продуктов.

Решение задачи и анализ результатов. Исходная 5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)капроновая кислота будет получена из нафталевого ангидрида и ε-аминокапроновой кислоты. Дальнейшие химические превращения планируются проводить с ее хлорангидридом, как более реакционным соединением. Действуя ароматическими аминами или гидразин-гидратом на эфир, образованный из хлорангидрида и этанола, синтезируем амидные производные или гидразид замещенной аминокaproновой кислоты. Этот гидразид послужит исходным соединением для получения производных 1,3,4-оксадиазола, который дальше подвергнем алкилированию.

Используя усовершенствованную известную методику [3] проведен синтез исходного соединения **1** из ангидрида нафталевой кислоты и ε-аминокапроновой кислоты. Его строение подтверждено элементным анализом на азот и данными ЯМР ¹H спектра, в котором обнаружены все характерные сигналы протонов данного соединения.



Классической реакцией между исходной кислотой **1** и тионилхлоридом получен хлорангидрид **2**. Ввиду низкой его устойчивости, он был сразу использован в дальнейших превращениях. Конечные амидные продукты **3a-f** были индивидуально выделены и идентифицированы элементным анализом на азот и ЯМР ¹H спектром. Так, в спектре ЯМР ¹H, кроме всех характерных сигналом функциональных

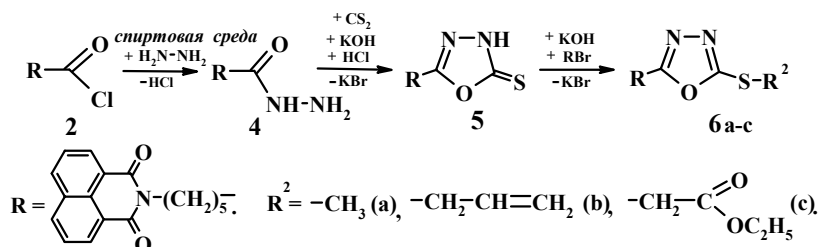


групп, наблюдается четкий сигнал амидного протона в виде синглета в области 10,19 – 12,40 м.д.

Действуя на хлорангидрид **2** избыточным количеством этанола, получали эфир, который с гидразин-гидратом образует гидразид **4**, и его строение подтверждено ЯМР ¹H спектром. Широкие синглеты при 4,09 и 8,92 м.д. свидетельствуют о присутствии в составе молекулы -NH-NH₂ фрагмента.

Используя известную методику получения 1,3,4-оксадиазола, действуя на гидразид карбоновой кислоты сероуглеродом в щелочной среде, с последующим осаждением основания при действии уксусной кислоты, нам удалось получить тион производного 1,3,4-оксадиазола **5** [4]. Этот продукт представляет собой порошок белого цвета, строение которого установлено ЯМР ^1H спектром, где в слабом поле при 14,27 м.д. наблюдается широкий синглет **NH** группы оксадиазольного кольца.

При действии на тион **5** гидроксидом калия получена соответствующая калиевая соль, которую индивидуально не выделяли, а сразу использовали в реакции алкилирования. После 40 минутного нагревания из реакционной смеси были выделены продукты такого алкилирования **6a-c**.



Так, в продукте **6a** наблюдается четкий синглет при 2,67 м.д., что подтверждает присутствие **CH₃**-группы в конечной продукте. А аллильный фрагмент в соединении **6b** проявляется дублетом при 3,84 м.д. (**SCH₂**), двумя дублетами при 5,09 и 5,27 м.д. (**=CH₂**) и мультиплетом при 5,95 м.д. (**=CH-**). Получение продукта **6b** позволяет, в будущем, расширить границы наших исследований, поскольку появляется возможность изучать действие электрофилов (**Br₂**, **I₂**, **SeBr₄**, **PhSeBr₃**) на кратную связь аллильного фрагмента. Все полученные во время работы продукты **3a-f**, **4**, **5**, **6a-c** были подвергнуты компьютерному прогнозированию биологической активности программой PASS. Целью такого компьютерного расчета должен был быть прогноз проявления тех видов активностей, вероятность которых максимальна и выявления среди них соединений-лидеров. Используя [4] было установлено, что продукты **3a**, **3b**, **3d**, **3e**, **3f**, **4**, **6a**, **6c** будут перспективными для биологических исследований на те виды активностей, что представлены в табл. 1. В этой таблице отображена только вероятность проявления (**P_a**) продуктами биологического действия. Вероятность отсутствия активности для этих продуктов невысока и в большинстве случаев не превышает значения 0,05.

Таблица 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3a		0,677	0,705	0,637	0,626					
3b		0,667		0,678	0,636					
3d	0,667	0,724				0,807		0,724		0,653
3e		0,682			0,638		0,728			
3f				0,766						
4	0,696	0,654	0,713	0,665	0,723			0,674		0,844
6a					0,625				0,884	
6c				0,632	0,677				0,660	

1 – соединение, 2 – антиэпилептическая, 3 – противоопухолевая (рак желудка), 4 – антагонист С лейкотриенов, 5 – ингибитор пептидазы, 6 – ингибитор протеазы АТФ, 7 – ингибитор Cl-транспортиазы, 8 – ингибитор фосфатазы, 9 – агонист электролитной адсорбции, 10 – периферическая вазодилатация, 11 – нейротоксическая.

Дальнейшие расчеты проводились с целью установления соответствия критериям Липински [5]. Эти критерии используют для оценки сродства новых соединений к уже известным препаратам, то есть учитывается их лекарст्वоподобность (drug – likeness) (табл. 2).

Таблица 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3a	4,72	94,48	33	444,49	7	1	9	399,28
3b	4,96	94,48	34	458,51	7	1	10	416,08
3d	3,11	128,34	33	465,53	8	3	8	397,47
3e	3,37	81,31	29	390,44	6	1	8	353,12
3f	4,14	107,37	34	479,56	8	1	10	419,20
4	1,27	94,20	24	325,37	6	3	6	294,628
6a	3,13	78,00	27	381,46	6	0	7	331,31
6c	3,00	104,31	31	439,49	8	0	10	376,08

1 – соединение, 2 – Log P, 3 – молекулярная полярная поверхность ($\text{\AA}^2$), 4 – количество не водородных атомов, 5 – молекулярная масса, 6 – количество акцепторов водородных связей (атомы O и N), 7 – количество доноров водородной связи (группы NH), 8 – количество вращающихся связей, 9 – молекулярный объем ($\text{\AA}^3$).

Полученные результаты, для указанных соединений, не противоречат критериям Липински.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР ^1H получены на приборе "Varian VXR-300" (300 МГц) в ДМСО - d_6 с внутренним стандартом ТМС. Индивидуальность всех полученных соединений подтверждалась методом ТСХ. Тионилхлорид и метил йодид в синтезах были использованы покупные, фирмы «Синбиас» (г. Донецк).

Общая методика получения продуктов 3a - f. Нагревают 16,3 г. (0,05 моль) хлорангидрида **2** с 50 мл этанола (до полного растворения хлорангидрида в спирте и образования эфира) и к этому раствору приливают (0,10 моль) амина ароматической или гетероциклической природы. Реакционную смесь нагревают (60+80°C) на протяжении 2 часов. После охлаждения, в реакционную смесь приливают 50 мл воды (для удаления избытка спирта и растворимой хлористоводородной соли амина) и выпавшие кристаллы продукта **3a - f** отфильтровывают, промывают водой, этанолом и сушат на воздухе. Выделенные субстраты **3a - f** могут использоваться, в дальнейших превращениях, без дополнительной очистки.

Метил 2-[5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)пентилкарбоксамидо] бензоат 3a. Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,42 м (2H, CH_2); 1,69 м (4H, 2CH_2); 2,42 т (2H, CH_2); 3,83 с (3H, CH_3); 4,05 т (2H, CH_2); 7,15 т (1H, H_{Ar}); 7,56 т (1H, H_{Ph}); 7,86 м (3H, $2\text{H}_{\text{Ph}} + \text{H}_{\text{Ph}}$); 8,26 д (1H, H_{Ph}); 8,43 м (4H, 4H_{Ph}); 10,56 с (1H, NH). Выход – 81 %. Найдено (%): N 6,2. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено (%): N 6,3.

Этил 4-[5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)пентилкарбоксамидо] бензоат 3b. Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,32 т (3H, OC_2H_5); 1,42 м (2H, CH_2); 1,72 м (4H, 2CH_2); 2,37 т (2H, CH_2); 4,06 т (2H, CH_2); 4,27 м (2H, OC_2H_5); 7,68 д (2H, 2H_{Ph}); 7,86 м (4H, 4H_{Ph}); 7,46 м (4H, 4H_{Ph}); 10,19 с (1H, NH). Выход – 79 %. Найдено (%): N 6,0. $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено (%): N 6,1.

N1-(3-Пиридилметил)-5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)капронамид 3c. Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,36 м (2H, CH_2); 1,62 м (4H, 2CH_2); 2,17 т (2H, CH_2); 4,04 т (2H, CH_2); 4,28 д (2H, CH_2); 7,36 м (1H, H_{Ph}); 7,65 д (1H, H_{Ph}); 7,88 т (2H, 2H_{Ph}); 8,36 м (1H, NH); 8,47 м (6H, $4\text{H}_{\text{Ph}} + 2\text{H}_{\text{Ph}}$). Выход – 63 %. Найдено (%): N 10,3. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено (%): N 10,5.

N1-(4-Сульфамонилфенил)-6-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)гексанамид 3d. Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,41 м (2H, CH_2); 1,68 м (4H, 2CH_2); 2,36 т (2H, CH_2); 4,04 т (2H, CH_2); 7,24 с (2H, NH_2); 7,72 м (4H, 4H_{Ph}); 7,87 т (2H, 2H_{Ph}); 8,47 т (4H, 4H_{Ph}); 10,20 с (1H, NH). Выход – 67 %. Найдено (%): N 8,9. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$. Вычислено (%): N 9,0.

N1-(2-Фурилметил)-5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)капронамид 3e.

Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,32 м (2H, CH_2); 1,63 м (4H, 2CH_2); 2,12 т (2H, CH_2); 4,03 т (2H, CH_2); 4,23 д (2H, CH_2); 6,19 д (1H, H_{Ar}); 6,34 д (1H, H_{Ar}); 7,54 с (1H, H_{Ar}); 7,87 т (2H, 2H_{Ph}); 7,26 м (1H, NH); 8,47 т (4H, 4H_{Ph}). Выход – 77 %. Найдено (%): N 7,1. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено (%): N 7,2.

Этил 2-[5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)пентилкарбоксамидо]-4-метил-1,3-тиазоло-5-карбоксилат 3f. Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,28 т (3H, OC_2H_5); 1,30 м (2H, CH_2); 1,66 м (4H, 2CH_2); 2,46 т (2H, CH_2); 4,04 т (2H, CH_2); 4,25 м (2H, OC_2H_5); 7,85 т (2H, 2H_{Ph}); 8,45 т (4H, 4H_{Ph}); 12,40 с (1H, NH). Выход – 71 %. Найдено (%): N 8,6. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$. Вычислено (%): N 8,8.

Гидразид-5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)капроновой кислоты 4. Нагревают смесь 16,3 г. (0,05 моль) хлорангидрида **2** с 50 мл этанола (до полного растворения хлорангидрида в спирте и образования эфира), а далее приливают 5,0 г. (0,10 моль) гидразин-гидрата. Содержимое колбы нагревают на протяжении 2 часов. Белый осадок, выпавший при охлаждении реакционной смеси, отфильтровывают, промывают этанолом и дистиллированной водой. Полученный продукт сушат на воздухе и используют в дальнейших синтезах без дополнительной очистки. Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,32 м (2H, CH_2); 1,58 м (4H, 2CH_2); 2,04 т (2H, CH_2); 4,02 т (2H, CH_2); 4,08 м (2H, NH_2); 7,86 т (2H, 2H_{Ph}); 8,46 т (4H, 4H_{Ph}); 8,92 с (1H, NH). Выход – 98 %. Найдено (%): N 12,7. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено (%): N 12,9.

2-[5-(2-Тиоксо-2,3-дигидро-1,3,4-оксадиазол-5-ил)пентил]-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-1,3-дион 5. Смешивают 16,3 г. (0,05 моль) гидразида **4** и 12,0 г. (0,15 моль) сероуглерода. К образованной смеси приливают раствор 2,8 г. (0,05 моль) гидроксида калия в 20 мл этанола. Реакционную колбу нагревают, в вытяжном шкафу, на протяжении 20 часов. К охлажденному спиртовому раствору приливают 30 мл 10% раствора уксусной кислоты. Образованный белый осадок основания **5** отфильтровывают, промывают этанолом и дистиллированной водой. Продукт сушат на воздухе при 60°C. Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,42 м (2H, CH_2); 1,71 м (4H, 2CH_2); 2,74 т (2H, CH_2); 4,04 т (2H, CH_2); 7,85 т (2H, 2H_{Ph}); 8,49 т (4H, 4H_{Ph}); 14,27 с (1H, NH). Выход – 93 %. Найдено (%): N 11,2. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено (%): N 11,4.

Общая методика алкилирования производных 1,3,4-оксадиазола 5. Растворяют 18,4 г. (0,05 моль) основания **5** в 30 мл спиртового раствора 2,8 г. (0,05 моль) гидроксида калия. К образованному раствору приливают (0,06 моль) соответствующего алкилгалогенида. Реакционную смесь нагревают на протяжении 40 минут. Белый осадок, образующийся при охлаждении колбы, отфильтровывают, промывают этанолом и дистиллированной водой. Продукт сушат на воздухе.

5-(2-Метилтио-1,3,4-оксадиазол-2-ил)пентил]-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-1,3-дион 6a. Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,40 м (2H, CH_2); 1,71 м (4H, 2CH_2); 2,67 с (3H, CH_3); 2,84 т (2H, CH_2); 4,03 т (2H, CH_2); 7,88 т (2H, 2H_{Ph}); 8,47 т (4H, 4H_{Ph}). Выход – 83 %. Найдено (%): N 10,9. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$.

Вычислено (%): N 11,0.

5-(2-Аллилтио-1,3,4-оксадиазол-2-ил)пентил-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-1,3-дион 6b. Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,40 м (2H, CH_2); 1,72 м (4H, 2CH_2); 2,85тм (2H, CH_2); 3,84 д (2H, CH_2); 4,02 т (2H, CH_2); 5,08 д (1H, $=\text{CH}_2$); 5,28 д (1H, $=\text{CH}_2$); 5,95 м (1H, $=\text{CH}$); 7,87 т (2H, 2H_{Ph}); 8,47 т (4H, 4H_{Ph}). Выход – 81 %. Найдено (%): N 10,1. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено (%): N 10,3.

Этил 2-(5-[5-(1,3-диоксо-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил)пентил]-1,3,4-оксадиазол-2-илсульфанил)ацетат 6c. Спектр ЯМР ^1H (DMSO - d_6): 1,42 м (2H, CH_2); 1,72 м (4H, 2CH_2); 2,87 м (2H, CH_2); 3,71 с (2H, CH_2); 4,04 т (2H, CH_2); 4,22 д (2H, CH_2); 7,85 т (2H, 2H_{Ph}); 8,45 т (4H, 4H_{Ph}). Выход – 81 %. Найдено (%): N 9,4. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$. Вычислено (%): N 9,6.

Выводы. Получен хлорангидрид 5-(1,3-диокси-2,3-дигидро-1H-бензо[de]изохинолин-2-ил) капроновой кислоты, который реагирует этанолом, а далее с аминами ароматической и гетероциклической природы, образуя устойчивые амидные производные. Из гидразида замещенной капроновой кислоты получена система 1,3,4-оксадиазола, способная к дальнейшим превращениям. Проведен биологический скрининг полученных продуктов на биологическую активность (PASS) и соответствие критериям Липински. Определены соединения-лидеры.

РЕЗЮМЕ

Запропоновано простий метод синтезу амідних похідних 5-(1,3-диоксо-2,3-дигідро-1H-бензо[de]ізохінолін-2-іл) капронової кислоти та заміщених 1,3,4-оксадіазолу.

Ключові слова: хлорангідрид 5-(1,3-диоксо-2,3-дигідро-1H-бензо[de]ізохінолін-2-іл)капронової кислоти, заміщені 1,3,4-оксадіазолу.

SUMMARY

A simple method for the synthesis of amide derivatives of 5-(1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-benzo[de]isoquinoline-2-yl) caproic acid and substituted 1,3,4-oxadiazole.

Keywords: chloranhydride 5-(1,3-dioxo-2,3-dihydro-1H-benzo[de]isoquinoline-2-yl)caproic acid substituted 1,3,4-oxadiazoles.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кривовяз А.А. Синтетические модификации препарата «ИЗОДИБУТ» / А.А. Кривовяз, М.В. Сливка, В.Г. Лендел // VII Всероссийская конференция молодых ученых. – Саратов, 2010. – С. 84.
2. Küçükgüzel Ilkay. 3-Thioxo/alkylthio-1,2,4-triazoles with a substituted thiourea moiety as possible antimycobacterials / Ilkay Küçükgüzel, S. Güniz Küçükgüzel, Sevim Rollas // Bioorganic & Medicinal Chemistry Lett. – 2001. – Vol. 11, Iss. 13. – P. 1703-1707.
3. Heting Li. Synthesis of 2'-Amino-2'-deoxyuridine modified by 1,8-Naphthalimide / Li Heting, Jiang Zhiqin, Wang Xin // Synt. Comm. – 2006. – Vol. 36. – No 14. – P. 1933-1940.
4. Synthesis of substituted-phenyl-1,2,4-triazol-3-thione analogues with modified D-glucopyranosyl residues and their anti-proliferative activities / Li Zhizhang, Gu Zheng, Yin Kai et al. // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2009. – Vol. 44, No 11. – P. 4716-4720.
6. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings / C. A. Lipinski, F. Lombardo, B. W. Dominy, P. J. Feeney // Adv. Drug. Delivery Rev. – 1997. – Vol. 23. – P. 4-25.

Поступила в редакцию 06.07.2011 г.

ГЕНЕРИРОВАНИЕ ФТАЛИМИД-N-ОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

О. В. Куц

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Систематизированы и обобщены данные по генерированию фталимид-N-окисльного радикала, образующегося из предшественника N-гидроксифталимида. Рассмотрены основные методы образования радикала *in situ* в реакционной смеси с помощью органических, неорганических, металлоорганических окислителей, а также путем электрохимических реакций. Предложен новый метод генерирования фталимид-N-окисльного радикала по реакции окисления N-гидроксифталимида органическим окислителем фенилдидацетатом PhJ(OAc)₂. Показана перспективность использования данного метода для кинетических исследований радикально-цепных реакций с участием радикала.

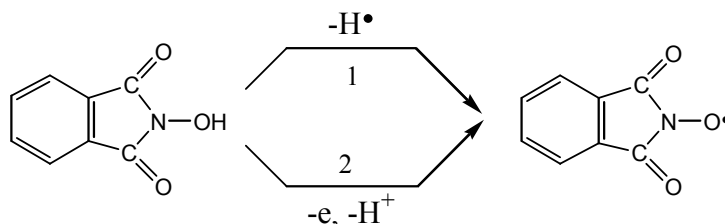
Ключевые слова: N-гидроксифталимид, фталимид-N-окисльный радикал, радикально-цепные реакции, окисление.

Введение. В последние годы N-окисльные радикалы находят все более широкое применение в радикально-цепных процессах [1, 2]. На протяжении долгих лет они были известны лишь как ингибиторы полимеризации винильных мономеров и стабилизаторы полимеров, благодаря свойству быстро рекомбинировать с алкильными радикалами, обрывая цепи. Начиная с 90-х годов их активно используют в качестве регуляторов роста цепи в процессах "псевдоживой" полимеризации [3, 4], а также в качестве катализаторов окисления молекулярным кислородом различных классов органических соединений [5, 6]. Актуальность применения нитрокислородных радикалов обусловлена прежде всего возможностью генерировать стабильные радикалы непосредственно в реакционной системе. Преимуществом такого метода является высокая эффективность процессов, связанная с низкой себестоимостью и доступностью применяемых для этих целей предшественников, а также методической простотой данного подхода.

Одним из основных источников нитрокислородных радикалов являются гидроксилламинами различного строения, в частности, N-гидроксифталимид (NHPI) и его производные. NHPI – предшественник фталимид N-окисльного радикала (PINO), который проявляет высокую активность в реакциях отрыва атома водорода, поэтому широко используется в каталитических окислительных процессах [7]. Кроме того, PINO может присоединяться по двойной связи винильных мономеров, иницируя цепи [8, 9], есть также данные о том, что он может быть регулятором роста цепи в процессах "псевдоживой" полимеризации [3].

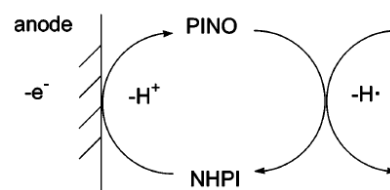
Оптимизация радикально-цепных процессов с участием PINO предполагает точное знание механизма отдельных стадий. Для выяснения механизма, в свою очередь, необходимы эффективные методы генерирования радикала и контроля за его расходом. Целью данной работы является исследование реакций образования PINO и разработка эффективного надежного метода генерирования радикала для изучения его реакционной способности в радикально-цепных процессах.

Методы генерирования фталимид-N-окисльного радикала. NHPI достаточно легко генерирует PINO путем отрыва атома водорода (путь 1) или через образование катион радикала в результате переноса электрона с последующим отрывом протона (путь 2).

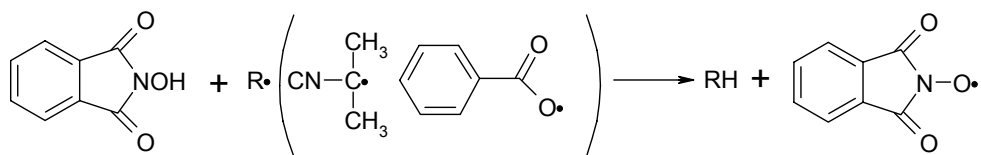


Существует несколько способов генерирования PINO *in situ*. Во всех случаях образование радикала контролировалось методами УФ-видимой ($\lambda_{\max} = 382 \text{ нм}$, $\varepsilon = 1,36 \times 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{см}^{-1}$) и ЭПР-спектроскопии (триплетный сигнал, $g = 2,0073$, $a_N = 0,423 \text{ мТ}$).

1. Генерирование PINO путем электрохимической реакции. Впервые этот метод был предложен Masui [10] в реакциях окисления вторичных спиртов в соответствующие кетоны. Анодное одноэлектронное окисление NHPI в PINO проводили в ацетонитриле при добавлении пиридина. Позже [11] появились данные об электрохимическом генерировании PINO с использованием циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде.

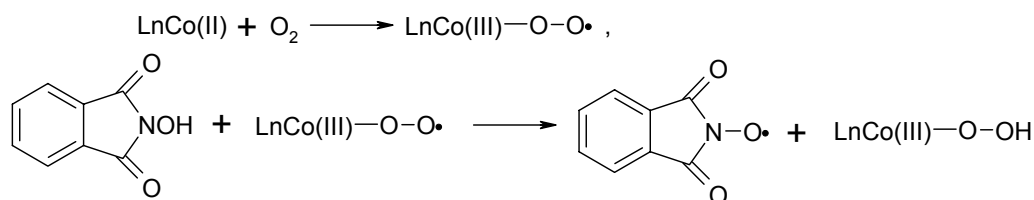


2. Образование радикала в результате отрыва атома водорода реакционноспособной частицей, например, радикалами, образующимися при термическом распаде азосоединений [12] или органических пероксидов [13]:

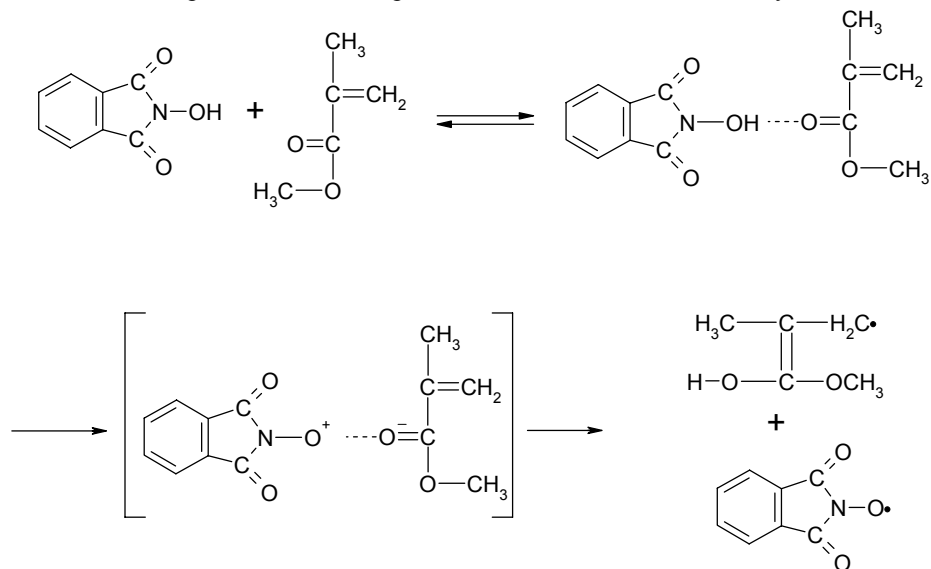


Системы NHPI с азодиизобутиронитрилом или пероксидом бензоила часто используются нами при окислении алкиларенов [8], а также полимеризации и окислении виниловых мономеров [13, 14].

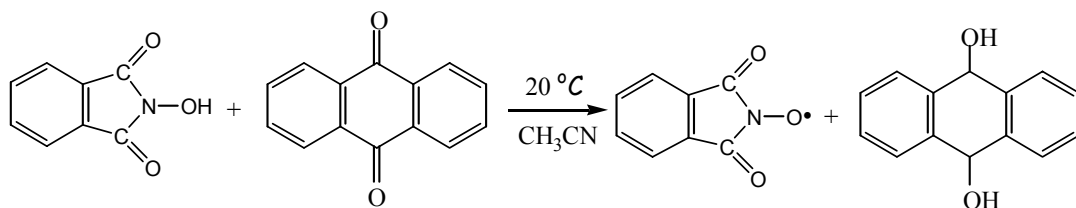
3. Радикал образуется при взаимодействии NHPI с соединениями металлов переменной валентности (соли кобальта, марганца, никеля, меди) [15 – 18]. Огромное количество органических соединений окисляют с помощью такой системы [4, 5]. Металлы переменной валентности не только инициируют процесс путем окисления NHPI до PINO, но и разлагают образующийся на первой стадии гидропероксид, что приводит в дальнейшем к образованию спиртов, кетонов, кислот и других важных кислородсодержащих продуктов. Механизм инициирования таких реакций более подробно изучен для солей кобальта. Предполагается, что на первой стадии соли кобальта (II) взаимодействуют с молекулой кислорода с образованием супероксокобальта и таким образом происходит активация кислорода. Далее оксокобальт отрывает атом водорода от молекулы NHPI с образованием PINO:



4. Слабые взаимодействия за счет водородных связей с нейтральными молекулами, которые приводят к комплексам, распадающимся с образованием свободных радикалов. Так образуются радикалы при гомополимеризации полярных виниловых мономеров в присутствии NHPI. Образование таких комплексов доказано нами кинетическими методами [8] и с помощью ЯМР-спектроскопии [9, 19]. На схеме представлен механизм образования PINO при взаимодействии NHPI с молекулой метилметакрилата:

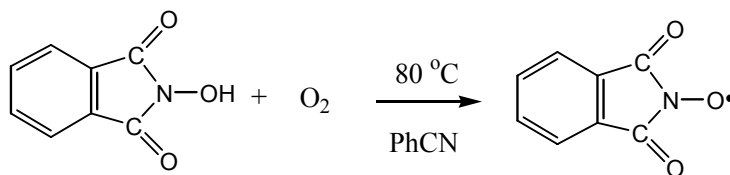


5. Образование радикала в ходе окислительно-восстановительных превращений. В качестве окислителя могут быть органические окислители, например, антрахинон [20]:

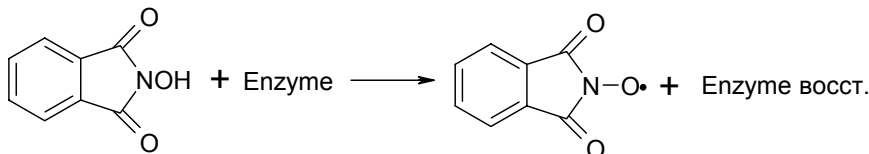


неорганические (Ag_2O , церий аммоний нитрат $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ [21], соли кобальта (III) [15]).

Результаты эксперимента, описанного в работе [22], показали, что кислород может также окислять NHPI до PINO. При пропускании кислорода через раствор N-гидроксифталимида в бензонитриле при 80 °C в течение 45 минут, наблюдался ЭПР-сигнал, соответствующий спектру PINO. При замене воздуха на аргон ЭПР-сигнал радикала не был зарегистрирован.

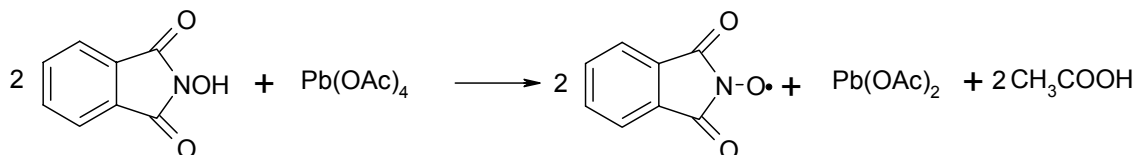


Альтернативой органическим и неорганическим окислителям для получения PINO являются ферменты:



В качестве ферментов используют лакказу, например, в процессах окисления бензиловых спиртов в соответствующие альдегиды [23].

В препаративной химии для получения PINO с целью кинетических исследований реакций с участием радикала получают PINO [3] путем окисления NHPI тетраацетатом свинца в уксусной кислоте.



Предлагаемый способ имеет ряд недостатков. Прежде всего, это необходимость проводить реакцию в ледяной уксусной кислоте, что вызывает технические трудности при спектроскопических исследованиях. Вторым существенным недостатком является высокая токсичность тетраацетата свинца (IV). Кроме того, в литературе появилась информация о том, что реакция NHPI с $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ может протекать по радикальному и нерадикальному пути [24], что может повлиять на точность проводимых кинетических исследований. Следует также отметить, что, несмотря на определенное сходство способов формирования фталимид-N-окисильного радикала наблюдаются некоторые особенности радикально-цепных процессов с его участием, которые обусловлены природой применяемого окислителя.

В нашей лаборатории был разработан метод генерирования радикала PINO путем окисления NHPI органическим окислителем фенилйоддиацетатом $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в ацетонитриле.

NHPI использовали фирмы "Fluka" без дополнительной очистки. Ацетонитрил очищали по общепринятой методике. $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ синтезировали согласно [25]. УФ-спектры записывали на спектрофотометре Analytic Jena SPECORD S300 с термостатируемыми кюветами.

На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов NHPI в ацетонитриле в присутствии и без фенилйоддиацетата. При добавлении к гидроксимида раствора $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ через некоторое время наблюдается появление полосы поглощения в области 360 - 460 нм с $\lambda_{\text{max}} = 382$ нм. Измеренный коэффициент экстинкции PINO соответствует литературным данным ($\epsilon = 1,36 \times 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{см}^{-1}$) [15].

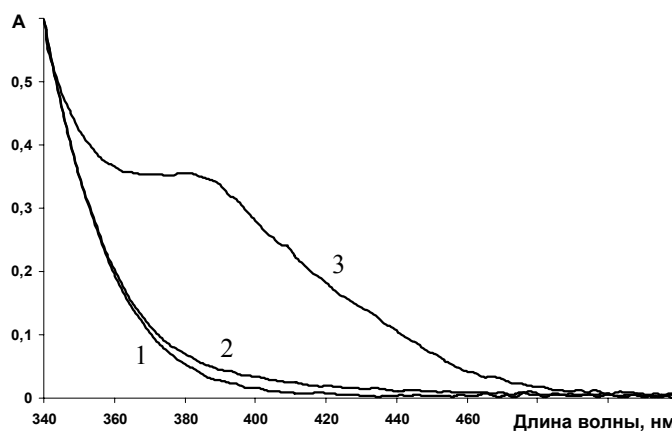
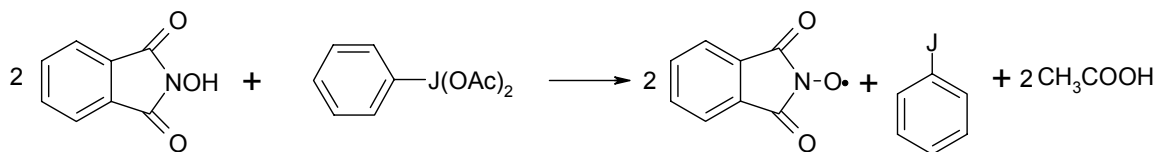


Рис. 1. УФ-спектры растворов NHPI в ацетонитриле:

1 – $[\text{NHPI}] = 7,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – через 1100 с, $[\text{NHPI}] = 7,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{PhI}(\text{OAc})_2] = 7,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 – через 7200 с, $[\text{NHPI}] = 7,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{PhI}(\text{OAc})_2] = 7,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Взаимодействие между NHPI и фенилйоддиацетатом осуществляется по реакции:



С течением времени поглощение раствора падает, что свидетельствует о том, что PINO подвергается спонтанному распаду [3, 12, 15]. Кинетическая кривая распада PINO линеаризуется в координатах

$$\ln \frac{(A_t - A_\infty)}{(A_0 - A_\infty)} = -k_d t,$$

где A – поглощение, k_d – константа скорости распада радикала PINO. Рассчитанная по уравнению константа скорости равна $1.3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. При добавлении к смеси NHPI и окислителя раствора субстрата (например, алкилбензола) наблюдается резкое уменьшение интенсивности поглощения, что свидетельствует о протекании реакции PINO с молекулой субстрата.

Выводы. На основании анализа известных методов генерирования фталимид- N - оксильного радикала предложен новый способ образования PINO путем окисления N -гидроксифталимида органическим окислителем фенилйоддиацетатом PhJ(OAc)_2 в ацетонитриле при соотношениях начальных концентраций реагентов $[\text{NHPI}]_0 : [\text{PhJ(OAc)}_2]_0 = 1:10$. Образование радикала контролировалось с помощью УФ-видимой спектроскопии. Предлагаемый метод может быть использован для кинетических исследований реакций радикалообразования и изучения отдельных стадий процессов окисления и полимеризации с участием N -гидроксифталимида.

РЕЗЮМЕ

Систематизовано і узагальнено дані по генеруванню фталімід- N -оксильного радикалу, що утворюється *in situ* у реакційній суміші за допомогою органічних, неорганічних, металоорганічних окисників, а також шляхом електрохімічних реакцій. Запропоновано новий метод генерування фталімід- N -оксильного радикалу за реакцією окислення N -гидроксифталіміду органічним окисником фенілйоддиацетатом PhJ(OAc)_2 . Показано перспективність використання даного методу для кінетичних досліджень радикально-ланцюгових реакцій за участю радикала.

Ключові слова: N -гидроксифталімід, фталімід- N -оксильний радикал, радикально-ланцюгові реакції, окислення.

SUMMARY

The methods of *in situ* phthalimide- N -oxyl radical generation by N -hydroxyphthalimide oxidation under the action of organic, inorganic metalloorganic oxidants or by electrochemical oxidation were reviewed. New method of phthalimide- N -oxyl generation by the reaction between N -hydroxyphthalimide and phenyliododiacetate PhJ(OAc)_2 was suggested. It was shown the perspective of this method in application for radical-chain reaction research.

Keywords: N -hydroxyphthalimide, phthalimide- N -oxyl radical, radical-chain reactions, oxydation.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Sheldon R. A. Catalytic oxidations mediated by metal ions and nitroxyl radicals / R. A. Sheldon, I.W.C.E. Arends // J. Mol. Catal. A. Chem. – 2006. – Vol. 251, No 1-2. – P. 200-214.
- Galli C. The chemistry of hydroxylamines, oximes and hydroxamic acids / C. Galli. – New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2009. – 750 p.
- Колякина Е. В. Нитроксильные радикалы, образующиеся *in situ*, как регуляторы роста полимерной цепи / Е. В. Колякина, Д. Ф. Гришин // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 6. – С. 579-613.
- Sciannamea V. *In-situ* nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes: their understanding and optimization / V. Sciannamea, R. Jerome, C. Detrembleur // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108, No 3. – P. 1104-1126.
- Ishii Y. Innovation of hydrocarbon oxidation with molecular oxygen and related reactions / Y. Ishii, S. Sakaguchi, T. Iwahama // Adv. Synth. Catal. – 2001. – Vol. 343, No 5. – P. 395-427.
- Recupero F. Free radical functionalization of organic compounds catalyzed by N -hydroxyphthalimide / F. Recupero, C. Punta // Chem. Rev. – 2007. – Vol. 107. – P. 3800-3842.
- Koshino N. Kinetic study of the phthalimide N -oxyl (PINO) radical in acetic acid. Hydrogen abstraction from C-H bonds and evaluation of O-H bond dissociation energy of N -hydroxyphthalimide / N. Koshino, Y. Cai, J. H. Espenson // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 4262-4267.
- Ініціювання N -гидроксифталімідом радикальної полімеризації винильних мономерів / І. А. Опейда, М. А. Компанец, О. В. Куц і др. // Журнал прикладної хімії. – 2007. – Т. 80, № 10. – С. 1688-1691.
- Кінетика і механізм реакцій присоединения фталімід- N -оксильного радикала по двойной связи винильних соединений / І. А. Опейда, М. А. Компанец, О. В. Куц і др. // Теорет. і експерим. хімія. – 2010. – №2. – С. 104-107.

10. Electrochemical oxidation of olefins using *N*-hydroxyphthalimide as a mediator / M. Masui, K. Rosomi, K. Tsuchida et al. // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 1985. – Vol. 33, No 11. – P. 4798-4802.
11. Kishioka S. Electro-oxidation of *N*-hydroxy imides for redox mediator in acetonitrile containing lutidine as a base / S.Kishioka, A.Yamada // J. Electroanal. Chem. – 2005. – Vol. 51, No 22. – P. 4582-4588.
12. Hydroxylamines as oxidation catalysts: thermochemical and kinetic studies / R. Amorati, M. Lucarini, V. Mugnaini et al. // J. Org. Chem. – 2003. – Vol. 68, No 5. – P. 1747-1754.
13. О роли *N*-гидроксифталимида в реакциях окисления алкиларенов молекулярным кислородом / Ё. А. Опейда, М. А. Компанец, О. В. Куц // Нефтехимия. – 2009. –Т. 49, № 5. – С. 409-412.
14. The oxidation of methyl methacrylate by molecular oxygen under mild conditions in the presence of *N*-hydroxyphthalimide / I. O. Opeida, M.O. Kompanets, O. V. Kusch et al. // Oxidation Communications. – 2010. – Vol. 34, No 1. – P. 43-54.
15. Saha B. *N*-hydroxyphthalimides and metal cocatalysts for the autoxidation of *p*-xylene to terephthalic acid / B. Saha, N. Koshino, J. H. Espenson // J. Phys. Chem. A. – 2004. – Vol. 108. – P. 425-431.
16. Orlinska B. *N*-hydroxyphthalimide in combination with Cu(II), Co(II) or Mn (II) salts as catalytic systems for the oxidation of isopropyl-aromatic hydrocarbons with oxygen / B. Orlinska // Tetrahedron Letters. – 2010. – Vol. 51. – P. 4100-4102.
17. Liquid-phase oxidation of *p*-xylene using *N*-hydroxyimides / H. Falcon, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro et al. // Catal. Comm. – 2010. – Vol. 12. – P. 5-8.
18. Nechab M. New aerobic oxidation of benzylic compounds: efficient catalysis by *N*-hydroxy-3,4,5,6-tetraphenylphthalimide (NHTPPI)/CuCl under mild conditions and low catalyst loading / M. Nechab, C. Einhorn, J. Einhorn // Chem Comm. – 2004. – P. 1500-1501.
19. Действие *N*-гидроксифталимида на стереорегулярность цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата / Ё. А. Опейда, М. А. Компанец, О. В. Куц и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – № 1. – С. 104-107.
20. Highly efficient and metal-free oxidation of olefins by molecular oxygen under mild conditions / X. Tong, J. Xu, H. Miao et al. // Tetrahedron. – 2007. – Vol. 63. – P. 7634-7639.
21. Brandi P. Kinetic study of the hydrogen abstraction reaction of the benzotriazole-*N*-oxyl radical (BTNO) with H-donor substrates / P. Brandi, C. Galli, P. Gentili // J. Org. Chem. – 2005. – Vol. 70, No 70. – P. 9521-9528.
22. Ishii Y. A new strategy for alkane oxidation with O₂ using *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) as a radical catalyst / Y. Ishii, S. Sakaguchi // Catal. Surv. Jap. – 1999. – No 3. – P. 27-35.
23. Aryl substituted *N*-hydroxyphthalimides as mediators in the laccase-catalysed oxidation of lignin model compounds and delignification of wood pulp / C. Annunziatini, P. Baiocco, M. F. Gerini et al. // J. Mol. Catal. B. – 2005. – Vol. 32. – P. 89-96.
24. Coseri S. *N*-hydroxyphthalimide (NHPI)/ lead tetraacetate reactions with cyclic and acyclic alkenes / S. Coseri // J. Phys. Org. Chem. – 2009. – Vol. 22. – P. 397-402.
25. Меркушев Е. Б. Иодистые органические соединения и синтезы на их основе / Е. Б. Меркушев, М. С. Шварцберг. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1978. – 88 с.

Поступила в редакцию 07.04.2011 г.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ АНАЛИЗА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ*В. В. Моренко, Е. И. Хижан, А. И. Хижан*, А. Н. Николаевский***Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины*

Методом ближней инфракрасной спектроскопии получены калибровочные зависимости для определения влажности, содержания клейковины в муке и массовой доли жира в начинке замороженных полуфабрикатов различных производителей Украины.

Ключевые слова: ближняя инфракрасная спектроскопия, влажность, клейковина, жир.

Введение. Классический химический анализ различных органических образцов занимает значительное время, требует применения дорогих и вредных реактивов, высокой квалификации персонала и хорошо оборудованных лабораторий. При нынешнем возрастающем мировом уровне промышленности и сельского хозяйства, увеличении импорта и экспорта, появлении большого количества мелких отечественных производителей, особую актуальность приобретают эффективные и достаточно точные методы контроля качества различной продукции. Альтернативным и эффективным способом химическому анализу является спектроскопия.

Определение концентрации компонента химическим методом, обычно включает извлечение этого компонента из состава образца. Спектроскопическая методика является менее трудоемкой и более эффективной. Различные составляющие органических образцов поглощают свет на различных длинах волн, то есть имеют характерные спектры, а сумма спектров составляющих компонентов образуют спектр образца, который зависит от состава анализируемой системы. Если заранее определить эту зависимость, так называемую калибровочную зависимость, состав неизвестного образца можно быстро определять по его спектру. Спектр образца удобно измерять в ближней инфракрасной (БИК) области в диапазоне электромагнитного излучения с длиной волны от 750 до 2500 нм или волновыми числами от 13333 см^{-1} до 4000 см^{-1} [1]. Таким образом, появилась аббревиатура – БИК-анализ и разнообразные БИК-анализаторы [2, 3]. В настоящее время, БИК-анализаторы широко используются в аналитической химии различных органических образцов. Особенно актуален, качественный и количественный анализ продуктов нефтепереработки и нефтехимии, фармацевтических препаратов, продукции сельскохозяйственной и пищевой промышленности. Так в работах [4 – 6] показано, что БИК-спектроскопия является приемлемым методом экспресс-анализа нефтепродуктов и контроля качества продукции различных нефтехимических процессов. Продемонстрирована высокая точность такого анализа – 95-99%.

Точность БИК-анализа медицинских препаратов в значительной степени зависит от размеров частиц и степени кристалличности исследуемого порошка, в работе [7] предлагается использовать соответствующие наборы алгоритмов расчетов и калибровочных спектров. В работе [8] представлены результаты анализа субстанций содержимого капсул омепразола и таблеток омепразола магния методом ИК-спектроскопии. Показано, что данный метод может быть использован для подтверждения подлинности субстанции омепразола и выявление различий между субстанциями и лекарственными формами разных производителей.

БИК-спектроскопию можно успешно использовать для экспресс-анализа при приготовлении пищи. Например, быстрого определения качества масла при жарке картофеля фри [9]. Для этого были получены калибровочные зависимости для определения содержания полярных ингредиентов, свободных жирных и сопряженных диеновых кислот в масляном субстрате. В статье [10] показано, что БИК-анализ является также хорошим инструментом для быстрого определения состава трехкомпонентной масляной смеси соевого, арахисового и кукурузного масел.

В работе [11] были получены калибровочные зависимости для определения содержания твердого жира в масле. В статье [12] исследованы особенности построения градуировок на содержание белка, влаги и клейковины в зерне пшеницы из разных регионов России. Подобные исследования были выполнены в Чехии, методом БИК-спектроскопии был выполнен анализ теста из различных коммерческих образцов зерна пшеницы урожая 2003-2005 гг. [13].

Целью данного исследования является разработка методик определения влажности, содержания клейковины в муке и массовой доли жира в начинке замороженных полуфабрикатов по результатам БИК-спектроскопии образцов муки и фарша разных производителей Украины.

Экспериментальная часть. Выполнение на практике БИК-анализа требует предварительной градуировки. Градуировочная модель связывает два типа данных: свойства образцов или концентрации его компонентов полученные стандартными химическими методами (так называемые референтные значения) со спектрами пропускания градуировочного набора образцов.

Отбор проб муки и отрубей производился по ГОСТ 27668-88. Образцы муки и отрубей обезвоживали воздушно-тепловым методом по ГОСТ 9404-88 в сушильном шкафу СЭШ-3М. Определение количества клейковины в пшеничной муке путем механического или ручного отмывания теста производили по ГОСТ 27839-88. Для этого использовались устройство для отмывания клейковины МОК-1, тестомесилка лабораторная ТЛ1-75, дозатор воды ДВЛ-3 (с точностью дозирования $\pm 0,5 \text{ см}^3$), приспособление для формовки клейковины У1-УФК, измеритель деформации клейковины ИДК-1 и вода питьевая по ГОСТ 2874-82. Определение массовой доли жира в мясных полуфабрикатах выполняли согласно ДСТУ 6028:2008. Для этого использовались жироскопы (ГОСТ 23094), лабораторная центрифуга, кислота серная (ГОСТ 4204) и спирт изоамиловый (ГОСТ 5830). Содержание влаги, клейковины и жира рассчитывали по результатам гравиметрических измерений.

Измерение БИК-спектров пропускания проводилось на анализаторе «ИнфраЛИУМ ФТ-10» (производство Россия) с рабочим спектральным диапазоном $12500\text{--}8600 \text{ см}^{-1}$ ($760\text{--}1150 \text{ нм}$). При выполнении измерений в лаборатории поддерживалась температура воздуха: $25 \pm 10^\circ\text{C}$, относительная влажность воздуха не более 80 % и нормальное атмосферное давление. Для расчета калибровок использовались методы мультивариантной математики - метод регрессии по основным компонентам PCR (principal component regression) или метод дробных наименьших квадратов PLS (partial least squares). Расчеты калибровочных зависимостей производились пока разница между стандартной ошибкой калибровки (SEC) и стандартной ошибкой кросс-валидации (SECV) не становилась меньше 10%.

Градуировочный набор включал образцы, свойства которых охватывали весь диапазон возможных значений определяемых показателей и свойств анализируемых образцов, со значениями показателей, превышающими границы диапазонов показателей на 10-15%. Число образцов для создания градуировочной модели составило 100 образцов муки (различных партий и производителей): ООО «Агропром» г. Донецк, ЗАО «Ясиноватский комбинат хлебопродуктов», ООО ПК «Млин» г. Ясиноватая, ЗАО «Донецкий комбинат хлебопродуктов №1», ДВЗП «Тальне» м. Тальне (Черкасская обл.), ДПДАК «Хлеб Украины» Еленовский КХП и др. и 100 образцов фарша для полуфабрикатов приготовленного по разным рецептурам из сырья различных производителей: ЧП «Кобялко» Забойный цех «Бизон», ЗАО «АПК-Инвест», ОАО «Миновский х/п», ООО «Доблобжоторг», ООО «ЕМК», ООО «Агро-Парк», ПФ «Билаки» и др.

Результаты и их обсуждение. В основе анализа лежит связь БИК-спектра поглощения (пропускания) и состава образца. Из-за отсутствия узких характеристичных полос поглощения в БИК диапазоне спектра, анализ проводится по их спектральным особенностям. Например, по ширине плеча спектральных полос, вариации которых можно отождествить с вариациями колебаний определенных групп атомов. Так, содержание клейковины определяется по вариациям спектральных данных при волновых числах от 9040 до 9810 см^{-1} , влажности от 9960 до $11\,000 \text{ см}^{-1}$; жира от 8900 до 10650 см^{-1} . Спектры поглощения в БИК области спектра содержат множество широких перекрывающихся полос поглощения, несущих информацию о составе и свойстве образца. На рис. 1 представлен пример спектра поглощения зерна пшеницы, на характер которого определяет качественный и количественный состав образца: содержание влаги, белка, клейковины, жира и т.д.

Результаты референтных определений показали, что для создания калибровок на влажность возможно использование образцов муки различных производителей, согласно представленному выше списку (рис. 2). Точность калибровки в значительной степени определяется точностью референтных определений.

При определении калибровочных зависимостей на клейковину было установлено, что в качестве объектов исследований желательно использовать образцы муки, которые получены из зерна пшеницы выращенной в регионах со схожими геоклиматическими условиями. Использование образцов муки изготовленной из зерна пшеницы из разных регионов, как правило, снижает точность анализа при получении

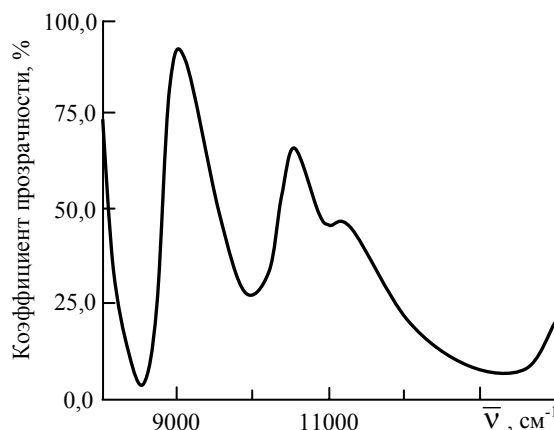


Рис. 1 Спектр поглощения зерна пшеницы в области БИК-излучения.

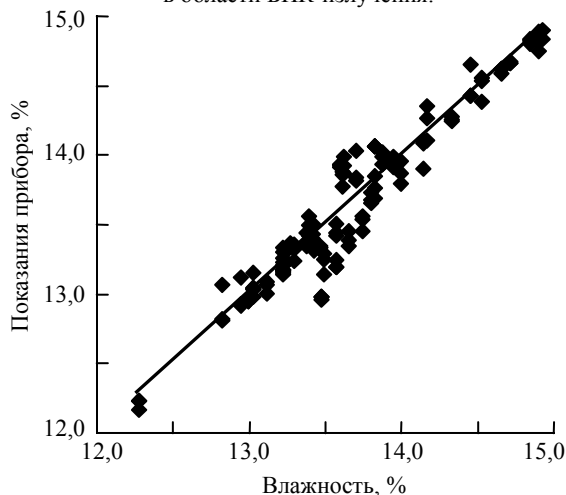


Рис. 2 Калибровка на влажность пшеницы, SEC 0,25.

методики калибровки на клейковину (рис. 3).

Реологические свойства клейковины (упругость, эластичность, растяжимость) в значительной степени определяют хлебопекарное достоинство пшеничной муки и важным показателем ее качества, является индекс деформации муки (ИДК). Состав клейковины достаточно сложен, в нее входит 30-35 % сухих веществ и 65-70 % влаги. В свою очередь, сухие вещества клейковины на 80-85 % состоят из белков и других соединений (липидов, углеводов и др.). Белки клейковины связывают около половины всего количества липидов муки, а в состав клейковинного белка входит 19 аминокислот, среди которых преобладает глутаминовая кислота (около 39 %), пролин (около 14 %) и лейцин (около 8 %). Соответственно, клейковина разного качества имеет одинаковый качественный аминокислотный состав, но различную ориентацию и структуру молекул. Поэтому получить достоверную калибровку по параметру ИДК для различных сортов пшеничной муки получить достаточно сложно. Однако, незначительная корреляция (коэффициент корреляции 0,77) между результатами референтных определений ИДК и БИК-спектрами была установлена (рис. 4).

Для референтных анализов на жир использовался более точный метод и результаты определений в значительно меньшей степени зависели от субъективных факторов и внешних условий выполнения эксперимента. Соответственно, величина SEC при определении массовой доли жира имела более низкие значения, по сравнению с определением содержания клейковины в муке. При использовании образцов фарша разных производителей, точность калибровки на содержание жира в фарше начинает снижаться (рис. 5), как в случае с калибровкой содержания клейковины и ИДК в муке.

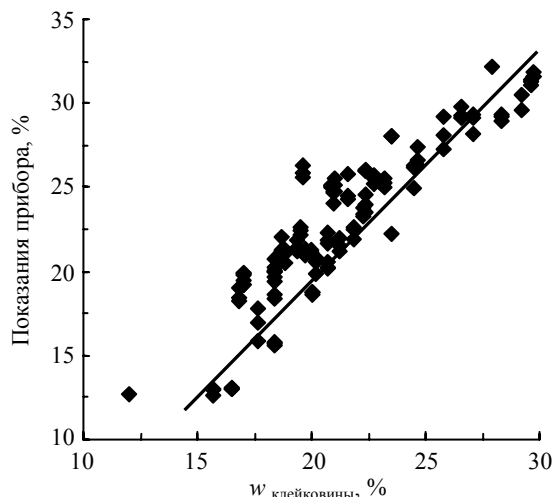


Рис. 3 Калибровочная зависимость на содержание клейковины в муке, SEC 1,13.

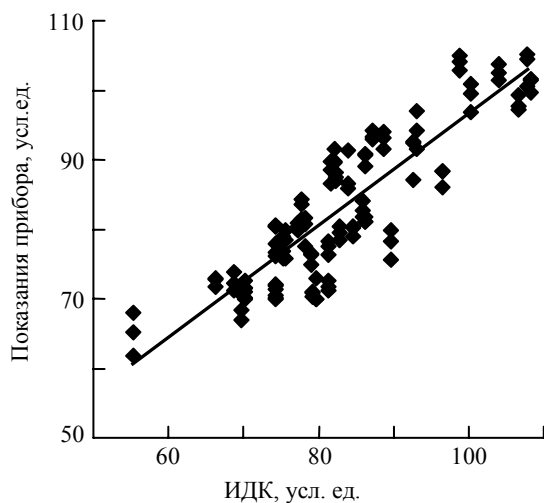


Рис. 4 Калибровочная зависимость ИДК пшеничной муки, SEC 6,3.

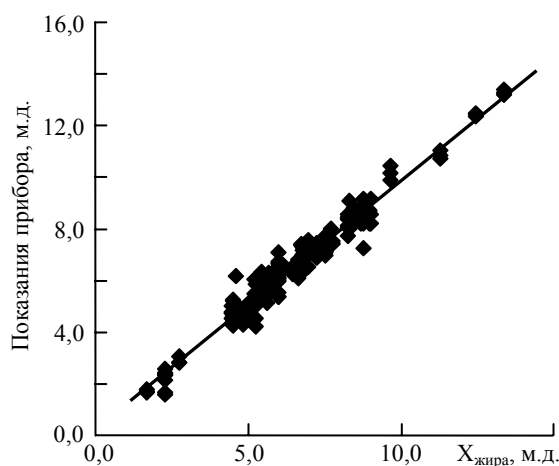


Рис. 5 Калибровочная зависимость для определения массовой доли жира в начинке замороженных полуфабрикатов, SEC 0,9.

Выводы. Разработаны методики определения влажности, содержания клейковины в муке и массовой доли жира в начинке замороженных полуфабрикатов методом БИК-спектроскопии на инфракрасном анализаторе «ИнфраЛЮМ ФТ-10». Изучены особенности построения градуировочных моделей для некоторых пищевых продуктов от различных производителей. Полученные методики в дальнейшем будут аттестованы в органах стандартизации.

РЕЗЮМЕ

Методом ближньої інфрачервої спектроскопії отримані калібрувальні залежності для визначення вологості, вмісту клейковини в борошні і масової частки жиру в начинці заморожених напівфабрикатів різних виробників України.

Ключові слова: ближня інфрачервона спектроскопія, вологість, клейковина, жир.

SUMMARY

The calibration dependences were obtained by method of near infrared spectroscopy for determine the moisture, content of gluten in the flour and the mass fraction of fat in the stuffing frozen products from different manufacturers in Ukraine.

Keywords: near infrared spectroscopy, moisture, gluten, fat.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Крищенко В.П. Ближняя инфракрасная спектроскопия / В.П. Крищенко. – М.: Внешторгиздат, 1997. – 638 с.
2. Приборы компании Bruker Optics для контроля качества масложировой продукции на всех этапах производства: Сбник докладов 10-й Межд. конф. «Масложировая индустрия 2010», (Санкт-Петербург, 27-28 октября 2010 г.). – СПб., 2010. – С. 23-26.
3. Оборудование группы компаний «Люмекс» для лабораторий. Комплексное решение задач по контролю качества продукции и сырья: Сбник докладов 10-й Межд. конф. «Масложировая индустрия 2010», (Санкт-Петербург, 27-28 октября 2010 г.). – СПб., 2010. – С. 96-98.
4. Balabin R.M. Capabilities of near infrared spectroscopy for the determination of petroleum macromolecule content in aromatic solution / R. M. Balabin, R. Z. Safieva // J. Near Infrared Spectrosc. – 2007. – Vol. 15. – P. 343-349.
5. Филатов В.М. Хемометрические методы анализа продукции нефтепереработки и нефтехимии / В.М. Филатов, Р.З. Сафиева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – Т. 1, № 9. – С. 33-39.
6. Филатов В.М. Разработка хемометрических методик экспресс-анализа показателей качества и состава нефтяных систем с применением метода ближней инфракрасной спектроскопии : автореф. дис. на получение науч. степ. канд. техн. наук : спец. 02.00.13 «Нефтехимия» / В.М. Филатов. – Москва, 2010. – 28 с.
7. Zhen Ni Analyzing the methods to remove artifacts encountered in the development of a NIR. Quantitative model for powder medicines / Ni Zhen, Feng Yan-Chun, Hu Chang-Qin // J. Anal. Bioanal. Techniques. – 2010. – Vol. 1, No 3.
8. Азимова И.Д. Анализ омегразола методом ближней инфракрасной спектроскопии / И.Д. Азимова, А.П. Арзамасцев, А.В. Титова // Вестник ВГУ, Серия: Химия, Биология, Фармация. – 2009. – № 2. – С. 152-156.
9. Rapid determination of degradation in flying oils with near-infrared spectroscopy / Gerde Jose A., Hardy Connie L., Hurburgh Jr. Charles R. et al. // J. Amer. Oil Chem. Soc. – 2007. – Vol. 84, No 6. – P. 519-522.
10. Liu F.L. Rapid determination of the components in ternary blended edible oil using near infrared transmission spectroscopy / F.L. Liu, H.C. Chen // Guang pu xue yu guang pu fen xi Guang pu. – 2009. – Vol. 29, No 8. – P. 2099-2102.
11. Meagher L.P. At-line near-infrared spectroscopy for prediction of the solid fat content of milk fat from New Zealand butter / L.P. Meagher, S.E. Holroyd, D. Illingworth et al. // J. Agric Food Chem. – 2007. – Vol. 55, No 8. – P. 2791-2796.
12. Панков А.С. Использование ближней инфракрасной спектроскопии / А.С. Панков, А.Г. Борзенко // Вестник МГУ, Сер. 2. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 174-176.
13. Jirsa O. Bread features evaluation by NIR analysis/ O. Jirsa, M. Hruškova, I. Švec // Czech J. Food. Sci. – 2007. – Vol. 25, No 5. – P.243-248.

Поступила в редакцию 30.06.2011 г.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ФЕНИЛОКСИРАНА С БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНОВ

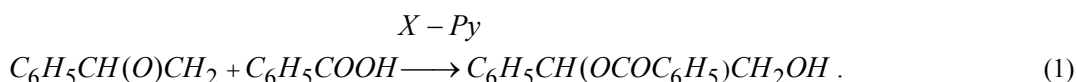
И. В. Садовая

Изучена кинетика реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле при 279, 295, 308, 323 и 343 К в присутствии пиридинов $X - Py$ ($X = 4 - OCH_3, 4 - C_2H_5, H, 3 - COOC_2H_5$). Проведен перекрестный корреляционный анализ кинетических результатов. Показано, что совместные эффекты структуры пиридинов и температуры в перекрестной реакционной серии являются неаддитивными. Определены изопараметрические точки по параметрам варьируемых факторов.

Ключевые слова: фенилоксиран, бензойная кислота, пиридин, совместные эффекты, перекрестные корреляции, изопараметрические точки.

Введение. Разнообразие реакций раскрытия оксиранового цикла, их механизмы, широкое применение в органическом синтезе, при получении эпоксидных полимеров, биологически активных веществ – все это привлекает к ним внимание химиков на протяжении многих десятилетий [1-5]. Актуальной задачей химии оксиранов является установление количественных закономерностей раскрытия оксиранового цикла кислотными реагентами [6-10] под воздействием различных перекрестно варьируемых факторов (структура реагентов и катализатора, среда, температура). В данном аспекте эти процессы еще мало изучены.

Целью настоящей работы является изучение перекрестного влияния структуры пиридинов $X - Py$ ($X = 4 - OCH_3, 4 - C_2H_5, H, 3 - COOC_2H_5$) и температуры (279, 295, 308, 323 и 343 К) на скорость реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле:



Экспериментальная часть. Фенилоксиран фирмы “Merck” с содержанием основного вещества не менее 97% дополнительно перегоняли в вакууме. Бензойную кислоту очищали двухкратной перекристаллизацией из водного этанола (1:1). Замещенные пиридины очищали перегонкой в вакууме. Ацетонитрил фирмы “Merck” сушили и перегоняли дважды, сначала над P_2O_5 , а затем над CaH_2 . Как было установлено ранее [9], продуктом реакции фенилоксирана с бензойной кислотой является первичный спирт. Для измерения скорости процесса взаимодействие между реагентами прерывали по истечении заданного времени разбавлением реакционных растворов метанолом (соотношение объемов 1:10), после чего определяли количество не вступившей в реакцию кислоты pH -метрическим титрованием водным раствором $NaOH$. Кинетику реакции (1) изучали при более чем десятикратном избытке оксиранового субстрата (S) относительно начальной концентрации кислоты (HA): $[S]_0 \gg [HA]_0 = (0,0820 - 0,165)$ -моль/л. Концентрация $X - Py$ (m) варьировалась в интервале 0,00967 – 0,0467 моль/л.

Результаты и их обсуждение. Во всех случаях при фиксированных концентрациях m наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка (k_1, c^{-1}) сохраняли постоянство по ходу процесса (погрешность их определения не превышала 5 %) и не изменялись при варьировании $[S]_0$ и $[H]_0$, т. е. выполнялись первые порядки по оксирану и кислоте. Эффективные константы скорости второго порядка определяли из соотношения (2).

$$k_2 = k_1 / [S]_0. \quad (2)$$

Между k_2 и m соблюдались прямолинейные зависимости ($r \geq 0.997$) с экстраполяцией на начало координат, что указывает на первый порядок по катализатору. Итак, исследуемый процесс имеет общий третий порядок и его скорость описывается уравнением (3).

$$-d[HA]/dt = k_1[HA] = k_3[S]_0[HA]m. \quad (3)$$

Константы скорости третьего порядка k_3 ($л^2 \cdot моль^{-2} \cdot c^{-1}$), рассчитанные из зависимости (4), для всех исследованных реакций приведены в табл. 1. Они возрастают с повышением температуры.

$$k_1 = k_3 m. \quad (4)$$

Таблиця 1

Константи скорости $k_3 \cdot 10^4$ (л²·моль⁻²·с⁻¹) реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле при разных температурах в присутствии X -замещенных пиридинов

$X(\sigma_X)$	279 K	295 K	308 K	323 K	343 K
4- OCH_3 (-0.27)	–	0.34 ± 0.01	1.49 ± 0.02	5.19 ± 0.08	29.2 ± 0.1
4- C_2H_5 (-0.15)	0.0692 ± 0.0006	0.328 ± 0.007	1.15 ± 0.06	3.2 ± 0.1	13.6 ± 0.7
H (0)	0.0894 ± 0.0006	0.322 ± 0.005	0.82 ± 0.01	1.89 ± 0.02	6.4 ± 0.4
3- $COOC_2H_5$ (0.37)	0.171 ± 0.001	0.300 ± 0.006	–	–	–

Вычисленные по уравнению Гаммета реакционные константы ρ_X (r) для частных реакционных серий при 279, 295, 308, 323 и 343 K соответственно равны 0.751 ± 0.05 (0.999), -0.078 ± 0.002 (0.999), -0.96 ± 0.02 (0.999), -1.62 ± 0.06 (0.999), -2.4 ± 0.2 (0.997). Обращает на себя внимание уменьшение ρ_X с повышением температуры, что указывает на проявление неаддитивного характера совместных эффектов заместителей X и температуры в перекрестной реакционной серии (1). Между ρ_X и обратным значением температуры (T, K) выполняется линейная зависимость (5), угловой наклон которой соответствует коэффициенту перекрестного взаимодействия указанных факторов. При $\rho_X = 0$, изопараметрическая температура (T^{III}) равна 295 K. При температуре 279 K осуществлен переход через изопараметрическую точку с инверсией знака ρ_X .

$$\rho_X = (-16.6 \pm 0.6) + (4.9 \pm 0.2)1000/T, \quad (5)$$

$$S_0 = 0.091, r = 0.998, n = 5.$$

Влияние температуры на скорость реакции (1) оценивали с помощью уравнения Эйринга:

$$\lg(k_3/T) = A + B_T(1000/T), \quad (6)$$

где $A = \lg(k/h) + \Delta S^\ddagger / 2.3R$, $B_T = -\Delta H^\ddagger / 2.3R$ (k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, R – газовая константа). В табл. 2 приведены значения параметров уравнения (6) для реакции (1), а также рассчитанные с использованием этих параметров величины энтальпии ($\Delta H^\ddagger$), энтропии ($\Delta S^\ddagger$) и свободной энергии ($\Delta G_{308}^\ddagger$) активации.

Таблиця 2

Значения коэффициентов уравнения (3) и активационных параметров реакции фенилоксирана с бензойной кислотой в ацетонитриле в присутствии X -замещенных пиридинов

X	A	$-B_T$	r	S_0	$\Delta H^\ddagger$, кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К	$\Delta G_{308}^\ddagger$, кДж/моль
4- OCH_3	6.2 ± 0.7	3.9 ± 0.2	0.997	0.0757	74	79	98
4- C_2H_5	4.3 ± 0.2	3.32 ± 0.07	0.999	0.0349	64	115	99
H	2.0 ± 0.1	2.65 ± 0.05	0.999	0.0249	51	159	100

Значения B_T для частных реакционных серий линейно связаны с константами σ_X закрепленных заместителей X (7), что еще раз подтверждает неаддитивность эффектов перекрестно варьируемых факторов. Наклон этой зависимости совпадает в пределах ошибки с приведенным выше коэффициентом перекрестного взаимодействия.

$$B_T = (-2.64 \pm 0.02) + (4.6 \pm 0.1)\sigma_X, \quad (7)$$

$$S_0 = 0.020, r = 0.999, n = 3.$$

Между изменением активационных параметров под влиянием заместителей X в пиридинах наблюдается линейная зависимость (8) (компенсационный эффект), наклон которой равен изокинетической температуре.

$$\Delta H^\ddagger = (96.9 \pm 0.6) \cdot 10^3 + (288 \pm 5) \Delta S^\ddagger, \quad (8)$$

$$S_0 = 285, \quad r = 0.999, \quad n = 3.$$

Таким образом, для количественного учета совместного влияния заместителей X в пиридинах и температуры на скорость реакции (1) следует использовать уравнение перекрестной корреляции (9).

$$\lg k_3 = \lg k_3^{cm} + \rho_X^{cm} \sigma_X + B_T^{cm} (1/T) + q_{XT} \sigma_X (1/T), \quad (9)$$

где k_3^{cm} – константа скорости в стандартных условиях ($\sigma_X = 0, 1/T = 0$), ρ_X^{cm} и B_T^{cm} – параметры стандартных реакций (соответственно $1/T = 0$ и $\sigma_X = 0$), q_{XT} – коэффициент перекрестного взаимодействия. При расчете параметров уравнения (4) по программе мультилинейного регрессионного анализа (доверительный уровень 95%) получен следующий результат:

$$\lg k_3 = (4.9 \pm 0.1) + (-16.3 \pm 0.8) \sigma_X + (-2.78 \pm 0.04) 1000/T + (4.7 \pm 0.2) \sigma_X 1000/T, \quad (10)$$

$$S_0 = 0.032; \quad R = 0.999; \quad F = 3012; \quad n = 16.$$

Благодаря статистически значимому коэффициенту перекрестного взаимодействия ($q_{XT} = 4.7 \pm 0.2$) регрессия (10) относится к изопараметрической. Ее атрибутами являются изопараметрические точки (ИПТ) по константе заместителя $\sigma_X^{ИПТ} = -B_T^{cm} / q_{XT} = 0.59$ и по температуре $T^{ИПТ} = (-q_{XT} / \rho_X^{cm}) \cdot 10^3 = 288 \text{ K}$, а также одинаковая константа скорости в этих точках ($\lg k_3^{ИПТ} = \lg k_3^{cm} - \rho_X^{cm} B_T^{cm} / q_{XT} = -4.74$, $k_3^{cm} = 1.82 \cdot 10^{-5}$, л²·моль⁻²·с⁻¹). При изопараметрической (изокинетической) температуре $T^{ИПТ} = 288 \text{ K}$ на скорость процесса не будут оказывать влияние заместители X в пиридинах ($\rho_X = 0$), а свободная энергия активации $\Delta G^\ddagger = \text{const}$ вследствие компенсации в изменении ее энтальпийной ($\Delta H^\ddagger$) и энтропийной ($T\Delta S^\ddagger$) составляющих (компенсационный эффект: $\delta X \Delta H^\ddagger = T^{ИПТ} \delta X \Delta S^\ddagger$). Из-за чего $\delta X \Delta G^\ddagger = \delta X \Delta H^\ddagger - T^{ИПТ} \delta X \Delta S^\ddagger = 0$ и $\rho_X = 0$. В ИПТ $\sigma_X^{ИПТ} = 0.59$ скорость не должна зависеть от температуры. В этой ИПТ $\Delta H^\ddagger = 0$, что также вытекает из уравнения (11), при $\sigma_X = 0.60$ $\Delta H^\ddagger = 0$.

$$\Delta H^\ddagger = (51.1 \pm 0.2) + (-85.2 \pm 0.9) \sigma_X, \quad (11)$$

$$S_0 = 0.181, \quad r = 0.999, \quad n = 3.$$

Выводы. Итак, проведенный перекрестный корреляционный анализ показывает, что реакция (1) характеризуется двумя ИПТ – по константе заместителя X в пиридинах ($\sigma_X^{ИПТ} = 0.59$) и по температуре ($T^{ИПТ} = 288 \text{ K}$). При температуре 279 K осуществлен переход через $T^{ИПТ}$ с инверсией знака ρ_X .

В данной работе показана перспективность метода перекрестного корреляционного анализа для количественного изучения совместного влияния структуры и температуры на скорость реакций раскрытия оксиранового цикла.

РЕЗЮМЕ

Вивчено кінетику реакції фенілоксирану з бензойною кислотою в ацетонітрилі при 279, 295, 308, 323 та 343 K в присутності піридинів $X - \text{Py}(X = 4 - \text{OCH}_3, 4 - \text{C}_2\text{H}_5, \text{H}, 3 - \text{COOC}_2\text{H}_5)$. Проведено перехресний кореляційний аналіз кінетичних результатів. Показано, що сумісні ефекти структури піридинів і температури у перехресній реакційній серії є неадитивними. Визначені ізопараметричні точки відносно параметрів варійованих факторів.

Ключові слова: фенілоксиран, бензойна кислота, піридин, сумісні ефекти, перехресні кореляції, ізопараметричні точки.

SUMMARY

The kinetics of reactions between phenyloxirane and benzoic acids in acetonitrile at 279, 295, 308 323 and 343 K in presence of pyridines $X - \text{Py}(X = 4 - \text{OCH}_3, 4 - \text{C}_2\text{H}_5, \text{H}, 3 - \text{COOC}_2\text{H}_5)$ have been studied. Cross-correlation analysis of the kinetic data was conducted. It was found, that combined effects of structures of pyridines and temperatures are non-additive. The isoparametric points with respect to the parameters of varied factors were evaluated.

Keywords: phenyloxirane, benzoic acids, pyridine, combined effects, cross correlations, isoparametric points.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Касьян Л. И. Синтез и аминолиз галогенсодержащих глицидиловых эфиров / Л. И. Касьян, В. А. Пальчиков, М. С. Чередниченко // Вісник Дніпропетровського університету. Хімія. – 2010. – Т. 16, № 3/1. – С. 55-63.
2. Regioselective nucleophilic opening of epoxides and aziridines under neutral conditions in the presence of β -cyclodextrin in water / B. Srinivas, V. Pavan Kumar, R. Sridhar et al. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – Vol. 261, No 1. – P. 1-5.
3. Беспалько Ю. Н. Влияние строения карбоновых кислот на активационные параметры каталитического ацидолиза эпихлоргидрина / Ю. Н. Беспалько, Е. Н. Швед, Н. М. Олейник // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 184-189.
4. Моделирование механизма катализа аминами ацидолиза эпихлоргидрина алифатическими и ароматическими карбоновыми кислотами / М. А. Синельникова, Е. Н. Швед, В. В. Усачев, Н. М. Олейник // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 164-170.
5. Dormer J. Kinetics and mechanism of reaction of aryl oxiranes with dinitrogen pentoxide in dichloromethane / J. Dormer, R. B. Moodie // Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions II. – 1994. – № 6. – P. 1195-1200.
6. Садовая И. В. Влияние структурных факторов на кинетику и региоселективность реакций арилоксиранов с аренсульфоновыми кислотами / И. В. Садовая // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 126 – 129.
7. Шпанько И. В. Энтальпийно-энтропийный компенсационный эффект в реакциях 3,5-динитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами: экспериментальное свидетельство феномена изопараметричности / И. В. Шпанько, И. В. Садовая // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 171-176.
8. Шпанько И. В. Влияние структуры и температуры на скорость реакции арилоксиранов с 3,5-динитробензойной кислотой в ацетонитриле / И. В. Шпанько, И. В. Садовая // Журнал органической химии. – 2005. – Т. 41, № 7. – С. 1011 – 1014.
9. Шпанько И. В. Кинетика и механизм реакций фенилоксирана с бензойными кислотами в ацетонитриле в некаталитических и каталитических условиях / И. В. Шпанько, И. В. Садовая // Украинский химический журнал. – 2003. – Т. 69, № 6. – С. 111-115.
10. Shpan'ko I. V. Cross correlation analysis of the reactions of 4-nitrophenyloxirane with arylsulfonic acids in dioxane / I. V. Shpan'ko, I. V. Sadovaya, A. M. Kitaigorodskii // Mendeleev Communications. – 2001. – № 2. – P. 83-84.

Поступила в редакцию 06.06.2011 г.

ПРО ІНФОРМАТИВНУ РОЛЬ ДЕЯКИХ СПІВВІДНОШЕНЬ МІЖ КОНСТАНТАМИ ІОННИХ РІВНОВАГ

В. В. Стецук

Показана розповсюдженість в довідниках грубих помилок в константах, оскільки загальна константа стійкості нейтрального комплексу, помножена на добуток розчинності малорозчинної сполуки того ж складу, завжди повинна бути меншою одиниці. На основі співвідношень між константами дисоціації електроліту та автопротолізу розчинника показана можливість класифікації кислот та основ за силою в протолітичних розчинниках, встановлення границь застосування закону адитивності електропровідності.

Ключові слова: розчинність, гранична ступінь дисоціації, амфотерний гідроксид, сила кислот та основ.

Вступ. В багатьох випадках застосування попередньої оцінки системи з іонними рівновагами з допомогою експресного тест-методу дозволяє виявити принципові особливості цих систем або вибрати раціональний метод подальшого розрахунку або навіть виявити наявність грубих помилок в величинах застосовуваних констант. На сьогодні експресна оцінка систем на основі чисельних значень самих констант іонних рівноваг та деяких найпростіших співвідношень з участю як констант, так й аналітичних концентрацій, в деякій мірі використовується для вибору раціонального шляху подальшого розрахунку [1, 2], але, на наш погляд, можливості цього підходу значно більші й в літературі представлені явно недостатньо. В літературі більше набув розповсюдження шлях прискореного одержання результатів з допомогою складання моделей іонних рівноваг [3, 4]. Але цей шлях є технічно складним, ми ж в даній роботі розглядаємо простіші в застосуванні тест-методи. Знайдені нами співвідношення дозволяють виявити принципові особливості систем, довести присутність грубих помилок в приведених в довідниках деяких константах іонних рівноваг, а також неузгодження в комплектуванні даних довідників. Приведені нами співвідношення для характеристики граничної кислотно-основної дисоціації в якійсь мірі протирічать загальноприйнятим в літературі поглядам, але наші співвідношення, на відміну від літературних, строго узгоджуються з законом діючих мас.

Узгодження між загальною константою стійкості нейтрального комплексу та добутком розчинності малорозчинної сполуки того ж складу. При коректному обчисленні розчинності малорозчинних сполук часто виникає потреба враховувати комплексоутворення, особливо утворення гідроксокомплексів [5]. В розрахунках іноді можна одержати нереально високі значення розчинності завідомо малорозчинних сполук в воді та в розчинах, в яких має місце комплексоутворення. Більш детальний аналіз ситуації приводить до висновку про явно нереальні чисельні значення деяких констант іонних рівноваг, прийняті в літературі, в тому числі в широко вживаних довідниках. В деяких випадках наявність грубих похибок в константах можна строго довести з допомогою запропонованого нами співвідношення.

Молярна розчинність нейтральної малорозчинної сполуки ML_n в розчині ліганда L дорівнює сумарній концентрації комплексоутворювача у всіх розчинних формах (в приведених виразах заряди комплексоутворювача M та ліганда не вказані):

$$S = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] + \dots + [ML_m].$$

В приведеному виразі $n \leq m$, при однакових за величиною зарядах комплексоутворювача та лігандів $n = 1$. Розчинність сполуки ML_n не може бути меншою від концентрації нейтрального комплексу, оскільки остання складає частину розчинності:

$$S \geq [ML_n] = \beta_n \cdot [M] \cdot [L]^n = \beta_n \cdot DP(ML_n).$$

Відмітимо, що концентрація нейтрального комплексу ML_n виражається виключно через постійні величини загальну константу стійкості n стадій β_n та добуток розчинності сполуки $DP(ML_n)$, тобто не залежить від концентрації ліганда. Молярна розчинність в воді та в дуже розведених розчинах ліганда малорозчинної сполуки менша одиниці:

$$\beta_n \cdot DP(ML_n) < 1. \quad (1)$$

Таким чином, добуток загальної константи стійкості нейтрального комплексу ML_n та добутку розчинності малорозчинної сполуки того ж складу завжди приймає значення менше одиниці. Останнє співвідношення залишається в силі й у випадку, коли розчинність цієї ж сполуки реалізується паралельно ще й іншими механізмами. Тоді в виразі розчинності з'являються додаткові члени, а вказана нерівність буде ще більш переконливою.

Приведемо для прикладу дані з широко застосовуваних довідників, які явно порушують обґрунтоване нами співвідношення. Запропоноване нами співвідношення дає підстави стверджувати, що в знаходженні вказаних в табл. 1 констант допущені грубі похибки, оскільки для малорозчинних сполук повинно виконуватись співвідношення:

$$\lg[\beta_n \cdot DP(ML_n)] < 0. \quad (2)$$

Таблиця 1

Значення логарифмів деяких добуток констант стійкості нейтральних комплексів з добутками розчинності малорозчинних сполук того ж складу в літературі

Малорозчинна сполука	$Ti(OH)_4$		$Zr(OH)_4$		$In(OH)_3$	$VO(OH)_2$	UF_4
$\lg[\beta_n \cdot DP(ML_n)]$	7,5	5,6	3,75	5,85	1,46	1,28	7,1
Література	6	7	6	7	7	6	8

Бачимо, що для деяких сполук в літературі добуток $\beta_n \cdot DP(ML_n)$ завищений на кілька порядків. Грубі похибки вказаного типу виявляються й в інших випадках з допомогою співвідношень (1) або (2). За нашими спостереженнями, грубі похибки вказаного типу частіше зустрічаються для сполук високозарядних катіонів. Зауважимо, що в приведених й наступних виразах фігурують концентраційні константи рівноваги, оскільки вони безпосередньо пов'язані із ступенем дисоціації й концентраціями.

Константи, що характеризують механізми розчинення осаду. Якщо відомий більш, ніж один, паралельний механізм розчинення осаду, то при обчисленні розчинності треба враховувати всі відомі паралельні процеси. Нехтувати можна тільки тими з них, які завідомо виражені набагато слабше в порівнянні з домінуючим процесом. На сьогодні розчинення амфотерних гідроксидів типу $M(OH)_3$ (M - метали типу Al, Cr, Ga) частіше прийнято виражати двома основними паралельними механізмами й відповідними добутками розчинності [6], один з яких характеризує основні, другий – кислотні властивості гідроксиду:

$$M(OH)_{3(m)} = M^{3+} + 3OH^-, \quad DP_1 = [M^{3+}] \cdot [OH^-]^3, \quad (3)$$

$$M(OH)_{3(m)} + 2H_2O = [M(OH)_4]^- + H_3O^+, \quad DP_2 = [M(OH)_4]^- \cdot [H_3O^+]. \quad (4)$$

Приведений хімізм ґрунтується на порівняно новому положенні про знаходження в лужному розчині катіонів амфотерних елементів типу алюмінію та цинку тільки у вигляді гідроксокомплексів [7, 8], хоча в деяких довідниках приводять добутки розчинності, в яких фігурують оксокомплекси [9] типу AlO_2^- та ін.

В цих же довідниках [6] для амфотерних гідроксидів двохвалентних металів приводять добутки розчинності, які, очевидно, представлені авторами як незалежні один від одного:

$$DP = [M^{2+}] \cdot [OH^-]^2, \quad (5), \quad DP^* = [M(OH)_3]^- \cdot [H_3O^+]. \quad (6)$$

Останній добуток розчинності можна виразити через типовий добуток розчинності (5), загальну константу стійкості трьох ступенів гідроксокомплексу та іонний добуток води:

$$DP^* = \beta_3 \cdot [M^{2+}] \cdot [OH^-]^3 \cdot [H_3O^+] = DP \cdot \beta_3 \cdot K_w.$$

Насправді чисельні значення обох добутоків розчинності повинні бути узгоджені між собою. Приведене в довіднику значення DP^* повинно дорівнювати добутку констант ($DP \cdot \beta_3 \cdot K_w$) (табл. 2).

Таблиця 2

Логарифми добутоків розчинності амфотерних гідроксидів DP^* з довідника [6] та еквівалентних добутоків констант іонних рівноваг

$\underline{M}$	Be	Pb	Sn	Zn
$-\lg(DP^* = [M(OH)_3]^- \cdot [H_3O^+])$	29,68	19,92	14,43	14,51
$-\lg(DP \cdot \beta_3 \cdot K_w)$	16,47	15,34	28,33	14,52
$\underline{M}$	Al	Cr	Ga	—
$-\lg(DP^* = [M(OH)_4]^- \cdot [H_3O^+])$	14,47	16,00	10,54	—
$-\lg(DP \cdot \beta_4 \cdot K_w)$	12,74	15,99	10,55	—

З табл. 2 видно, що вказане співвідношення для амфотерних гідроксидів двохвалентних металів й аналогічне співвідношення для трьохвалентних металів в довіднику [6] в більшості випадків грубо по-

рушуються. Добре узгодження спостерігається тільки для гідроксидів Zn, Cr, Ga , а для Be та Sn не узгодження перевищує 13 порядків. Таким чином, добутки розчинності (3) та (4), (5) та (6), або аналогічні добутки розчинності при іншій валентності амфотерного елементу не являються незалежними один від одного. Для двохвалентних металів $DP^* / DP = \beta_3 \cdot K_w$. Нема потреби приводити в довіднику обидва добутки розчинності, оскільки вони пов'язані між собою через широко вживані константи, а якщо й приводити, то тільки узгоджені значення.

В деяких випадках хімізм розчинення даної твердої фази змінюється із зміною деяких умов і, перш за все, водневого показника pH розчину. Наприклад, осад $Ca_3(PO_4)_2$ при підкисленні розчину перетворюється в $CaHPO_4$, при подальшому підкисленні останній також може перетворюватись. Щоб була можливість розраховувати розчинність фосфату кальцію і взагалі іонну рівновагу в системі в широкому діапазоні pH , треба в конкретному довіднику приводити одночасно добутки розчинності не тільки $Ca_3(PO_4)_2$, а й інших твердих фаз, в які може перетворюватись приведена тверда фаза із зміною кислотності. Очевидно, що фосфат кальцію являється далеко не єдиною сполукою, що перетворюється в інші тверді фази із зміною кислотності. Є сенс об'єднувати в одному довіднику добутки розчинності всіх твердих фаз, які можуть взаємоперетворюватись одна в одну із зміною pH . В багатьох довідниках на сьогодні такі добутки розчинності, наприклад, стосовно фосфатів й арсенатів в певній мірі роз'єднані [10].

Константи, що характеризують граничну дисоціацію електролітів. Відомо, що ступінь електrolітичної дисоціації α електролітів збільшується з розведенням. Але саме значення граничного ступеня дисоціації α_0 на сьогодні являється дискусійним. Відповідь, узгоджена з законом діючих мас, приведена в роботах [11, 12], загальноприйнята точка зору приведена в багатьох роботах, наприклад [13, 14]. Практично граничний ступінь дисоціації

$$\alpha' = \alpha_0(1 - \delta) \quad (7)$$

з розведенням електроліту досягається при концентрації, яку позначимо через C' . В останньому виразі $\delta \ll 1$, чисельне значення δ залежить від прийнятого наближення. Питання про знаходження концентрації C' , що відповідає практично граничній дисоціації кислот та основ, розв'язане строго в роботах [12, 15]. Значна частина інформації про орієнтовні чисельні значення α_0, α' та C' може бути виражена через співвідношення деяких констант дисоціації електролітів та протолітичних розчинників.

Розглянемо спочатку питання про чисельне значення граничного ступеня електrolітичної дисоціації кислот та основ в протолітичних розчинниках. Граничний ступінь електrolітичної дисоціації нейтральних кислот HA_n та основ в протолітичних розчинниках виражається через константи кислотності (в даному випадку вони являються константами кислотної дисоціації) або основності та константу автопротолізу розчинника K_{SH} [11, 12]:

$$\alpha_0 = K / (K + \sqrt{K_{SH}}) \quad (8)$$

Тому співвідношення

$$K \ll \sqrt{K_{SH}} \quad (9)$$

вказує на те, що дана кислота або основа малодисоційовані й при безкінечному розведенні, а при

$$K \gg \sqrt{K_{SH}} \quad (10)$$

кислота або основа при безкінечному розведенні дисоційовані на іони практично повністю.

Із ступенем електrolітичної дисоціації електроліту при безкінечному розведенні тісно пов'язане формулювання законів адитивності властивостей електроліту. Так, закон Кольрауша адитивності електропровідності при безкінечному розведенні виконується тільки для тих кислот й основ, константи дисоціації яких задовольняють умові (10). Обмеження в застосуванні закону Кольрауша були обґрунтовані в роботах [12, 15]. Але в літературі більшість авторів закон Кольрауша застосовують до слабких електролітів без обмежень [13], що протирічить закону діючих мас й не підтверджено експериментально.

Залежність $C' = f(K)$ в протолітичних розчинниках проходить через мінімум при значеннях констант дисоціації кислот та основ [12, 15]

$$K = \sqrt{K_{SH}} \quad (11)$$

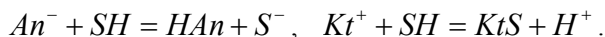
При цьому практично граничний ступінь дисоціації дорівнює 0,5.

Показано [15], що для надзвичайно слабких кислот або основ, для яких

$$pK \geq pK_{SH} \quad (12)$$

концентрація, при якій досягається їх практично гранична дисоціація, знаходиться в діапазоні доступних робочих концентрацій.

Співвідношення типу (7–12) будуть справедливими для процесів сольволізу типу



константи основності та кислотності яких дорівнюють відповідним константам сольволізу [1]:

$$K_b = K_{solv} = \frac{K_{SH}}{K_{a,HAn}} = \frac{[HAn] \cdot [S^-]}{[An^-]}, \quad K_a = K_{solv} = \frac{K_{SH}}{K_{b,KtS}} = \frac{[KtS] \cdot [H^+]}{[Kt^+]}.$$

В цьому випадку в приведених виразах будуть фігурувати константи кислотності або основності, що дорівнюють відповідним константам сольволізу, а замість ступеня дисоціації буде ступінь сольволізу.

На нашу думку, приведені вище характеристики граничної дисоціації через співвідношення констант можуть стати основою для створення системи класифікації кислот та основ за силою в протолітичних розчинниках.

Висновки. Деякі співвідношення констант іонних рівноваг дозволяють швидко виявити принципові особливості систем іонних рівноваг. Строго показано, що деякі значення співвідношень констант принципово неможливі й порушення цього правила доводить наявність грубих помилок в літературних даних. В кожному конкретному довіднику рекомендується мати повний комплект добутоків розчинності, що дозволяє розраховувати розчинність даної твердої фази з врахуванням можливих паралельних процесів й з врахуванням можливих перетворень початкової твердої із зміною кислотності розчину.

РЕЗЮМЕ

Строго показано, что общая константа стойкости нейтрального комплекса, умноженная на произведение растворимости малорастворимого соединения того же состава, может принимать значения только меньше единицы. Это правило нарушается во многих справочниках, что свидетельствует о наличии грубых ошибок в указанных справочных данных. Показана возможность классификации кислот и оснований по силе в протолитических растворителях на основе соотношений между константами кислотности или основности и константами автопротолиза растворителя.

Ключевые слова: растворимость, предельная степень диссоциации, амфотерный гидроксид, сила кислот и оснований.

SUMMARY

It is exactly defined that general stability constant of the neutral complex multiplied by the product of slightly soluble compound solubility of the same composition may take the value only less than one. This rule is violated in many handbooks and as a result there are major mistakes in the stated handbook data. The opportunity to classify acids and bases according to the strength in protolytic solvents based on the correlation between acids constants or basicity of the electrolyte and autoprotolysis constants of the solvent has been shown.

Keywords: solubility, limiting degree of dissociation, amphoteric hydroxide, the strength of acids and bases.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кристиан Г. Аналитическая химия. Т. 1 / Г. Кристиан. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 623 с.
2. Неділько С. А. Математичні методи в хімії / С. А. Неділько. – К.: Либідь, 2005. – 256 с.
3. Асадов С. М. Расчет растворимости малорастворимых солей в водном растворе / С. М. Асадов // Азербайджанский химический журнал. – 2007. – № 1. – С. 137-139.
4. Huang J. Prediction of solubilities of salts, osmotic coefficients and vapor- liquid equilibria for single and mixed solvent electrolyte systems using the LIQUAC model / J. Huang, J. Li, J. Gmehling // Fluid Phase Equil. – 2009. – No 1. – P. 8-20.
5. Расчет минимальной растворимости гидроксидов тяжелых металлов в воде / В. П. Святохина, О. Ю. Исаева, С. В. Пестриков, Н. Н. Красногорская // Журнал физической химии. – 2002. – № 8. – С. 1416-1417.
6. Лидин Р. А. Константы неорганических веществ: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко; под ред. Р. А. Лидина. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
7. Спицын В. И. Неорганическая химия. Ч. 1 / В. И. Спицын, Л. И. Мартыненко. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 480 с.
8. Бабков А. В. Амфотерные вещества / А. В. Бабков, В. А. Попков // Химия в школе. – 2010. – № 9. – С. 49- 53.
9. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Часть 1/ Под ред. И. П. Калинин, В. И. Мосичева, А. А. Карцовой, М. И. Булатова. – СПб.: Мир и Семья, 2002. – 964 с.
10. Волков А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
11. Коренман И. М. Аналитическая химия малых концентраций / И. М. Коренман. – М.: Химия, 1967. – 168 с.
12. Стецик В. В. Вопросы теории электролитической диссоциации в водных растворах кислот и оснований / В. В. Стецик // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1980. – Вып. 9. – С. 1091-1095.
13. Стромберг А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2009. – 528 с.
14. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено. – М.: Техносфера, 2008. – 360 с.
15. Стецик В. В. Концентрації практично граничного ступеня електролітичної дисоціації кислот та основ у розчинниках з автопротолизом / В. В. Стецик // Український хімічний журнал. – 2010. – № 6. – С. 93-97.

Надійшла до редакції 31.08.2011 р.

УДК 575.24.576.831.48

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НЕМИШЕННЫХ МУТАЦИЙ ЗАМЕНЫ ОСНОВАНИЙ ПРИ СКЛОННОМ К ОШИБКАМ ИЛИ SOS-СИНТЕЗУ ДВУХЦЕПОЧЕЧНОЙ ДНК, СОДЕРЖАЩЕЙ В ОБЕИХ ЦЕПЯХ ЦИС-СИН ЦИКЛОБУТАНОВЫЕ ЦИТОЗИНОВЫЕ ДИМЕРЫ

Е. А. Гребнева

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

В настоящее время в рамках общепринятой полимеразной парадигмы мутагенеза предполагается, что немишеннные мутации это мутации, которые образуются на не поврежденных участках ДНК. В работе разрабатывается альтернативная, полимеразно-таутомерная модель ультрафиолетового мутагенеза. Изучен один из механизмов образования немишеннных мутаций замены оснований, когда мутагенные *цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры расположены в обеих нитях ДНК, недалеко друг от друга. Анализируется синтез через повреждение такой двухцепочечной ДНК, которая в обеих цепях содержит *цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры, одно или оба основания в которых находятся в редких таутомерных формах. Повреждениями ДНК, которые приводят к появлению немишеннных мутаций замены оснований, в этом случае являются молекулы гуанина в редких таутомерных формах. Структурный анализ встраивания канонических оснований напротив таких молекул гуанина опирается на тот факт, что при синтезе через повреждение модифицированные или специализированные ДНК-полимеразы встраивают напротив димеров такие канонические основания, которые способны образовывать водородные связи с матричными основаниями ДНК. Показано, что один тип потенциальных немишеннных мутаций может приводить только к транзиции, другой тип потенциальных немишеннных мутаций может приводить только к транзиции или гомологичной трансверсии. Два других типа могут давать только бреши в один нуклеотид, три других типа могут или не приводить к мутациям, или давать мутации замены оснований.

Ключевые слова: УФ-мутагенез, немишеннный мутагенез, *цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры, водородные связи, SOS-синтез ДНК, склонный к ошибкам синтез ДНК, немишеннные мутации замены оснований.

Введение. Тенденция, замеченная еще 30 лет тому назад, что рак молодеет и нагнет, только усиливается. Нестабильность генома, главная причина образования онкологических заболеваний [1], которые, как известно, практически не поддаются лечению, характеризуется аномально высоким уровнем образования немишеннных и задерживающихся мутаций [2]. Немишеннным мутагенезом называется ветвь SOS мутагенеза, когда мутации появляются на, как предполагается, неповрежденных участках ДНК. Другими словами, под действием SOS обстоятельств индуцируется мутаторная активность, что приводит к появлению мутаций в «очевидном отсутствии повреждений ДНК» [3]. К немишеннному мутагенезу приводит работа ряда ДНК-полимераз. ДНК-полимераза IV *Escherichia coli* способна вести безошибочный и ошибочный синтез через повреждение, она активно вызывает и немишеннный, и мишеннный SOS мутагенез. Репликация «неповрежденной» молекулы ДНК с помощью ДНК-полимеразы pol V, UmuD', RecA, и белка, связывающего одностороннюю ДНК *Escherichia coli*, приводит к немишеннному SOS мутагенезу. При немишеннном мутагенезе преобладают, преимущественно, мутации замены оснований. Эти процессы характеризуются высокой частотой образования трансверсий [4 – 6]. Немишеннные мутации появляются исключительно как ошибочное спаривание или как неспаренные основания [7, 8].

Общепринятая в настоящее время парадигма, связывает причину образования мутаций исключительно со спорадическими ошибками ДНК-полимераз. Ряд работ опирается на тот факт, что существуют ДНК-полимеразы с низкой точностью синтеза, такие как ДНК-полимеразы IV и V *E. coli*. Эти и другие работы объясняют причины появления мутаций, опираясь на так называемое “A-rule” [9]. Экспериментально было обнаружено, что ДНК-полимеразы чаще всего встраивают аденин напротив сайтов лишенных оснований и напротив тиминовых циклобутановых димеров. А напротив циклобутановых пиримидиновых димеров и (6-4) фотопродуктов, содержащих тимин и цитозин, ДНК-полимеразы чаще всего встраивают гуанин. Эти закономерности получили название “A-rule”. Предполагается, что напротив димеров ДНК-полимеразы встраивают некомплементарные основания, то есть такие основания, которые не способны образовывать водородные связи с матричными основаниями. Однако подход, опирающийся исключительно на полимеразную парадигму, является ограниченным, противоречит ряду экспериментальных фактов и не способен объяснить ряд явлений мутагенеза [10].

Поэтому в ряде работ была предпринята попытка разработать такую модель ультрафиолетового (УФ) мутагенеза, которая опиралась бы и согласовывалась бы со всеми существующими данными [10 – 18]. Была высказана идея, что при образовании димеров могут изменяться таутомерные состояния входящих в них оснований [2]. Разработан механизм изменения таутомерных состояний оснований при облучении двухцепочечной ДНК ультрафиолетовым светом [2, 5]. Было показано, что к мишенным мутациям замены оснований

приводит такие *цис-син* циклобутановые пиримидиновые димеры, одно или оба основания в которых находятся в редких таутомерных формах [10, 15]. В рамках полимеразно-таутомерной модели УФ мутагенеза были изучены механизмы образования немишеных мутаций [16 – 19]. Был предложен также механизм немишенного мутагенеза, когда на участке ДНК имеются только немутационные димеры [17]. Показано, что его источник – это потенциальные мутации, являющиеся парами оснований цитозин - гуанин, находящихся в редких таутомерных формах, таких, что атомы водорода первой и второй водородной связей, отвечающих за спаривание оснований, одновременно перешли к партнерам по водородным связям. Согласно [20], такие таутомерные состояния будут устойчивыми. Если такие потенциально мутагенные повреждения ДНК находятся в небольшой окрестности от димера, то в результате SOS-репликации они дают или транзиции или гомологичные трансверсии. Роль димеров при этом сводится к индукции SOS-системы.

Проанализирован случай, когда мутагенные тиминовые димеры имеются в обоих цепях ДНК недалеко друг от друга. Рассмотрен такой вариант, когда в результате синтеза ДНК напротив димеров возникли пострепликативные бреши. Они застраиваются с помощью такой пострепликативной SOS-репарации, когда эти пострепликативные бреши застраиваются в результате синтеза *de novo*. Потенциально мутагенными изменениями структуры ДНК, приводящими к немишенным мутациям замены оснований, в данном случае являются молекулы аденина, находящиеся в редких таутомерных формах. Изменение таутомерного состояния аденинов произошло при изменении таутомерных состояний комплементарных тиминов, образовавших димеры в результате безызлучательной релаксации возбужденного состояния УФ-кванта [14]. Такие потенциальные мутации могут приводить к транзициям, трансверсиям и брешам в один нуклеотид. То есть могут вызывать и мутации сдвига рамки. Одна и та же потенциальная мутация может приводить как к транзиции, так и к трансверсии. Какая именно мутация появится, зависит от ДНК-полимеразы и ассоциированных с ней ферментов [14]. В настоящей работе мы исследуем механизмы образования немишеных мутаций замены оснований при синтезе через повреждение участка ДНК, содержащего в обеих цепях ДНК в небольшой окрестности друг от друга *цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры, одно или оба основания в которых находятся в редких таутомерных формах.

Роль ДНК-полимераз IV и V *Escherichia coli* в немишенном мутагенезе. В настоящее время немишеный мутагенез лучше всего изучен у бактерий. Клетки *Escherichia coli* реагируют под воздействием агентов, повреждающих молекулу ДНК. В ответ на SOS-стресс они индуцируют SOS-ответ, который ведет к повышению частоты мутаций. Такой SOS-ответ клеток *Escherichia coli* проявляется на участках ДНК, имеющих повреждения, которые приводят к остановке вилки репликации, а так же на, так называемой, «неповрежденной» ДНК, в результате он действует двумя механизмами. Во-первых, это репликация через повреждение, процесс, в котором мутации образуются вследствие ошибочного встраивания напротив повреждений (мишеный мутагенез). И, во-вторых, это индуцибельная мутаторная деятельность, которая, как предполагается, действует на неповрежденные сайты (немишеный мутагенез) [21].

Немишеный мутагенез хромосом нуждается в SOS-индуцибельных белках RecA, UmuD', и UmuC [4], тех же самых белках, которые необходимы для репликации через повреждение. Кроме того, эти процессы характеризуются мутационной специфичностью, а именно, высокой частотой образования трансверсий [4 – 6]. Немишеные мутации появляются исключительно как ошибочное спаривание или как неспаренные основания [7, 8]. Другой путь немишенного мутагенеза наблюдается в необлученном фаге λ при инфицировании клеток *E. coli*, облученных ультрафиолетом, таким необлученным фагом [22]. Немишеный мутагенез этого фага нуждается в продуктах генов *dinB*, *uvrA*, и *polA* [7, 23 – 25] и дает мутации сдвига рамки [26].

Активация белка RecA повышает уровень спонтанных мутаций в бактериальной ДНК. Число мутаций в *Escherichia coli* значительно возрастает в нитях, лишенных репарации несовпадений, в которых ошибки репликации не исправляются. Это предполагает, что большинство (90%) мутаций, возникает через исправимые, то есть немишеные ошибки репликации. Этот мутаторный эффект подавляется мутацией в гене *umuC* [7]. Генетическая нестабильность мутантов *dam recA730* вызывается высоким уровнем ошибок репликации, которые индуцирует мутация *recA730*, генерирующая уничтожение соответствующей репарации несовпадений на двух неметилованных нитях ДНК [7]. В *Escherichia coli*, два члена Y семейства полимераз выражаются в качестве части индуцибельного SOS ответа, это ДНК-полимераза IV (Pol IV) и ДНК-полимераза V (Pol V). Обе обладают низким уровнем корректорских функций и характеризуются как ДНК-полимеразы с низкой точностью [7, 8, 27].

Было показано, что *dinB* (гомолог *umuC*) кодирует в *Escherichia coli* склонную к ошибкам ДНК-полимеразу, охарактеризованную как pol IV, которая имеет тенденцию создавать мутации сдвига рамки [8]. ДНК-полимераза IV (pol IV) в *Escherichia coli* является членом Y семейства ДНК-полимераз (DinB/UmuC/Rad30/Rev1 супер - семейства или Y семейства). Мутанты *dinB* активно вызывают и немишеный, и мишеный SOS мутагенез [23, 25]. В нормальных клетках ДНК-полимераза Pol IV присутствует на относительно высоком уровне (~250 молекул на клетку), по сравнению с 30 молекулами репликативной ДНК-полимеразы Pol III. Уровень экспрессии гена ДНК-полимеразы DNA IV хромосомы в 6-12 раз выше, чем для других SOS-индуцированных ДНК-полимераз в *E. coli*, а именно, ДНК-полимераз pol

II (PolB) или pol V (UmuDC), соответственно. При SOS индукции уровень ДНК-полимеразы Pol IV повышается в 10 раз [28]. ДНК-полимераза IV способна вести безошибочный и ошибочный синтез через повреждение, зависящий от природы повреждений ДНК и последовательности оснований [29].

ДНК-полимераза V *Escherichia coli* является ДНК-полимеразой, способной вести синтез через повреждение, она является высоко мутагенной [21]. Эта реакция нуждается, кроме полимеразы pol V, в белках UmuD', RecA, и белке, связывающем однострессовую ДНК. ДНК-полимераза pol V производит точечные мутации с частотой 2.1×10^{-4} на нуклеотид, в 41 раз выше, чем холоинзим ДНК-полимеразы III. В спектре мутаций, вызываемых pol V, преобладали трансверсии (53%), которые образовывались с частотой 1.3×10^{-4} на нуклеотид, в 74 раза выше, чем при работе холоинзима pol III. Преобладание трансверсий и другие характеристики были подобны тому, что наблюдалось для немишенного мутагенеза *in vivo* (SOS мутаторной активности). Был сделан вывод о том, что репликация с помощью pol V, в присутствии UmuD', RecA, и белка, связывающего однострессовую ДНК, является основой немишенного SOS мутагенеза хромосом [21].

Описанная выше репликация ДНК при заполнении брешей ДНК-полимеразой pol V характеризуется тремя элементами. Во-первых, она нуждается в UmuD', RecA, и белке, связывающем однострессовую ДНК. Во-вторых, она очень мутагена, генерируя точечные мутации (замены оснований и сдвига рамки) с частотой в 35 раз выше, чем холоинзим ДНК-полимеразы pol III. И, в-третьих, она имеет специфичность в образовании мутаций, а именно, тенденцию к формированию трансверсий. Хотя в спектре мутаций, генерируемом холоинзимом ДНК-полимеры pol III, преобладают мутации сдвига рамки (45%), в спектре мутаций ДНК-полимеразы pol V преобладают трансверсии (53%). Эти характеристики являются сходными и для таких же характеристик при немишенном мутагенезе [21].

При каких обстоятельствах ДНК-полимераза pol V может производить мутации? Это возможно, когда pol V действует в однострессовых брешах, которые образовались во время репликации, репарации или транскрипции ДНК в SOS-индуцированных клетках. Такие брешы могут формироваться даже в отсутствие повреждений ДНК, то есть когда репликация прерывается во время процессов рекомбинации или транскрипции. Кроме того, ДНК-полимераза pol V может продуцировать мутации в окрестности повреждений [21]. Когда вилка репликации блокируется на повреждении ДНК, ДНК-полимераза pol V может продолжать синтез значительно дальше от повреждения, что ведет к повышению частоты мутаций на участках ДНК, находящихся ниже этого повреждения [30]. Точность ДНК-полимеразы V, когда она копирует сайты «неповрежденной» матрицы, приблизительно одинакова для почти всех типов ошибочных пар [31]. Это так же свидетельствует о том, что склонная к ошибкам ДНК-полимераза V ответственна за SOS-индуцируемый немишеный мутагенез [21, 27, 31].

Оказалось, что синтез молекулы ДНК, содержащей такие повреждения ДНК как ТТ (6–4) фотопродукты, ТТ *цис-син* циклобутановые фотодимеры и сайты без оснований, происходит через 30 секунд после активации ДНК-полимеразы V в присутствии белков RecA (RecA*), SSB и β , γ - процессивного комплекса ДНК-полимеразы III. ДНК-полимераза V встраивает гуанин напротив 3'-тимина в ТТ (6–4) фотопродуктах. ДНК-полимераза V копирует неповрежденную ДНК с низкой точностью, вероятность ошибки составляет от 10^{-3} до 10^{-4} , ДНК-полимераза IV синтезирует в 5 – 10 раз более точно. Белок RecA приводит к увеличению скорости синтеза ДНК-полимеразой V в 15000 раз. А белок RecA и β , γ – комплекс приводит к увеличению скорости синтеза ДНК-полимеразой IV в 3000 раз. Однако обе полимеразы демонстрируют низкую процессивность, добавляя от 6 до 8 нуклеотидов до диссоциации. [31].

Контроль, производимый ДНК-полимеразой и ассоциированными с ними ферментами за правильностью встраивания оснований. Пусть после облучения молекулы ДНК ультрафиолетовым светом в ней образовались *цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры.

На рис. 1 представлена SOS-репликация ДНК, содержащей в обеих цепях близко расположенные *цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры: а) участок молекулы ДНК, содержащий димеры CC_1^* , CC_2^* , CC_3^* , CC_4^* , CC_5^* , CC_6^* и CC_7^* , где молекулы цитозина находятся в редких таутомерных формах. Напротив этих димеров расположены молекулы гуанина G_1^* , G_2^* , G_3^* , G_4^* , G_5^* , G_6^* и G_7^* , находящиеся в редких таутомерных формах; б) молекула ДНК, реплицируется с помощью модифицированной или специализированной ДНК-полимеразой. Образуется две дочерних молекулы ДНК, содержащие разные немишенные мутации замены оснований, когда напротив G_2^* встраивается молекула тимина или канонического цитозина.

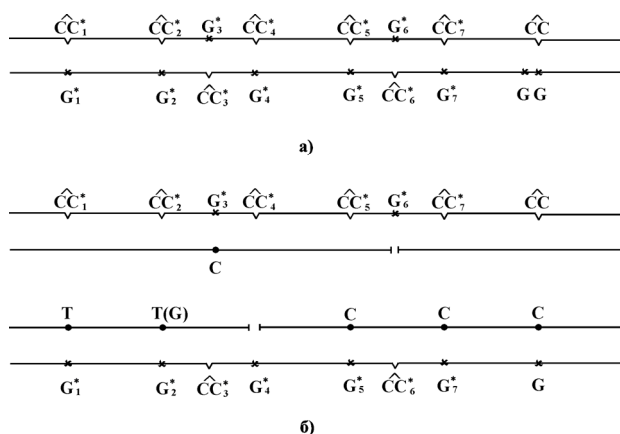


Рис. 1

Димер СС, оба основания в котором находятся в канонических таутомерных формах, изображен на рис. 2, а. Димер CC_i^* содержит цитозин C_i^* ($i = 1 \div 7$), находящийся в редкой таутомерной форме, соответствующей рис. 2, б – 2, з. Напротив димеров СС находятся гуанины в канонических таутомерных формах, напротив димеров CC_i^* ($i = 1 \div 7$) находятся гуанины в редких таутомерных формах. Они соответствуют молекулам гуанина на рис. 2, б – 2, з.

После облучения молекулы ДНК ультрафиолетовым светом в ней образуются *цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры. Таутомерная форма молекул цитозина, входящих в состав димера, может измениться так, как изображено на рис. 2 [12, 13]. Все эти таутомерные состояния будут устойчивыми из-за разрывов водородных связей между спаренными основаниями ДНК [10]. В процессе образования димеров и изменения таутомерного состояния входящих в них оснований, происходит изменение таутомерного состояния и в спаренных с ними основаниях [12, 13]. Пусть вышеописанные димеры появились в обеих цепях ДНК недалеко друг от друга так, как это изображено на рис. 1, а. Тогда в обеих цепях ДНК напротив цитозиновых димеров (рис. 1, а) будут находиться молекулы гуанина G_i^* $i = \overline{1, 7}$ редких таутомерных формах, соответствующих изображенным на рис. 2, б – 2, з.

Рассмотрим синтез молекулы ДНК через такие повреждения. При безошибочном синтезе ДНК-полимераза, совершив ошибку, диссоциирует от праймера, в результате $3' \rightarrow 5'$ -экзонуклеаза отщепляет ошибочный нуклеотид [32-34]. Синтез через повреждения возможен в нескольких случаях. Во-первых, SOS-индуцированный холофермент может сформировать структуру «скользящей скрепки», которая удерживает ДНК-полимеразу на праймере, обеспечивая высокопроцессивный синтез и не позволяя $3' \rightarrow 5'$ -экзонуклеазе удалять ошибочные нуклеотиды [35-38]. Во-вторых, могут быть синтезированы специализированные ДНК-полимеразы, такие как ДНК-полимераза IV или V *Escherichia coli* [21, 8, 28] или специализированные ДНК-полимеразы млекопитающих [39-43].

Посмотрим, что получится, если синтез участка ДНК, изображенного на рис. 1, б, будут вести такие ДНК-полимеразы. *Цис-син* циклобутановые цитозиновые димеры приведут к мишенному мутагенезу [15, 16]. Однако из-за того что такие димеры имеются в обеих цепях ДНК, того, что они расположены недалеко друг от друга и из-за того, что входящие в них цитозины изменили свое таутомерное состояние, в противоположных цепях имеются новые повреждения структуры ДНК. Это молекулы гуанина, находящиеся в редких таутомерных формах (рис. 2, б). Выясним, какие основания, находящиеся в канонических таутомерных формах можно встроить напротив гуанинов, находящихся в таутомерных формах, соответствующих изображенным на рис. 2, б – 2, з. Будем считать, что обе цепи ДНК застраиваются такими ДНК-полимеразами.

Узнаем, какие из канонических оснований будут встроены SOS-модифицированной ДНК-полимеразой напротив молекул гуанина, находящихся в редких таутомерных формах, изображенных на рис. 1, а. Для этого посмотрим, что дает контроль над тем, чтобы между основаниями матричной ДНК и встраиваемыми основаниями могли образовываться водородные связи. Как было показано в работе [10], при склонном к ошибкам синтезе или SOS-синтезе ДНК-полимеразы встраивают напротив димеров такие основания, которые могут образовывать водородные связи с основаниями матричной ДНК, так же как и при безошибочном синтезе ДНК. Естественно, точно тоже будет происходить и при синтезе участка ДНК, содержащего основания в редких таутомерных формах. Поскольку основание G_i^* (рис. 2, б) находится в небольшой окрестности от димера CC_2^* , нуклеотид напротив него будет встроено модифициро-

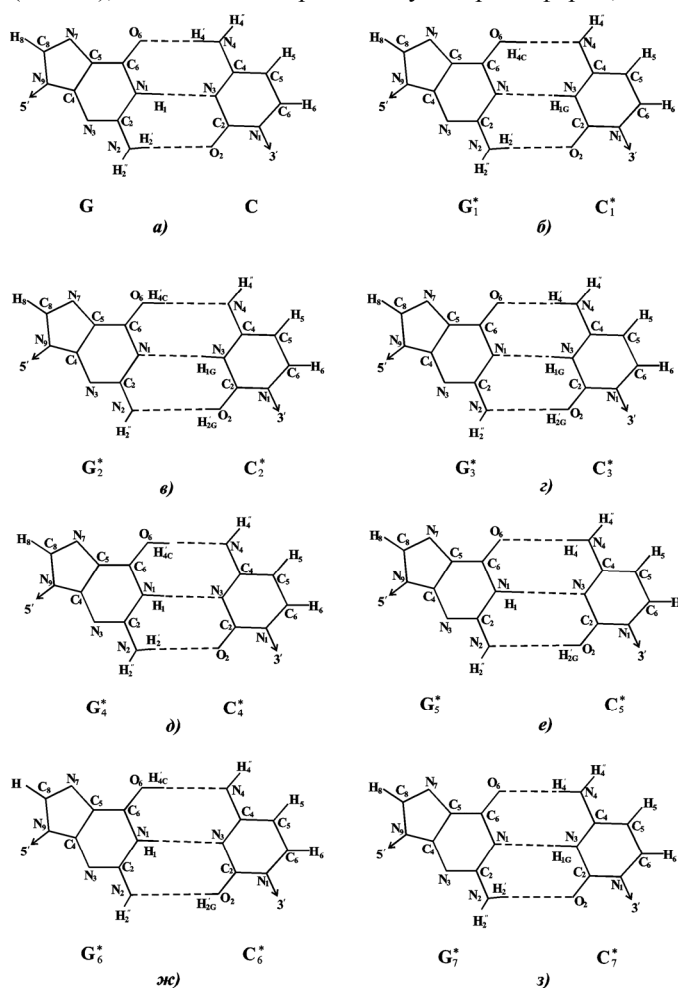


Рис. 2. а) – Уотсон-Криковская пара гуанин-цитозин; б) – з) – возможные новые таутомерные состояния гуанина и цитозина, появляющиеся в результате образования цитозиновых димеров.

ванної или специализированной ДНК-полимеразой. ДНК-полимераза проверит, может ли встраиваемый нуклеотид образовать водородные связи с основанием матрицы G_1^* , но в случае появления неканонической пары оснований ошибочный нуклеотид не будет удален [10].

Молекула гуанина G_1^* (рис. 2, б) может образовать водородные связи только с тимином (рис. 3, а). Следовательно, напротив гуанина G_1^* ДНК-полимераза может встроить только тимин (рис. 3, а). Молекула гуанина G_2^* (рис. 2, в) может образовывать водородные связи или с тимином (рис. 3б) или с гуанином (рис. 3в). Следовательно, напротив гуанина G_2^* ДНК-полимераза может встроить или тимин (рис. 3, б), или гуанин (рис. 3, в). Молекулы гуанина G_4^* и гуанина G_6^* , находящиеся в редких таутомерных формах, соответствующих изображенных на рис. 2, д и рис. 2, ж, не могут образовывать водородные связи ни с одним из канонических оснований. Молекулы гуанина G_3^* (рис. 2, г), G_5^* (рис. 2, е) и G_7^* (рис. 2, з), находящиеся в редких таутомерных формах могут образовывать водородные связи с цитозином.

Поскольку напротив гуанина G_1^* (рис. 2, б) ДНК-полимераза может встроить только тимин, то в следующем цикле репликации напротив тмина будет встроено аденин и возникнет немишенная транзиция $G-C \rightarrow A-T$ (рис. 3, в). Если напротив молекулы гуанина G_2^* будет встроено тимин, то точно так же появится немишенная транзиция $G-C \rightarrow A-T$ (рис. 3, в). Но если напротив молекулы гуанина G_2^* (рис. 2, в) будет встроено гуанин, то это приведет появлению немишенной гомологичной трансверсии $G-C \rightarrow C-G$ (рис. 3, в). Так как напротив молекул гуанина G_4^* (рис. 2, д) и гуанина G_6^* (рис. 2, ж), ДНК-полимераза не может встроить ни одно из канонических оснований так, что бы между ними образовались водородные связи, то при синтезе через повреждение ДНК-полимераза может оставить брешь в один нуклеотид, что может вызвать немишенные мутации сдвига рамки. Если напротив молекул гуанина G_3^* (рис. 2, г), G_5^* (рис. 2, е) и G_7^* (рис. 2, з) ДНК-полимераза встроит цитозин, то такие повреждения не вызовут мутаций (рис. 3, в), но возможно и образование не канонических пар оснований и, следовательно, образование немишенных мутаций замены оснований. На рис. 1 изображен такой вариант, когда молекулы гуанина G_3^* (рис. 2, г), G_5^* (рис. 2, е) и G_7^* (рис. 2, з) не вызывают мутаций.

Выводы. В настоящей работе проанализирован на качественном уровне случай, когда мутагенные цитозинозные димеры имеются в обеих цепях ДНК недалеко друг от друга. Рассмотрен склонный к ошибкам синтез ДНК млекопитающих и SOS-репликация ДНК бактерий. Потенциально мутагенными изменениями структуры ДНК в данном случае являются молекулы гуанина, находящейся в редкой таутомерной форме. Изменение таутомерного состояния гуанинов произошло при изменении таутомерных состояний комплементарных цитозинов, образовавших димеры в результате безызлучательной релаксации УФ-кванта.

Установлено, что один тип таких потенциальных мутаций может приводить только к немишенным транзициям, другой тип вызывать как немишенным транзиции, так и немишенные гомологичные трансверсии. Два типа таких повреждений ДНК могут давать брешь в один нуклеотид, то есть могут вызывать и немишенные мутации сдвига рамки. Три других типа потенциальных немишенных мутаций может не давать мутаций, а может вызвать мутации замены оснований. Какая именно мутация появится, зависит от вида модификации ДНК-полимеразы и ассоциированных с ней ферментов.

РЕЗЮМЕ

Розроблюється полімеразно-таутомерна модель ультрафіолетового мутагенезу. Вивчається один з механізмів формування немишених мутацій заміни основ, коли мутаційні *цис-син* циклобутанові цитозинові димери розташовані у обох ланцюгах ДНК в невеликій околиці одно від одного. Аналізується синтез через пошкодження такої двохланцюгової ДНК, що має в обох ланцюгів *цис-син* циклобутанові пиримидинові димери, одна або обидві бази яких знаходяться в рідких таутомерних станах. Пошкодженнями ДНК, що приводять до появи немишених мутацій заміни баз у цьому випадку є молекули гуаніну що знаходяться у рідких таутомерних формах. Структурний аналіз вбудовування канонічних баз навпроти таких молекул гуаніну, опирається на той факт, що при синтезі ДНК за допомогою модифікованих або спеціалізованих ДНК-полімераз вбудовують навпроти димерів такі канонічні бази, що здібні формувати

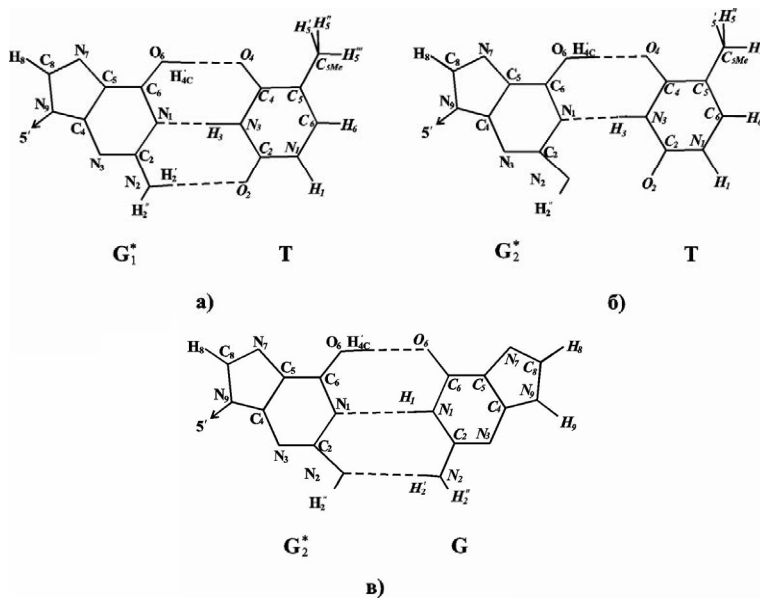


Рис. 3. Возможные пары оснований ДНК, образующиеся между основаниями в редких и канонических таутомерных конфигурациях. (а) G_1^* и Т; (б) G_2^* и Т; (в) G_2^* и G

водневі зв'язки з базами матричної ДНК також як і при безпомилковому синтезі. В результаті один тип потенційних немішених мутацій може привести тільки до транзиції, інший тип потенційних немішених мутацій може привести тільки до транзиції, або до гомологічної трансверсії. Два інших типи потенційних немішених мутацій можуть давати тільки бреші в один нуклеотид. Три інших типи потенційних немішених мутацій можуть або не приводити до мутацій, або давати мутації заміни баз.

Ключові слова: УФ-мутагенез, немішений мутагенез, *цис-син* циклобутанові цитозинові димери, водневі зв'язки, SOS-синтез ДНК, схильний до помилок синтез ДНК, немішенні мутації зміни основ.

SUMMARY

A polymerase-tautomer model of ultraviolet mutagenesis is developed. One of the mechanisms of untargeted substitutions mutations formation when mutagenous *cis-syn* cyclobutane pyrimidine dimers are in both strands of DNA in small vicinity is studied. Error-prone and SOS-synthesis of double-stranded DNA having *cis-syn* cyclobutane pyrimidine dimers, with one or both bases in a rare tautomeric conformation, is analyzed. Damages of DNA which cause untargeted substitutions mutations are the molecules of guanines were in the rare tautomeric forms and were in a small neighborhood from dimers. The structural analysis is based on that fact that during SOS or error-prone synthesis the DNA polymerase inserts canonical bases opposite the dimers; the inserted bases are capable of forming hydrogen bonds with bases in the template DNA. In result one type of potential mutations may result only transitions, second type may cause transitions or homologous transversions. The two other potential untargeted mutations may result in one-nucleotide gaps. The three other dimers may not result in mutations or result substitutions mutations.

Keywords: UV-mutagenesis, untargeted mutagenesis, *cis-syn* cyclobutane cytosine dimers, SOS-synthesis of DNA, error-prone synthesis of DNA, untargeted substitution mutations.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кордюм В. И. Опухоль – как она видится сегодня с позиций молекулярной генетики / В. И. Кордюм // Біополімери і клітина. – 2001. – Т. 17, № 2. – С. 109-139.
2. Niwa O. Radiation induced dynamic mutations and transgenerational effects / O. Niwa // Journal Radiation Research. - 2006. - Vol. 47 - P. B25-B30.
3. The mutagenesis protein UmuC is a DNA polymerase activated by UmuD', RecA, and SSB and is specialized for translesion replication / N. B. Reuven, G. Arad, A. Maor-Shoshani, Z. Livneh. // Journal Biol. Chem. – 1999. – Vol. 274. – P. 31763-31766.
4. Fijalkowska I. J. Genetic requirements and mutational specificity of the *Escherichia coli* SOS mutator activity / I. J. Fijalkowska, R. L. Dunn, R. M. Schaaper // Journal Bacteriol. - 1997. – Vol. 179. – P. 7435-7445.
5. Miller J. H. Specificity of mutagenesis resulting from the induction of the SOS system in the absence of mutagenic treatment / J. H. Miller, K. B. Low // Cell. - 1984. – Vol. 37. – P. 675-682.
6. Watanabe-Akanuma M. Enhanced generation of A:T→T:A transitions in *recA730 lex451*(Def) mutant of *Escherichia coli* / M. Watanabe-Akanuma, R. Woodgate, T. Ohta // Mutation Research. - 1997. – Vol. 373, No 1. – P. 61-66.
7. Caillet-Fauquet P. Nature of the SOS mutator activity: genetic characterization of untargeted mutagenesis in *Escherichia coli* / P. Caillet-Fauquet, G. Maenhaut-Michel // Molecular and General Genetics. - 1988. Vol. 213, No 2-3. - P. 491-498.
8. Nelson J. R. Thymine-thymine dimer bypass by yeast DNA polymerase ζ / J. R. Nelson, C. Lawrence, D. C. Hinkle // Science. – 1996. - Vol. 272, No 5268. – P. 1646-1649.
9. Taylor J.-S. New structural and mechanistic insight into the A-rule and the instructional and non-instructional behavior of DNA photoproducts and other lesions / J.-S. Taylor // Mutation Research. – 2002. – Vol. 510, No 1. – P. 55-70.
10. Grebneva H. A. A model for targeted substitution mutagenesis during SOS replication of double-stranded DNA containing *cis-syn* cyclobutane thymine dimers / H. A. Grebneva // Environmental and Molecular Mutagenesis. – 2006. – Vol. 47. – P. 733-745.
11. Grebneva H. A. Nature and possible mechanisms formation of potential mutations arising at emerging of thymine dimers after irradiation of double-stranded DNA by ultraviolet light / H. A. Grebneva // Journal Molecular Structure. – 2003. – Vol. 645. – P. 133-143.
12. Гребнева Е. А. Механизмы образования потенциальных мутаций при формировании цитозиновых димеров в результате облучения двухцепочечной ДНК ультрафиолетовым светом / Е. А. Гребнева // Доповіді НАН України – 2001. – № 7. – С. 165-169.
13. Гребнева Е. А. Полимеразно-таутомерная модель УФ-мутагенеза: образование редких таутомерных форм цитозина и гуанина в двунигетовой ДНК / Е. А. Гребнева // Вестник Донецкого университета. – 2008, № 2. – С. 306-313.
14. Гребнева Е. А. Возможные молекулярные механизмы немишенного мутагенеза при пострепликативной SOS-репарации двухцепочечной ДНК, содержащей в обеих цепях тиминовые димеры / Е. А. Гребнева // Біополімери і клітина. – 2002. – Т. 18, № 5. – С. 394-400.
15. Гребнева Е. А. Мишенный мутагенез, вызванный цитозиновыми димерами и механизм образования мутаций оснований при SOS-репликации после облучения двухцепочечной ДНК ультрафиолетовым светом / Е. А. Гребнева // Доповіді Національної Академії Наук України. – 2001. – № 8. – С. 183-189.
16. Гребнева Е. А. Образование мишенных мутаций замены оснований при синтезе двухцепочечной ДНК, содержащей *цис-син* циклобутановые пиримидиновые димеры / Е. А. Гребнева // Вестник Донецкого университета. – 2009, № 1. – С. 323-330.
17. Гребнева Е. А. Возможные молекулярные механизмы немишенного типа при SOS-репликации двухцепочечной ДНК / Е. А. Гребнева, М. О. Иванов // Біополімери і клітина. – 2001. – Т. 17, № 5. – С. 388-395.

18. Grebneva H. A. DNA bases in rare tautomeric forms that are not the components of dimers or modified bases, as one of the reason of an untargeted mutagenesis / H. A. Grebneva // Theses of reports on 13th Conference on Computational Chemistry. November 1-3. / Jackson State University - Vicksburg, MS, USA. – 2004. – P. 62-65.
19. Гребнева Е. А. Три источника потенциальных немишенных ультрафиолетовых мутаций / Е. А. Гребнева // Сборник трудов VI Всеукраинской научно-технической конференции. Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии. Украина (г. Севастополь, 26-30 апр. 2010 г.). – Севастополь, 2010. – С. 15-18.
20. Conformation features of DNA containing a *cis-syn* photodimer / G. Raghunathan, T. Kieber-Emmons, R. Rein, J. L. Alderfer // Journal Biopolymers Structure and Dynamics. – 1990. – Vol. 7, № 4. – P. 899-913.
21. Maor-Shoshani A. Highly mutagenic replication by DNA polymerase V (UmuC) provides a mechanistic basis for SOS untargeted mutagenesis / A. Maor-Shoshani, N. B. Reuven, G. Tomer., Z. Livneh // Proceeding of the National Academy of Sciences of the United State of America. – 2000. – Vol. 97. – P. 565-570.
22. Ichikawa-Ryo H. Indirect mutagenesis in phage lambda by ultraviolet preirradiation of host bacteria / H. Ichikawa-Ryo, S. Kondo // Journal of Molecular Biology. – 1975. – Vol. 97. – P. 77-92.
23. Santiago M. J. Analysis of UV-induced mutation spectra in *Escherichia coli* by DNA polymerase η from *Arabidopsis thaliana* / M. J. Santiago, A. Alejandro-Durán, M. Ruiz-Rubio // Mutation Research. – 2006. – Vol. 601. – P. 51-60.
24. Maenhaut-Michel G. Genetic control of the UV-induced SOS mutator effect in single- and double-stranded DNA phages / G. Maenhaut-Michel, P. Cailliet-Fauquet // Mutation Research. – 1990. – Vol. 230. – P. 241-254.
25. Multiple pathways for SOS-induced mutagenesis in *Escherichia coli*: an overexpression of dinB/dinP results in strongly enhancing mutagenesis in the absence of any exogenous treatment to damage DNA / S.-R. Kim, G. Maenhaut-Michel, M. Yamada et al. // Proceeding of the National Academy of Sciences of the United State of America. – 1997. – Vol. 94. – P. 13792-13797.
26. Wood R. D. Non-targeted mutagenesis induced by ultraviolet light in *Escherichia coli* / R. D. Wood, F. Hutchinson // Journal of Molecular Biology. – 1984. – Vol. 173. – P. 293-305.
27. Tang M. UmuD'(2)C is an error-prone DNA polymerase. *Escherichia coli* pol V / M. Tang, X. Shen, E. G. Frank et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 1999. – Vol. 96. – P. 8919-8924.
28. Roles of chromosomal and episomal dinB genes encoding DNA pol IV in targeted and untargeted mutagenesis in *Escherichia coli* / S. R. Kim, K. Matsui, M. Yamada et al. // Molecular Gene and Genetics. – 2001. – Vol. 266. – P. 207-215.
29. Kuban, W. Role of *Escherichia coli* DNA polymerase IV in vivo replication fidelity / W. Kuban, P. Jonczyk, D. Gawel et al. // Journal Bacteriology. – 2004. – Vol. 186. – P. 4802-4807.
30. Ruiz-Rubio M. Mutagenic DNA repair in *Escherichia coli* 14. Influence of two DNA polymerase III mutator alleles on spontaneous and UV mutagenesis / M. Ruiz-Rubio, B. A. Bridges // Molecular Gene and Genetics. – 1987. – Vol. 208. – P. 542-548.
31. Tang M. Roles of *Escherichia coli* DNA polymerase IV and V in lesion-targeted and untargeted SOS mutagenesis / M. Tang, P. Pham, X. Shen, J.-S. Taylor, M. O'Donnell, R. Woodgate, M. Goodman // Nature. – 2000. – Vol. 404. – P. 1014-1018.
32. Timms A. R. DNA polymerase V-dependent mutator activity in an SOS-induced *Escherichia coli* strain with a temperature-sensitive DNA polymerase III / A. R. Timms, B. A. Bridges // Mutation Research. – 2002. – Vol. 499. – P. 97-101.
33. Крутяков В. М. Рациональная регуляция ДНК-полимеразного мутагенеза и автономные 3'→5'-экзонуклеазы / В. М. Крутяков // Молекулярная Биология. – 1998. – Т. 32, № 2. – С. 229-232.
34. Jonczyk P. Overproduction of the subunit of DNA polymerase III counteracts the SOS-mutagenic response of *Escherichia coli* / P. Jonczyk, I. Fijalkowska, Z. Ciesla // Proceeding of the National Academy of Sciences of the United State of America. – 1988. – Vol. 85, No 23. – P. 2124-2127.
35. Михайлов В. С. ДНК-полимеразы эукариот / В. С. Михайлов // Молекулярная Биология. – 1999. – Т. 33, № 4. – С. 567-580.
36. Crystal structure of the eukaryotic DNA polymerase processivity factor PCNA / T. S. Krishna, X. P. Kong, S. Gary et al. // Cell. – 1994. – Vol. 79, No 7. – P. 1233-1243.
37. Tsurimoto T. Sequential initiation of lagging and leading strand synthesis by two different polymerase complexes at the SV40 DNA replication origin / T. Tsurimoto, T. Melendy, B. Stillman // Nature. – 1990. – Vol. 346, No 6284. – P. 534-539.
38. Baker T. A. Polymerases and the replisome: machines within machines / T. A. Baker, S. P. Bell // Cell. – 1998. – Vol. 92, No 3. – P. 295-305.
39. Two distinct translesion synthesis pathways across a lipid peroxidation-derived DNA adduct in mammalian cells / I.-Y. Yang, K. Hashimoto, N. de Wind, I. A. Blair, M. Moriya / I.-Y. Yang, K. Hashimoto, N. de Wind et al. // Journal Biologic Chemistry. – 2009. – Vol. 284. – P. 191-198.
40. Abdulovic A. L. The *in vivo* characterization of translesion synthesis across UV-induced lesions in *Saccharomyces cerevisiae*: insights into Pol ζ - and Pol η -dependent frameshift mutagenesis / A. L. Abdulovic, S. Jinks-Robertson // Genetics. – 2006. – Vol. 172. – P. 1487-1498.
41. Requirement of Rad5 for DNA polymerase {zeta}-dependent translesion synthesis in *Saccharomyces cerevisiae* / V. Pages, A. Bresson, N. Acharya et al. // Genetics. – 2008. – Vol. 180. – P. 73-82.
42. Besaratinia A. Rapid repair of UVA-induced oxidized purines and persistence of UVB-induced dipyrimidine lesions determine the mutagenicity of sunlight in mouse cells / A. Besaratinia, S.-I. Kim, G. P. Pfeifer // The journal of the Federation of American Societies for Experimental Biology (FASEB Journal). – 2008. Vol. 22. – P. 2379-2392.
43. Johnson R. E. Distinct mechanisms of *cis-syn* thymine dimer bypass by Dpo4 and DNA polymerase ϵ / R. E. Johnson, L. Prakash, S. Prakash // Proceeding of the National Academy of Sciences of the United State of America. – 2005. – Vol. 102, No 35. – P. 12359-12364.

Поступила в редакцию 15.04.2011 г.

ВЛИЯНИЕ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ВИБРАЦИИ НА СОСТОЯНИЕ ПРООКСИДАНТНО-АНТИОКСИДАНТНЫХ СИСТЕМ СТРУКТУР ГОЛОВНОГО МОЗГА МЫШЕЙ*О. И. Доценко*

Исследовано влияние 14-ти дневной вибрации с частотами 8, 16, 24 и 32 Гц, амплитудой $0,8 \pm 0,12$ мм на активность ферментов СОД – каталаза, ферментов системы глутатиона, содержание восстановленного глутатиона, SH-групп белков и МДА в гомогенатах тканей больших полушарий головного мозга мышей. Показано наличие тканевой гипоксии, снижение содержания восстановленного глутатиона, SH-групп, рост содержания ТБК-зависимых продуктов в исследуемых органах. Проведенный анализ изменений активностей окислительных процессов и ферментов антиоксидантной защиты свидетельствует о снижении способности организма адекватно отвечать на такой стрессовый фактор как низкочастотная вибрация.

Ключевые слова: низкочастотная вибрация, окислительный стресс, система антиоксидантной защиты, головной мозг.

Введение. Известно, что вибрация оказывает общебиологическое влияние, которое может проявляться прямым действием на клетку и опосредованно через нейрогуморальные и нейрорефлекторные механизмы [1, 2]. Вибрация относится к физическим факторам, приводящим к возникновению стресса [3]. Оказывая стрессорное воздействие, вибрация стимулирует гипоталамо-адреналовую систему, обеспечивая необходимый уровень биологически активных аминов, изменяет активность окислительно-восстановительных процессов, играющих важную роль в обеспечении неспецифической резистентности организма. В научной литературе накоплено большое количество данных о влиянии фактора вибрации на организм человека. Однако значительное количество работ было посвящено исследованию условий труда и разработке гигиенических нормативов производственной деятельности. В настоящее время актуальным становится изучение биологического действия и процессов адаптации организма к вибрации как стрессовому фактору.

Стресс – типовая адаптационная реакция организма на воздействия окружающей среды. Известно, что в патогенезе стресса лежит гиперпродукция активных форм кислорода (АФК) биоэнергетическими и нейрохимическими системами головного мозга. Под действием АФК в клетке происходит активация экспрессии редокс-чувствительных генов, многие из которых необходимы для защиты клеток от токсических эффектов окислительного стресса. Так, при нормальной концентрации кислорода в окружающей клетку среде (нормоксия) под действием АФК происходит, в основном, активация c-Jun, ATF-2-факторов транскрипции, а в условиях окислительного стресса — преимущественно факторов JunB и c-Fos. Активация именно этих факторов транскрипции в условиях гиперпродукции АФК объясняется тем, что JunB и c-Fos содержат в своих ДНК-связывающих доменах высокочувствительные к АФК остатки цистеина – Cys252, Cys154, Cys61. Окисление их SH-групп приводит к обратной инактивации AP-1 и NF-kB. Эти данные подтверждаются исследованиями других авторов, которые показали, что эмоциональный стресс усиливает у крыс экспрессию c-Fos в различных структурах мозга [4].

По ряду причин мозг высоко чувствителен к окислительному стрессу. Мозг занимает первое место среди тканей по количеству потребляемого кислорода на единицу веса; этот уровень так велик, что превращение в супероксидный радикал только 0,1% метаболизируемого нейронами кислорода может оказаться токсичным для него [5]. При этом в мозге почти не обнаруживаются каталазы и сравнительно мало глутатион-зависимых ферментов, а содержание витамина Е гораздо ниже, чем в скелетных мышцах и печени. Таким образом, антиоксидантная система мозга имеет сравнительно небольшой запас прочности. Дефицит антиоксидантных систем в сочетании с легкостью развития экзайотических механизмов в мозге очень опасен для функциональной активности нейронов [6].

В связи с вышесказанным, цель работы состояла в изучении влияния низкочастотной вибрации интервала частот 8 – 32 Гц, амплитуды $0,8 \pm 0,12$ мм (интенсивность $78 \div 97$ Дб) на функционирование прооксидантных и антиоксидантных систем тканей головного мозга мышей.

Материалы и методы исследований. Опыты были проведены на беспородных мышах – самцах приблизительно одного возраста и массы, содержащихся в условиях вивария на обычном рационе. Животные были разделены на 5 групп. Животные 1 – 4 групп подвергались ежедневной тридцатиминутной вибрации с частотами 8, 16, 24 и 32 Гц, амплитудой $0,8 \pm 0,12$ мм в течение 14-ти дней. Вибрацию животных осуществляли с помощью электромеханического преобразователя, подключенного к генератору сигналов низких частот. В качестве генератора сигналов использовалась звуковая карта компьютера. Гармонический сигнал формировался с помощью программы NCH Tone Generator, позволяющей задавать необходимые параметры вибрации – частоту, амплитуду и форму сигнала, после чего сигнал пода-

вался на усилитель, затем – на электромеханический преобразователь. Пятая группа животных не подвергалась вибрации и использовалась в качестве контроля. После последнего воздействия вибрацией животные были декапитированы с соблюдением требований Международных принципов Хельсинской декларации о гуманном отношении к животным [7] для экстирпации органов.

Ткань полушарий головного мозга гомогенизировали при помощи стеклянного гомогенизатора Поттера в 0,05 М Трис-буфере, pH 7,4. Гомогенаты фильтровали через 2 слоя марли и центрифугировали 20 мин при 10000 g. Активность ферментов антиоксидантной системы (АОС), содержание восстановленного глутатиона (GSH), восстановленных SH-групп и ТБК-зависимых продуктов определяли в надосадочной жидкости.

Активность каталазы (КАТ) (КФ 1.11.16) определяли по скорости утилизации перекиси водорода (H_2O_2). Количество неразложившейся H_2O_2 определяли с помощью FOX-реактива [8]. Измерение активности супероксиддисмутазы СОД (КФ 1.15.11.) проводили спектрофотометрически при длине волны 406 нм путем записи кинетической кривой, отражающей реакцию ингибирования окисления кверцетина [9]. Общую активность глутатионредуктазы (ГР) (КФ 1.6.4.2) изучали путем измерения скорости окисления NADPH в присутствии окисленного глутатиона (GSSG) при 340 нм. Одновременно регистрировали скорость окисления NADPH в отсутствие GSSG, что позволяет учесть количество NADPH, окисляемое NADPH-оксидазой [10]. Общую активность глутатион-S-трансферазы (Г-S-T) (КФ 2.5.1.18) определяли по скорости ферментативного связывания восстановленного глутатиона с 1-хлор-2,4-динитробензолом с образованием S-(2,4-динитрофенил)-глутатиона, имеющего максимум светопоглощения при 340 нм [11]. Активность глутатионпероксидазы (ГП) (КФ 1.11.19) определяли по скорости окисления восстановленного глутатиона (GSH) в присутствии H_2O_2 [12]. Количество GSH после остановки реакции определяли фотометрически (412 нм), используя цветную реакцию взаимодействия SH-групп с 5,5'-дитиобис(2-нитробензойной) кислотой с образованием окрашенного продукта – тионитрофенильного аниона. Контрольная проба (для определения неферментативного окисления GSH в присутствии H_2O_2) вместо гомолизата содержала равный объем дистиллированной воды. Количество неокисленного глутатиона в пробе определяли по калибровочной зависимости, построенной с использованием раствора восстановленного глутатиона точно известной концентрации. Активности всех ферментов выражали в мкмоль/мин·г белка.

Содержание восстановленного глутатиона и сульфгидрильных групп в белках определяли в классической реакции Элмана [11]. Содержание ТБК-зависимых продуктов определяли методом, описанным в [13]. Содержание белка в гомогенатах тканей определяли по методу Лоури.

При построении зависимостей, приводимых ниже, использовались усредненные данные. Статистический анализ полученных результатов проводили в программе Statistica. Достоверность различий между среднegrupповыми показателями оценивали с помощью непараметрического рангового критерия Уилкоксона.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Изменение активностей ферментов в тканях головного мозга показано на рис. 1. Из рис. 1, а видно, что активность СОД тканей мозга снизилась после 14-дневного воздействия вибрацией. Так, если активность СОД в контрольной группе составила $0,16 \pm 0,02$ мкмоль/мин·г белка, то после вибрационного воздействия с частотами 8, 24 и 32 Гц снизилась от 31 до 46 %.

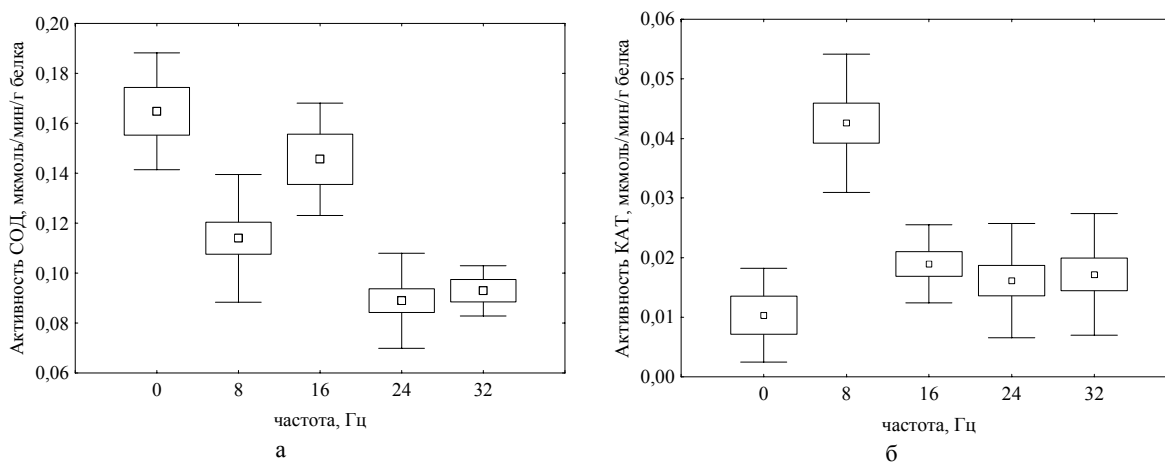


Рис. 1

После воздействия с частотой 16 Гц активность СОД в тканях мозга снизилась только на 11,6 % по сравнению с контролем. Такая реакция СОД на действие вибрации может быть связана с повреждением молекулы фермента активными продуктами перекисного окисления липидов [14], что согласуется с вы-

сокой активностью Г-S-T и ростом содержания ТБК-зависимых продуктов в тканях головного мозга.

Изменение активности КАТ имело противоположный характер (рис. 1, б). В целом, отмечалась тенденция повышения каталазной активности под действием низкочастотной вибрации. Отмечено значительное увеличение уровня каталазной активности тканей мозга (в 4 раза) при вибрации с частотой 8 Гц. При воздействии с другими частотами увеличение активности каталазы составило: 88% – 16 Гц, 56% – 24 Гц, 66% – 32 Гц.

Известно, что ГП вносит больший вклад в обезвреживание клеток головного мозга от избытка гидропероксидов по сравнению с каталазой. Причиной этого, по-видимому, является высокое содержание липидов в нейронах головного мозга, что, в свою очередь, при индукции ПОЛ может привести к усиленному образованию гидропероксидов. Каталаза же обладает высокой субстратной специфичностью только к H_2O_2 . Поэтому, возможно, в ткани головного мозга наблюдается низкое соотношение между активностями ГП и КАТ, что следует также из полученных экспериментальных данных. Активность ГП в тканях головного мозга мышей существенно повысилась (в 2,58 раз) в тканях головного мозга после 14-ти дневного воздействия вибрацией с частотой 8 Гц (рис. 2, а). Тенденция к увеличению активности ГП, что может свидетельствовать об интенсификации процессов перекисного окисления под действием вибрационного стресса и накоплении H_2O_2 и перекисей органических соединений. При воздействии вибрации с другими частотами после 14-ти дневного воздействия мы не наблюдали достоверных изменений активности ГП по сравнению с контролем (рис. 2, а).

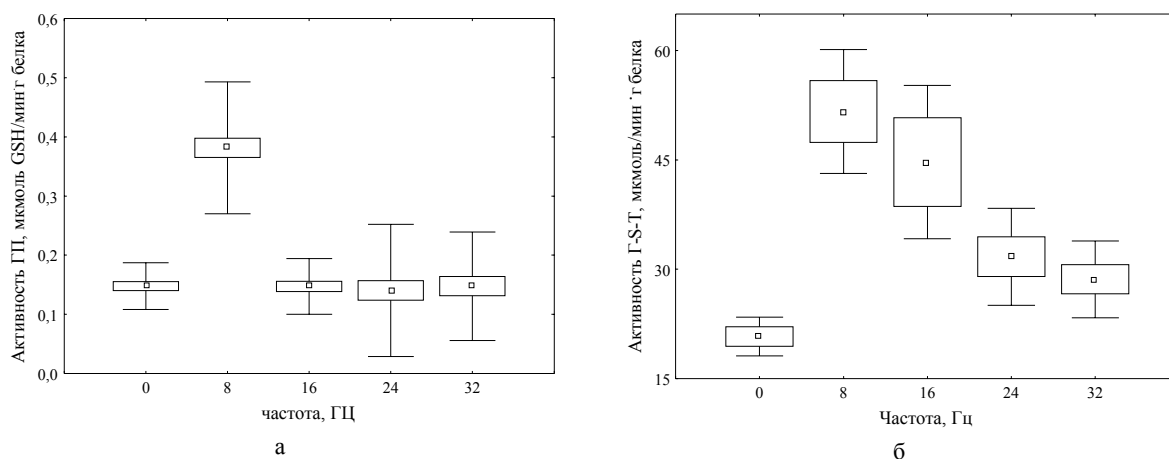


Рис. 2

Рост каталазной активности во всех случаях происходит на фоне достоверного снижения активности СОД относительно контрольной группы. Для многих ферментов, в том числе и для супероксиддисмутазы и каталазы, характерно явление перекрёстной регуляции активности [15]. Для каталазы супероксидный анион-радикал является отрицательным эффектором, а H_2O_2 положительным, для СОД – наоборот. Такое разнонаправленное изменение активностей этих двух ферментов согласно литературным данным характерно для гипоксии [16].

Таким образом, высокий уровень каталазной активности тканей головного мозга можно рассматривать как положительный эффект, направленный на адаптацию организма мышей к действию низкочастотной вибрации и снижению гипоксии. Согласно современным представлениям, тезис о важнейшей защитной роли супероксиддисмутазы не столь очевиден, так как токсичность её субстрата - супероксидного анион-радикала не очень высока. Гораздо более опасен образующийся в результате супероксиддисмутазной реакции пероксид водорода, под действием которого может наблюдаться инактивация каталазы и глутатионпероксидазы. Кроме того, пероксид водорода даёт начало чрезвычайно агрессивному гидроксильному радикалу, поэтому при дефиците глутатионпероксидазы и каталазы высокая активность СОД служит дополнительным повреждающим фактором. Изменения активности Г-S-T тканей головного мозга мышей, до и после вибрационного воздействия показаны на рис. 2, б.

Активность Г-S-T в тканях головного мозга после воздействия вибрации на всех исследуемых частотах достоверно выше контроля. Так, если в контроле активность Г-S-T составила $20,79 \pm 2,66$ мкмоль/мин-г белка, то после 14-ти дневного воздействия с частотами 8 и 16 Гц активность этого фермента возросла в 2 раза, и составила $51,63 \pm 8,48$ и $44,70 \pm 10,53$ мкмоль/мин-г белка соответственно. После 14-ти дневного воздействия с частотами 24 и 32 Гц активность Г-S-T в тканях головного мозга возросла в среднем в 1,5 раза, и составила $31,71 \pm 6,65$ и $28,63 \pm 5,27$ мкмоль/мин-г белка соответственно. Известно, что активность Г-S-T индуцируется токсическими электрофильными метаболитами, в связи с чем, рост ее активности может свидетельствовать о накоплении последних в тканях головного мозга животных.

Т.к. глутатионтрансфераза при выполнении своих функций использует восстановленный глутатион в качестве субстрата, то можно ожидать падение содержания восстановленного глутатиона в тканях головного мозга мышей. Восстановленный глутатион является субстратом и для глутатионпероксидазы, поэтому снижение последнего может привести к инактивации этого фермента.

Глутатионредуктаза (ГР) катализирует обратимое NAD(P)H-зависимое восстановление окисленного глутатиона (GSSG). Этот фермент наряду с ГП образует глутатионзависимую ферментную цепь, обеспечивающую разрушение перекисей механизмом, не приводящим к образованию свободных радикалов.

Характер изменения активностей ГР тканей головного мозга мышей, до и после вибрационного воздействия показаны на рис. 3, а. Активность этого фермента в тканях головного мозга после воздействия вибрации также достоверно выше контроля на всех исследуемых частотах. Так, если в контроле активность ГР составила $12,53 \pm 1,61$ мкмоль/мин·г белка, то после 14-ти дневного воздействия с частотами 8, 16 и 24 Гц активность этого фермента возросла в 1,5 раза, и составила $19,98 \pm 3,21$, $19,88 \pm 2,48$ и $18,60 \pm 3,02$ мкмоль/мин·г белка соответственно. После 14-ти дневного воздействия с частотой 32 Гц активность ГР в тканях головного мозга возросла в среднем в 1,2 раза и составила $14,42 \pm 0,49$ мкмоль/мин·г белка. Рост активности ГР можно рассматривать как позитивный признак адаптации тканей исследуемого органа к действию низкочастотной вибрации.

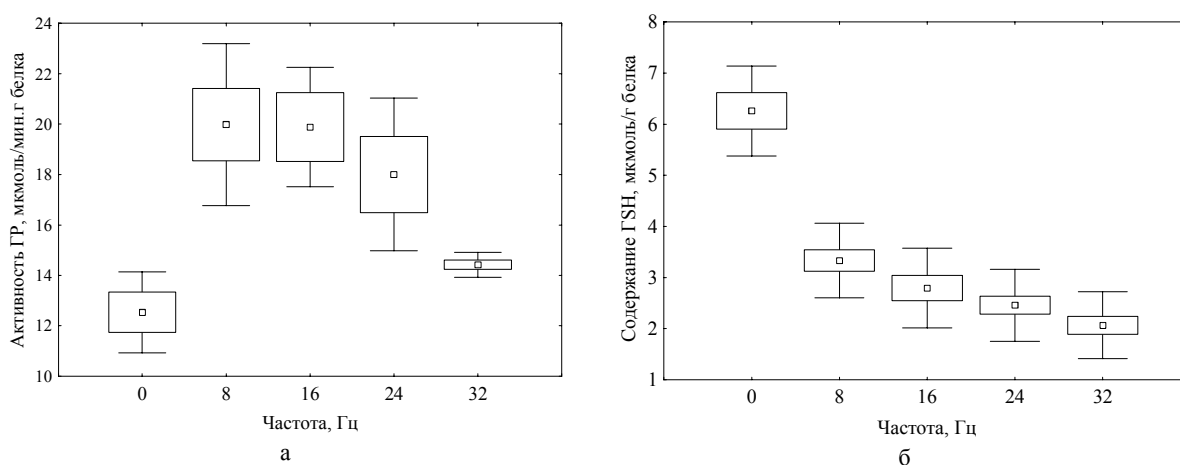


Рис. 3

Восстановленный глутатион участвует как в инактивации АФК в качестве восстановительного эквивалента, так и в системе детоксикации в качестве участника процессов конъюгации. В тканях головного мозга снижение содержания ГSH зависит от частоты вибрационного воздействия (рис. 3, б). В контрольной группе содержание ГSH в тканях головного мозга составило $6,26 \pm 0,87$ мкмоль/г белка. Вибрация с частотой 8 Гц вызвала снижение восстановленного глутатиона на 46%, в то время как после вибрационного воздействия с частотой 32 Гц снижение ГSH составило 67%.

SH-группы необходимы для формирования многих важнейших функций белков: активности ферментов, работы мембранных структур, взаимодействия с окружающей средой, деятельности цитоскелета и др. Изменение содержания SH-групп в тканях головного показано на рис. 4, а. Характер изменения

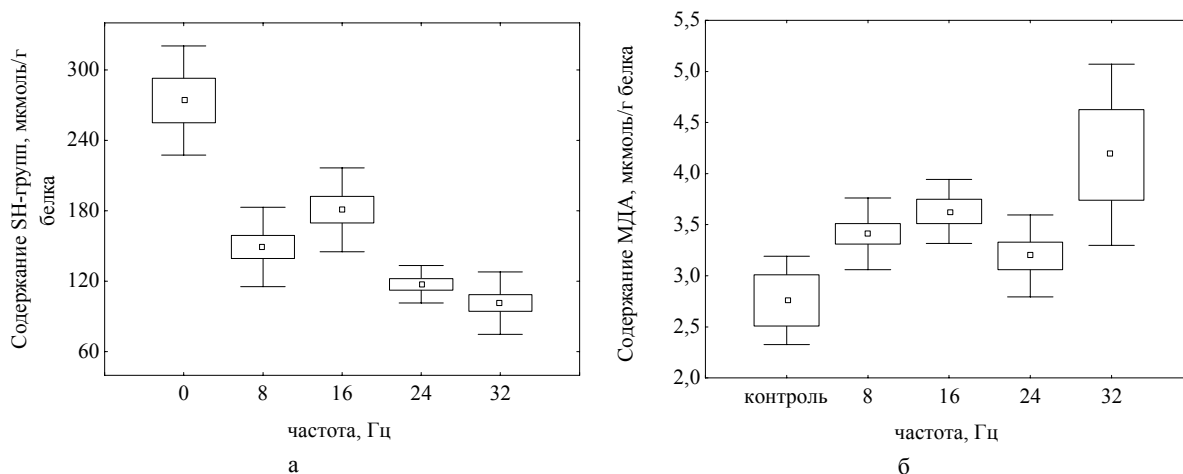


Рис. 4

содержания SH-групп такой же как и для глутатиона: снижение содержания SH-групп происходит более интенсивно с увеличением частоты вибрации. Если в тканях головного мозга мышей, подвергавшихся вибрации с частотами 8 и 16 Гц снижение содержания SH-групп составило 45 и 34 % соответственно, то на частотах 24 и 32 Гц – 57,3 и 63,1%.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наиболее значимым изменениям в ткани головного мозга подвергается тиолдисульфидная компонента ферментативного и неферментативного звеньев АОС. Снижение белковых SH-групп, вследствие их окисления, ведет, как правило, к конформационным изменениям в белках.

Судя по характеру изменения активностей ферментов системы, расход глутатиона в реакциях конъюгации не должен приводить к существенному падению его содержания. Кроме того, регистрируемое существенное снижение содержания ГSH при воздействии с частотой 32 Гц не согласуется с активностями глутатион-потребляющих и глутатион-регенерирующих ферментов. Следовательно, снижение содержания глутатиона может быть связано либо со снижением его синтеза, либо с интенсивным использованием в других процессах, например, в восстановлении дегидроаскорбиновой кислоты (ДАК) в аскорбиновую кислоту (АК). Следует отметить, что значение АК для мозга велико в связи с тем, что уровень антиоксидантной защиты мозга достаточно низок и обеспечивается в основном аскорбатом. Однако этот аспект проблемы в работе исследован не был.

Повышенную интенсивность процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ) в настоящее время рассматривают как одно из нарушений метаболизма, нуждающихся в коррекции. В связи с этим, был проведен анализ изменения содержания МДА в тканях головного мозга животных, подвергавшихся вибрации. Традиционно наличие МДА связывают с процессами перекисидации липидов. Однако известно, что процессу перекисидации могут подвергаться и другие классы биохимических компонентов клетки – углеводы, белки и нуклеиновые кислоты. Целенаправленные исследования показывают, что в числе конечных продуктов этих процессов может быть МДА как продукт распада углеводного компонента. Таким образом, повышение содержания МДА есть результат и критерий повреждений и деградации не только липидов, но и, как минимум, ДНК. На рис. 4, б показано изменение содержания МДА в тканях головного мозга мышей. Уровень повышения продуктов перекисидации имеет определенную дозовую зависимость. Видно, что вибрация с частотами 8, 16 и 24 Гц вызывает рост содержания МДА на 18–20%. Вибрация с частотой 32 Гц приводит к увеличению содержанию МДА в тканях головного мозга на 52%.

Проведенный анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что низкочастотная вибрация инициировала процессы образования АФК, что проявляется в повышенном содержании продуктов перекисидации и активизации отдельных ферментов антиоксидантной защиты. Однако умеренное накопление активных форм кислорода в цитозоле нервных клеток имеет приспособительное значение в условиях воздействия повреждающих факторов на организм. Значительное же увеличение ТБК-зависимых продуктов в тканях головного мозга свидетельствует о том, что низкочастотная вибрация может создать условия, способствующие повреждению генома как в ближайшие, так и отдаленные сроки после воздействия.

Выводы. Показана тенденция повышения каталазной активности под действием низкочастотной вибрации. Отмечено значительное увеличение уровня каталазной (в 4 раза) и глутатионпероксидазной (2,58 раз) активностей тканей мозга при вибрации с частотой 8 Гц.

Рост каталазной активности во всех случаях происходит на фоне достоверного снижения активности СОД относительно контрольной группы. Такое разнонаправленное изменение активностей этих двух ферментов свидетельствует о тканевой гипоксии.

Показано, что адаптация тканей головного мозга к действию вибрации всех исследуемых частот сопряжено с ростом активностей Г-S-T и ГР.

Установлено, что наиболее значимым изменениям в ткани головного мозга подвергается тиолдисульфидная компонента ферментативного и неферментативного звеньев АОС, значительное же увеличение ТБК-зависимых продуктов в тканях головного мозга в процессе вибрационного воздействия может являться критерием повреждения ДНК.

РЕЗЮМЕ

Досліджений вплив 14-ти добової вібрації з частотами 8, 16, 24 і 32 Гц, амплітудою $0,8 \pm 0,12$ мм на активність ферментів СОД - каталаза, ферментів системи глутатіону, вміст відновленого глутатіону, SH-груп білків та МДА в гомогенатах тканин великих півкуль головного мозку мишей. Показана наявність тканинної гіпоксії, зниження вмісту відновленого глутатіону, SH-груп, збільшення вмісту ТБК-залежних продуктів в досліджуваних органах. Проведений аналіз змін активностей окислювальних процесів і ферментів антиоксидантного захисту свідчить про зниження спроможності організму адекватно відповідати на такий стресовий фактор як низькочастотна вібрація.

Ключові слова: низькочастотна вібрація, окислювальний стрес, антиоксидантна система, головний мозок.

SUMMARY

Influence 14 day long vibrations with frequencies 8, 16, 24 and 32 Hz, amplitude $0,8 \pm 0,12$ mm on activity of enzymes the SOD - catalase, enzymes system of glutathione and to the content reduced glutathione, SH-groups of proteins and MDA of brain

cortex homogenate of mice is researched. Availability of a tissues hypoxia and decrease in quantity reduced glutathione, SH-groups, increase TBA-dependent products in of researched organ is shown. The carried analysis of activity changes at oxidizing processes and antioxidant protection enzymes testifies to decrease in capability of an organisms adequately to answer to the such stressful factor as low-frequency vibration.

Keywords: low-frequency vibration, oxidative stress, antioxidant system, brain.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Капустник В. А. Иммуные изменения у больных с вибрационной болезнью / В. А. Капустник, О. Л. Архипкина // Международный медицинский журнал. – 2010. – № 3. – С. 53-55.
- Картапольцева Н. В. Особенности поражения нервной системы при стрессовом воздействии физических факторов производственной среды / Н. В. Картапольцева, Е. В. Катаманова, Д. В. Русанова // Медицина труда и пром. экология. – 2007. – № 6. – С. 43-47.
- Оганесян К. Р. Антиоксидантное влияние корня солодки голой на активность каталазы крови при вибрационном стрессе / К. Р. Оганесян // Бюл. эксперим. биол. и медицины. – 2002. – Т. 134, № 8. – С. 157-159.
- Турпаев К. Т. Активные формы кислорода и регуляция экспрессии генов / К. Т. Турпаев // Биохимия. – 2002. – Т. 67, № 3. – С. 339-352.
- Болдырев А. А. Роль активных форм кислорода в жизнедеятельности нейрона / А. А. Болдырев // Усп. физиол. наук. – 2003. – Т. 34, № 3. – С. 21-34.
- Родинський О. Г. Стан прооксидантно-антиоксидантної системи структур головного мозку щурів різного віку з експериментальним цукровим діабетом / О. Г. Родинський, В. А. Гузь, Л. В. Гузь // Експерим. та клінічна фізіологія і біохімія. – 2010. – № 3. – С. 12-17.
- World Medical Association Declaration of Helsinki: Ethical Principles for Medical Research Involving Human Subjects. – UMS. – 2002. – P. 42-46.
- Ou P. Erythrocyte catalase inactivation (H_2O_2 production) by ascorbic acid and glucose in presence of aminotriazole: role of transition metals and relevance to diabetes / P. Ou, S. P. Wolf // Biochem. J. – 1994. – Vol. 303. – P. 935-940.
- Костюк В. А. Простой и чувствительный метод определения активности супероксиддисмутазы, основанный на реакции окисления кверцетина / В. А. Костюк, А. И. Потапович, Ж. В. Ковалева // Вопр. мед. химии. – 1990. – № 2. – С. 88-91.
- Юсупова Л. Б. О повышении точности определения активности глутатионредуктазы эритроцитов / Л. Б. Юсупова // Лаб. дело. – 1989. – № 4. – С. 19-21.
- Карпищенко А. И. Глутатионзависимая антиоксидантная система в некоторых тканях крыс в условиях острого отравления дихлорэтаном / А. И. Карпищенко, С. И. Глушков, В. В. Смирнов // Токсикологический вестник. — 1997. – № 3. – С. 17-23.
- Разыграев А. В. Определение глутатионпероксидазной активности в сыворотке крови человека с использованием пероксида водорода и 5,5'-дитиобис(2-нитробензойной) кислоты / А. В. Разыграев, А. В. Арутюнян // Клинич. лаб. диагностика. – 2006. – № 6. – С. 13-16.
- Андреева Л. И. Модификация метода определения перекисей липидов в тесте с тиобарбитуровой кислотой / Л. И. Андреева, Л. А. Кожемякин, А. А. Кишкун // Лаб. дело. – 1988. – № 11. – С. 41-43.
- Дослідження окремих ферментів антиоксидантної системи еритроцитів тонкого кишківника щурів за умов низькоінтенсивного рентгенівського опромінення / Г. Клевета, Я. Чайка, Л. Старикович, Т. Виговська // Вісник Львів. університету. Серія біологічна. – 2002. – Вип. 29. – С. 39-45.
- Glutathione peroxidase, superoxide dismutase, and catalase inactivation by peroxides and oxygen derived free radicals / E. Pigeolet, P. Corbisier, A. Houbion, D. Lambert et al. // Mech Ageing Dev. – 1990. – Vol. 51, No 3. – P. 283-297.
- Сторожук П. Г. Ферменты прямой и косвенной антирадикальной защиты эритроцитов и их роль в инициации процессов оксигенации гемоглобина, антибактериальной защите и делении клеток / П. Г. Сторожук // Вестник интенсивной терапии. – 2003. – № 3. – С. 8-13.

Поступила в редакцию 26.05.2011 г.

УДК 595.4

СТРУКТУРА НАСЕЛЕННЯ ПАВУКІВ (ARANEI) БАЙРАЧНОЇ КАТЕНИ

О. В. Прокопенко, О. В. Жуков *

*Дніпропетровський державний аграрний університет, м. Дніпропетровськ

На прикладі степового байраку Войсковий досліджено видовий склад та структуру населення павуків байрачної діброви. Вивчено зміну кількості видів, динамічної щільності, складу групи домінантів та співвідношення відносної чисельності родин та життєвих форм павуків за позиціями катени.

Ключові слова: павуки, байрачна катена, структура населення.

Вступ. В умовах степової зони, що характеризується аридним кліматом, особливу цікавість з точки зору фауністики та екології викликає тваринне населення екстра- та інтразональних біотопів – наприклад, байрачних дібров. В зв'язку з тим, що вони є островами деревної рослинності серед відкритих природних та антропогенно трансформованих ценозів степу, байрачні діброви виступають рефугіумами мезофільних та гігрофільних видів. Видове багатство фаун тут завжди вище, ніж на плакорі.

Байрачні діброви займають близько 3% території степової зони [1]. В районі досліджень вони ростуть в жорстких для лісів екологічних умовах – жарке літо з суховіями і недостатньою кількістю опадів. У зв'язку з цим вони притаманні депресіям рельєфу – балкам, ярам. Важливо відмітити, що в кожній степовій балці існує значна кількість різноманітних екотопів, що обумовлює багатство флори та фауни. Так, дно (тальвег) характеризується вологістю, затіненістю, тут акумулюється вологе холодне повітря. Мікроклімат суттєво відрізняється також на схилах різної експозиції. Найбільш теплі схили – південні, потім – західні, східні і північні. На південних схилах перепади температур найбільш різко виражені, що є причиною інтенсивної ерозії. Північні схили характеризуються більш рівним ходом температур і слабкішими ерозивними процесами [2]. Ці особливості відбиваються на складі рослинності і тваринного населення, які закономірно змінюються по профілю балки – від верхніх частин схилів, які межують з плакором, до акумулятивної позиції в тальвезі.

Для аналізу структури і параметрів населення безхребетних тварин у ценозах, що послідовно розташовані по схилу застосовують катенний підхід (катена в перекладі з латинської – ланцюг). Ідея методу полягає в тому, що зверху униз по позиціях катени від найбільш високої до найбільш низької більшість діючих на тваринне населення факторів екотопу змінюються послідовно та плавно, градієнтно. Тому катена слугує прибором, на якому повинні виявлятися екологічні можливості різних видів, їх комплексів й екосистем в цілому [3].

Первинні результати вивчення населення павуків байрачних лісів Дніпропетровської області було викладено в наших більш ранніх роботах [4, 5, 6]. Ця стаття присвячена аналізу видового багатства, чисельності, структури населення павуків (включаючи співвідношення життєвих форм) з позицій катенного підходу.

Матеріал і методи. Байрак Військовий пролягає поблизу с. Військове Солонянського району Дніпропетровської області (48°10' N, 35°08' E). Він належить до південного варіанта байрачних лісів степової зони України [2], які історично виникли на колишній порожистій частині правобережжя Дніпра. Пробні площі закладені у кварталі № 21 Нікольського лісництва. Еколого-біологічна та ґрунтово-геоботанічна характеристика умов у цьому байраку була зроблена К. М. Божко [7]. Вивчення фракційного складу та запасів підстилки в біогеоценозах байраку Військовий було проведене Г. В. Крикун [8].

Загальна довжина байраку – близько 3,2 км зі сходу на захід, устям він упирається в р. Дніпро. Основними лісотвірними деревними породами байраку є *Quercus robur*, *Acer campestre*, *Tilia cordata*, *Fraxinus excelsior*. У верхній третині схилу північної експозиції трапляються *Robinia pseudoacacia*, *Acer negundo*. У підліску по всій території байраку розповсюджені *Eunymus europea*, *Sambucus nigra*, *Acer campestre*. Серед трав'янистих рослин домінують *Aegopodium podagraria*, *Urtica dioica*, *Poa sylvicola*, *Convallaria majalis*, *Polygonatum multiflorum* [8].

Ґрунтові пастки (скляні банки ємністю в 1 л з 4% розчином формаліна) були встановлені в період з 21. 04 по 3. 07. 08 року. У кожному біогеоценозі розмістили по три пастки. Виймали тварин із пасток чотири рази за зазначений період. Загальна експозиція склала 1 728 пастко-діб. Усього було зібрано та оброблено 810 екземплярів павуків.

Проби було відібрано у восьми біогеоценозах уздовж катени, закладеної поперек головного напрямку байраку в середній його частині: а – степова ділянка, елювіальна позиція; b – північна експозиція, верхня третина, бересто-пакленова дібровна з грястицею, верхня транзитна позиція; с – північна експозиція, середня третина, липо-ясенева дібровна із зірочником, середня транзитна позиція; d – північна експозиція, нижня третина,

ліпо-ясеневі діброви із широкотрав'ям, нижня транзитна позиція; е – тальвег, пакленова діброва з яглицею, акумулятивна позиція; f – південна експозиція, нижня третина, бересто-ясеневі діброви з тонконогом лісовим, нижня транзитна позиція; g – південна експозиція, середня третина, бересто-ясеневі діброви з фіалкою опушеною, середня транзитна позиція; k – південна експозиція, верхня третина, бересто-чорнокленовий дубняк із грестицею, верхня транзитна позиція.

В ході аналізу структури домінування було використано шкалу Тишлера [9], де Е – еудомінант ($\geq 10\%$), D – домінант ($\geq 5\%$), SD – субдомінант ($\geq 2\%$), R – рецедент ($\geq 1\%$), SR – субрецидент ($< 1\%$).

Однак при такій оцінці відносної чисельності особин якого-небудь виду не враховується постійність або випадковість його зустрічі в локалітеті. Таким чином, види, характерні для тваринного населення ценозу й випадкові для нього, одержують однаковий статус, що значно знецінює результати формування видового списку й наступний його аналіз.

Виходячи із цього, необхідний строгий кількісний критерій, що оцінює екологічну роль виду й дозволяє визначити: чи є конкретний вид характерним для локалітету або він перебуває поза «локальним актуальним пулом», що дозволяє виключити його при порівняльній оцінці видового складу в різних умовах.

Як уважає В. Ф. Шуйський зі співавторами [10], ступінь характерності видів для ценозу не можна оцінювати на основі їхнього ранжирування за значеннями показників чисельності, усередненими за період спостереження. Вид може зустрічатися регулярно й бути цілком характерним для локалітету, але мати порівняно низьку динамічну щільність або відносну чисельність. З іншого боку, за значеннями відносної чисельності (або динамічної щільності) не завжди вдається виділити й відкинути випадкові або другорядні види.

З урахуванням сказаного, пропонується оцінювати ступінь характерності виду для локалітету за вірогідністю, з якої середнє значення його динамічної щільності (або іншого показника чисельності) відрізняється від нуля [10]. Перевірку нульової гіпотези пропонується здійснювати з використанням критерію Ст'юдента $t = A / m$, де А – середня арифметична динамічної щільності за період спостережень, m – помилка середньої арифметичної. Кількість ступенів свободи $df = n - 2$, де n – загальна кількість обліків (в розглянутому випадку критичне значення t дорівнює 2,23). Далі всі види діляться на дві категорії: ті, що характерні для локалітету, середня динамічна щільність яких вірогідно відрізняється від нуля; ті, що не характерні для локалітету, для яких нульова гіпотеза про рівність нулю середньої динамічної щільності статистично не відкидається.

Результати та обговорення. Як результат проведених досліджень у герпетобії байраку було зібрано 31 вид павуків, які належать до 14 родин (табл. 1).

Таблиця 1

Видовий склад і значення t критерію Ст'юдента для динамічної щільності герпетобіотних павуків байраку Військовий

Вид	Північна експозиція				Тальвег	Південна експозиція		
	a	b	c	d		f	g	k
<i>Atypus muralis</i> Bertkau, 1890	1,3	–	–	–	–	–	–	–
<i>Abacoproeces saltuum</i> (L. Koch, 1872)	1,3	–	–	–	–	–	–	–
<i>Anguliphantes angulipalpis</i> (Westring, 1851)	–	–	–	1,1	–	–	1,3	–
<i>Diplocephalus picinus</i> (Blackwall, 1841)	–	–	–	1,1	–	–	–	–
<i>Diplostyla concolor</i> (Wider, 1834)	1,3	–	–	–	–	–	–	–
<i>Panamotops menzei</i> Simon, 1926	–	–	–	1,1	–	–	–	–
<i>Tenuiphantes flavipes</i> (Blackwall, 1854)	2,6	–	1,1	1,8	1,3	1,8	2,6	–
<i>Walckenaeria furcillata</i> (Menge, 1869)	–	–	–	–	1,3	–	–	–
<i>Tegenaria lapidinarum</i> Spassky, 1934	1,3	–	1,1	1,8	2,0	1,3	–	–
<i>Hahnina ononidum</i> Simon, 1875	–	–	–	–	–	–	–	1,3
Відносна чисельність (%) тенетників	10,5	1,3	8,3	11,2	9,9	8,3	7,4	0,6
<i>Harpactea rubicunda</i> (C. L. Koch, 1838)	1,3	2,8	2,7	1,4	1,3	1,8	6,5	–
<i>Alopecosa pulverulenta</i> (Clerck, 1757)	1,3	1,1	–	–	–	–	–	1,3
<i>Alopecosa sulzeri</i> Pavesi, 1873	1,3	1,9	–	1,1	–	1,3	–	–
<i>Arctosa lutetiana</i> (Simon, 1876)	2,3	2,6	1,7	2,0	1,3	–	2,5	1,9
<i>Pardosa lugubris</i> (Walckenaer, 1802)	2,3	2,3	1,1	1,7	5,2	1,5	3,0	1,8
<i>Pirata hygrophilus</i> Thorell, 1872	–	–	–	–	2,6	–	–	–
<i>Trochosa ruficollis</i> (De Geer, 1778)	–	–	1,1	1,1	1,3	–	–	–
<i>Trochosa terricola</i> Thorell, 1856	3,0	3,2	3,0	3,4	2,3	3,2	3,4	2,2
<i>Pisaura mirabilis</i> (Clerck, 1757)	1,3	1,1	1,7	1,9	–	1,6	1,8	2,2
<i>Anyphaena accentuata</i> (Walckenaer, 1802)	–	–	–	–	–	–	1,3	1,3
<i>Agroeca cuprea</i> Menge, 1873	–	1,1	–	–	–	–	1,3	2,6
<i>Haplodrassus cognatus</i> (Westring, 1861)	–	–	–	–	–	1,3	–	–
<i>Haplodrassus silvestris</i> (Blackwall, 1833)	2,2	1,1	1,1	3,2	1,3	1,6	2,4	–

Табл. 1 (Продовження)

Вид	Північна експозиція				Тальвег	Південна експозиція		
	a	b	c	d		f	g	k
<i>Zelotes aurantiacus</i> Miller, 1967	–	1,1	–	1,1	–	–	–	–
<i>Zelotes kukushkini</i> Kovblyuk, 2006	1,3	–	–	–	–	–	–	–
<i>Zelotes electus</i> (C. L. Koch, 1839)	–	–	–	–	–	–	1,3	1,3
<i>Zora spinimana</i> (Sundevall, 1833)	1,3	1,1	–	1,3	–	1,3	2,6	1,3
<i>Marpissa muscosa</i> (Clerck, 1757)	–	–	–	1,1	–	–	–	–
Відносна чисельність (%) мисливців	73,7	87,3	77,8	66,5	73,2	58,3	58,2	77,7
<i>Ozyptila praticola</i> (C. L. Koch, 1837)	1,7	1,1	1,1	1,3	1,3	2,2	1,3	2,1
<i>Xysticus luctator</i> L. Koch, 1870	2,6	2,1	2,1	2,1	2,1	2,6	2,6	2,1
Відносна чисельність (%) засадників	15,8	11,4	13,9	22,4	16,9	33,3	34,4	21,7
Кількість видів	17	14	13	18	12	12	14	12
Кількість особин	76	79	72	161	71	72	122	157
Динамічна щільність (кількість особин на 100 пастко-діб)	34,5	35,9	32,7	73,2	32,3	32,7	55,5	71,4

Основу фауни становлять представники родин Linyphiidae, Lycosidae і Gnaphosidae. Більше половини зібраних екземплярів припадає на павуків-вовків Lycosidae, що активно подорожують в герпетобії та ловлять здобич без допомоги ловильних сіток. Представники Thomisidae, які є наступними за чисельністю за павуками-вовками, досягають тільки 22 % особин. Цим павукам властива засадна полювальна стратегія – «сиджу та чекаю» (sit and wait). Тому рівень їх чисельності може виявитися дещо вищим, ніж про те свідчать дані ґрунтових пасток (можливо, що частина мало рухомих особин до пасток не потрапляє). Це ж можна сказати і про інші родини павуків, рухлива активність яких є незначною (наприклад, тенетні форми Linyphiidae, Agelenidae тощо). В деяких з перелічених родин активно переміщуються і потрапляють в пастки тільки самці.

Раніш було продемонстровано, що чисельність безхребетних зростає від елювіальних до акумулятивних позицій катени, що визначається вологістю ценозу, а найбільшою кількістю видів характеризуються транзитні позиції [11]. Згідно з нашими даними, динаміка видового багатства та динамічної щільності павуків за позиціями катени у байраку Військовий не є лінійною, результуючою дії якогось одного фактору (рис. 1).

Піками чисельності та кількості видів характеризуються досить різні за характером зволоження, освітлення та структури рослинності ценози. Максимум динамічної щільності та кількості видів спостерігається в липо-ясеневій діброві із широкотрав'ям на нижньому транзиті північної експозиції. Значне видове багатство, але низька динамічна щільність характеризують степову цілинку, що примикає до байраку (елювіальна позиція). Низьким видовим багатством і динамічною щільністю відрізняються тальвег байраку (акумулятивна позиція) та бересто-ясеневі діброви з тонконогом (нижній транзит), що примикає до нього. На транзитних позиціях південного схила, у бересто-ясеневій діброві з фіалкою та, особливо, у бересто-чорнокленовій діброві з грестицею відбувається підвищення як динамічної щільності, так і кількості видів герпетобіонтних павуків.

В складі населення всіх позицій домінують статевозрілі особини, доля ювенілів незначна. Причому відношення кількості особин статевозрілих і нестатевозрілих особин найвище у тальвегу (сягає 22,7). Крім того, на схилах південної експозиції це співвідношення вище (від 16,4 до 12,1), чим на схилах північної експозиції (від 5 до 7,9).

Склад домінантів елювіальної, акумулятивної та серії транзитних позицій значно відрізняється. Серед домінуючих видів тільки поширення та відносна чисельність *Pirata hygrophilus* жорстко детерміновані фактором вологості – крім тальвегу, де вид має статус еудомінанта, він ніде не трапляється. Більшість домінуючих видів, навпаки, уникають перезволоженого тальвегу, або значно знижують там свою чисельність (табл. 2).

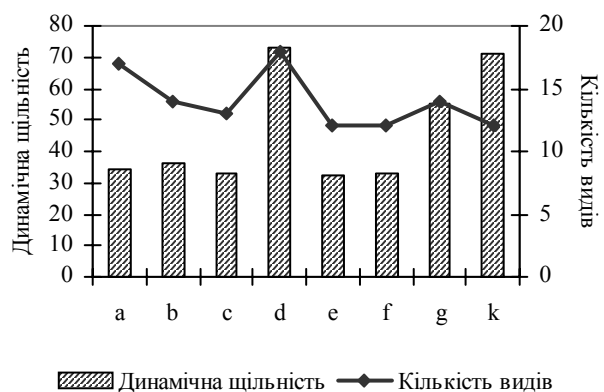


Рис. 1. Чисельність та видове багатство герпетобіонтних павуків за позиціями катени у байраку Військовий

Таблиця 2

Домінуючі герпетобіонтні види павуків байраку Військового

Вид	Північна експозиція				Тальвег	Південна експозиція		
	a	b	c	d		f	g	k
<i>Harpactea rubicunda</i>	R	Eu	Eu	SD	R	D	Eu	–
<i>Tenuiphantes flavipes</i>	SD	–	SD	D	SD	D	SD	–
<i>Arctosa lutetiana</i>	Eu	D	D	Eu	R	–	D	Eu
<i>Pardosa lugubris</i>	Eu	Eu	D	Eu	D	Eu	Eu	Eu
<i>Pirata hygrophilus</i>	–	–	–	–	Eu	–	–	–
<i>Trochosa terricola</i>	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	D	D
<i>Pisaura mirabilis</i>	SD	R	D	R	–	SD	SD	R
<i>Zora spinimana</i>	R	SD	–	D	–	SD	SD	R
<i>Ozyptila praticola</i>	D	R	R	D	SD	SD	SD	D
<i>Xysticus luctator</i>	D	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu	Eu

Павук-краб *Xysticus luctator* виступає еудомінантом на всіх позиціях катени, крім ксерофітної степової ділянки. Цей вид в регіоні мешкає переважно в деревних масивах різного типу, не виходячи на відкриті місцеперебування. Він полює на здобич в підстилці, використовуючи засадну стратегію.

Для *Harpactea rubicunda* характерно підвищення відносної чисельності на транзитних позиціях. Для цього виду несприятливі крайні у гідротермічному градієнті місцеперебування – як тальвег, так і степова цілинка. Цей вид належить до нічних мисливців, що у денні часи перебувають в павутинних трубах-сховищах.

Павук-вовк *Trochosa terricola* виступає еудомінантом усюди, крім найбільш ксерофітного степу на схилі південної експозиції та діброви, що межує із нею. Цей вид займає в регіоні доволі широкий спектр біотопів, однак віддаючи перевагу деревним масивам.

Тільки для *T. terricola* на всіх позиціях катени динамічна щільність достовірно відрізняється від нуля (табл. 1). Відомо ще дванадцять видів, показники t-критерію яких вище критичного хоча б в одному локалітеті. Їх можна вважати характерними і не випадковими компонентами тваринного населення байрачного лісу. Причому в цій групі значно переважають за кількістю видів полювальники Lycosidae і Gnaphosidae. Два види з родини Thomisidae відносяться до засадників, та один (родина Linyphiidae) – до тетнетників.

Критерій Ст'юдента дозволяє виділити велику групу видів, які зустрічаються одинично, або чисельність яких в дослідженому місцеперебуванні зазнає великих коливань: це, з одного боку, лісові мезо- та омброфільні види (наприклад, *Abacoproeces saltuum*, *Anguliphantes angulipalpis*, *Panatomops menegi*, *Walckenaeria furcillata* та інші) і, з іншого боку, степові, більш ксерофільні види (наприклад, *Zelotes electus*, *Z. aurantiacus*). Перша група видів, очевидно, в сухих байрачних лісах знаходиться в песимальному стані і тяжіє в регіоні до великих за площею і більш мезофітних заплавлених лісів. Друга група потрапляє в байрачні ліси з межуючих з ними степових ділянок.

Відносна чисельність окремих родин павуків герпетобію (табл. 3) зумовлена мікрокліматичними умовами конкретного ценозу, архітектонікою рослинності та низкою інших екологічних факторів, з яких найважливіший, очевидно, трофічний (склад та чисельність потенційних жертв).

Таблиця 3

Відносна чисельність (%) родин павуків герпетобію байраку Військового

Родина	Північна експозиція				Тальвег	Південна експозиція		
	a	b	c	d		f	g	k
Atypidae	4,0	–	–	–	–	–	–	–
Dysderidae	1,3	16,5	12,5	4,4	1,4	8,5	13,1	–
Linyphiidae	5,3	1,3	4,8	8,8	4,2	7,0	7,4	–
Lycosidae	63,2	59,5	54,2	50,6	69,0	39,4	26,2	70,7
Pisauridae	2,6	2,5	6,9	1,9	–	2,8	4,1	2,6
Agelenidae	1,3	–	4,2	2,5	5,6	1,4	–	–
Hahniidae	–	–	–	–	–	–	–	0,6
Anyphaenidae	–	–	–	–	–	–	0,8	0,6
Liocranidae	–	1,3	–	–	–	–	0,8	1,3
Clubionidae	–	–	1,4	–	–	–	–	–
Gnaphosidae	5,3	2,5	1,4	3,8	2,8	2,8	9,8	0,6
Zoridae	1,3	5,1	1,4	5,6	–	4,2	3,3	1,9
Thomisidae	15,8	11,4	13,9	22,5	16,9	33,8	34,4	21,7
Salticidae	–	–	–	0,5	–	–	–	–

Так, Atypidae знайдені винятково на ксерофітних степових ділянках. Ці павуки будують ловильну сітку, схожу на шкарпетку, на половину занурену у ґрунт. Павук сидить в середині цієї павутинної трубки і хапає здобич прямо крізь неї. В ґрунтові пастки ловляться тільки самці, що подорожують в пошуках самиці, яка веде осідлий спосіб життя.

Відносна чисельність Dysderidae, мінімальна у тальвегу та на степовій ділянці, значно варіює в дібровах різних типів за транзитними позиціями катени. Не знайдені представники цієї родини на верхньому транзиті південної експозиції. Відносна чисельність павуків-вовків Lycosidae досягає найвищих значень у протилежних за рівнем зволоження ценозах – у тальвегу, на степовій ділянці та у бересто-чорнокленовій діброві на верхній третині схилу південної експозиції. Причому ці максимуми відносної чисельності обумовлені різними видами. Павуки-краби найчисленніші на транзитних позиціях катени.

Представники Anyphaenidae, Clubionidae та Salticidae, що полюють на здобич без павутинних ловильних сіток переважно в рослинному ярусі (в хортобії та кронах дерев і кущів) малочисельні в зборах ґрунтовими пастками. Рівень чисельності інших родин не демонструє явної тенденції.

Аналізуючи спектри життєвих форм населення павуків ми виділяли три групи – мисливців (родина Lycosidae, Gnaphosidae, Zoridae, Dysderidae, Pisauridae, Anyphaenidae, Liocranidae, Salticidae, Clubionidae), засадників (родина Thomisidae), тенетників (родина Hahniidae, Agelenidae, Linyphiidae, Atypidae) (рис. 2).

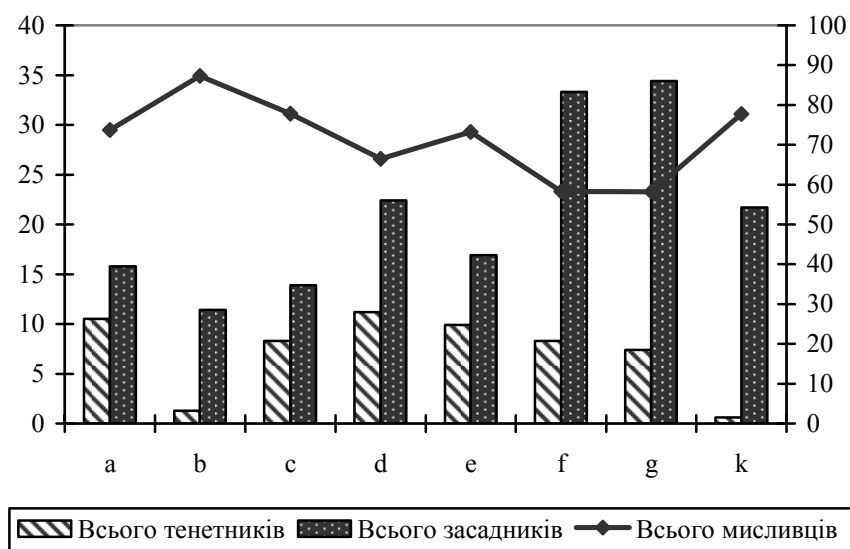


Рис. 2. Відносна чисельність (%) життєвих форм павуків досліджених ценозів (шкала зліва – відносна чисельність тенетників та засадників, шкала справа – відносна чисельність мисливців)

Оскільки пастки Барбера найбільш повно обліковують групу мисливців, що активно переміщуються на поверхні ґрунту, одержана картина не повністю відображає реальне співвідношення життєвих форм павуків в дослідженому ценозі.

Відмітимо однак, що метод, який би дозволяв одержати адекватні дані про склад усіх екологічних груп павуків одночасно, досі не розроблено. Відносна чисельність усіх трьох життєвих форм значно коливається за позиціями катени (табл. 1, рис. 2). Цікавим є різке зменшення долі тенетників на верхніх транзитних позиціях схилів обох експозицій (північна експозиція, бересто-пакленова діброва з грястицею та південна експозиція, бересто-чорнокленовий дубняк із грястицею). Відносна чисельність мисливців на цих місцезнаходженнях зростає.

На дендрограмі подібності населення павуків досліджених ценозів, побудованій за кількісними даними (рис. 3), на протилежних гілках розташувалися вологий тальвег (аккумулятивна позиція), з одного

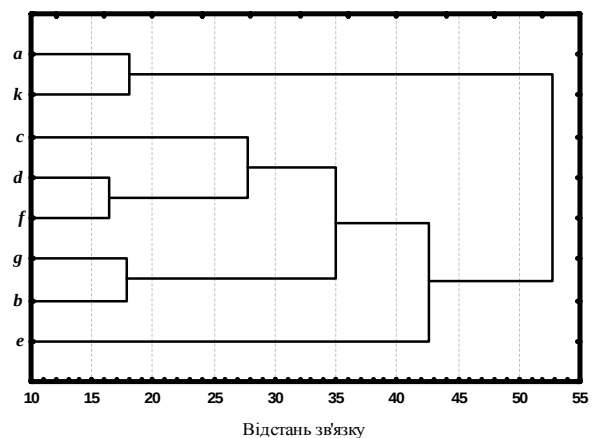


Рис. 3. Дендрограма подібності населення павуків досліджених ценозів байраку Військовий (за видовим складом та чисельністю видів, евклідова відстань, середнє поєднання)

боку, і ксерофітні ділянки степу (елювіальна позиція) та прикордонної зі степом бересто-чорнокленової діброви з грестицею на схилі південної експозиції (верхній транзит), з іншого.

Транзитні позиції катени, за виключенням верхнього транзиту південного схилу, досить подібні між собою і відокремлені як від акумулятивної, так і елювіальної. Причому експозиція схилу не грала провідної ролі в компоновці ценозів у кластери.

Висновки. Таким чином, у герпетобії степового байраку Військового було зібрано 31 вид герпетобіонтних павуків, які належать до 14 родин. Основу фауни становлять представники родин Linyphiidae, Lycosidae і Gnaphosidae. Найбільша кількість особин належить до родини павуків-вовків Lycosidae. Динамічна щільність на різних ділянках катени варіює від 32,3 особин на 100 пастко-діб у вологому тальвезі (акумулятивна позиція) до 73,2 особин на 100 пастко-діб в липо-ясеневій діброві північної експозиції (нижній транзит). В цьому біотопі спостерігалось і максимальне видове багатство – 18 видів павуків.

На верхніх транзитах обох експозицій відбувається істотне зниження відносної чисельності життєвої форми тенетників. Найбільші розбіжності в видовому складі та структурі населення павуків були зареєстровані на протилежних за фактором зволоження позиціях – тальвезі балки та на степовій цілині північної експозиції.

РЕЗЮМЕ

На примере степного байрака Войсковой исследован видовой состав и структура населения пауков байрачной дубравы. Изучено изменение количества видов, динамической плотности, состава группы доминантов и соотношения относительной численности семейств и жизненных форм пауков по позициям катены.

Ключевые слова: пауки, байрачная катена, структура населения

SUMMARY

On example of the steppe ravine Voiskovoi are explored the species composition and structure of the spider population of bairak forest. Studied change amount type, dynamic density, composition of the dominant group and correlation to relative number of the native lands and spider life forms on katena position.

Keywords: spiders, bairak katena, population structure

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. География растительного покрова Украины / Под ред. Ю. Р. Шеляг-Сосонко, В. В. Осычнюк, Т. Л. Андриенко. – К.: Наук. думка, 1980. – 288 с.
2. Бельгард А. Л. Степное лесоведение. / А. Л. Бельгард. – М.: Лесная промышленность, 1971. – 336 с.
3. Мордкович В. Г. Степные экосистемы. / В. Г. Мордкович. – Новосибирск: Наука, 1982. – 206 с.
4. Экологическая структура сообщества пауков (Araneae) байрака Войсковой / Е. В. Прокопенко, А. Е. Пахомов, О. Н. Кунах, А. В. Жуков // Вісник Дніпропетровського університету. – 2009. – Т. 1, вип. 17. – С. 183-192.
5. Біологічне різноманіття України. Дніпропетровська область. Павуки (Aranei) / О. В. Прокопенко, О. М. Кунах, О. В. Жуков, А. Є. Пахомов. – Д.: Вид-во Дніпропетр. нац. ун-ту, 2010. – 340 с.
6. Прокопенко Е. В. Структура населения пауков (Araneae) байрачных лесов Днепропетровской области. / Е. В. Прокопенко, А. В. Жуков // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2009. – Вып. 9. – С. 124-130.
7. Божко К. М. Еколого-біологічна та ґрунтово-геоботанічна характеристика південного варіанта байрачних лісів південно-східної України / К.М. Божко // Питання степового лісознавства та лісової рекультивації земель. – 2007. – Вип. 11. – С. 75-89.
8. Крикун Г. В. Фракційний склад, запаси підстилки та опаду в біогеоценозах байраку Військового (Дніпропетровська область) / Г. В. Крикун // Пит. степ. лісознав. та лісов. рекультив. земель. – 2007. – Вип. 11. – С. 46-50.
9. Engelmann H. D. Zur Dominanzklassifizierung von Bodenartropoden / H. D. Engelmann // Pedobiologia. – 1978. – Vol. 18, No 5/6. – S. 378-380.
10. Шуйский В. Ф. Биоиндикация качества водной среды, состояния пресноводных экосистем и их антропогенных изменений / В. Ф. Шуйский, Т. В. Максимова, Д. С. Петров // Экология и развитие Северо-Запада России: сб. научн. докл. VII междунар. конф. (С.-Петербург, 2–7 авг. 2002 г.). – СПб., 2002. – С. 1-19.
11. Нагуманова Н. Г. Почвенные беспозвоночные в гидрологическом ряду Бузулукского бора / Н. Г. Нагуманова // Вестник Одесского гос. ун-та. – 2006. – № 5. – С. 96-103.

Надійшла до редакції 23.11.2010 р.

ВЛИЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ГИПЕР- И ТИРЕОТОКСИКОЗА НА ЛАТЕНТНЫЙ ПЕРИОД ГЕНЕРАЦИИ «М-ответа» И ЛАТЕНТНЫЙ ПЕРИОД УКОРОЧЕНИЯ ПЕРЕДНЕБЕРЦОВОЙ МЫШЦЫ БЕЛЫХ КРЫС (исследование *in situ*)*Т. И. Станишевская, В. И. Соболев*

В экспериментах на белых крысах изучался характер влияния экспериментального гипертиреоза на функциональные показатели нервно-мышечной системы у белых крыс. Показано, что при экспериментальном гипертиреозе легкой степени выраженности (ректальная температура $38,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$) мышца приобретает высокие функциональные способности, что выражается в укорочении латентного периода генерации «М-ответа» (-32%) и времени развития его положительной волны (-22%); при одиночном изотоническом сокращении уменьшается (-23%) латентный период укорочения мышцы. Установлено, что при экспериментальном тиреотоксикозе (ректальная температура $39,4 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$) наступают выраженные патофизиологические изменения в функциональном состоянии скелетной мышцы: удлиняются латентный период генерации «М-ответа» (+21%), время развития его положительной волны (+54%) и латентный период укорочения мышцы (+14%).

Ключевые слова: тиреоидные гормоны, мышца, «М-ответ».

Введение. Изучение механизмов гормональной регуляции состояния нервно-мышечной системы по-прежнему остается предметом многочисленных исследований [1 – 4]. Особое место в нейрогуморальной регуляции функционального состояния скелетной мышцы принадлежит тиреоидным гормонам. В многочисленных работах показано, что гормоны щитовидной железы способны оказывать влияние на плотность и мобильные характеристики Na^{+} -каналов [5], активность $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ -АТФазы плазматической мембраны [5, 6, 7] и миозиновой АТФазы сократительного аппарата, степень сродства актиновых нитей к ионам Ca^{2+} [8, 9], плотность и функциональное состояние Ca^{2+} -каналов мембраны саркоплазматического ретикулума [10 – 12] и активность его Ca^{2+} -помпы [7, 9] и др. Установлено, что при экспериментальном гипертиреозе наблюдается укорочение общего латентного периода и длительности моносинаптического ответа [13], укорочение латентного периода потенциала действия и увеличение его амплитуды при непрямом раздражении мышцы [1]. В работах В.И.Соболева и соотр. [2, 3, 12, 14, 15] установлены основные закономерности энергетики мышечного сокращения при различных моделях экспериментального гипертиреоза, в частности, раскрыты механизмы действия тиреоидных гормонов на тепловую стоимость сократительного акта, параметры мобильности и работоспособности скелетной мышцы. Обосновано положение о разнонаправленном эффекте гипер- и тиретоксикоза на основные энергетические параметры [3].

Таким образом, тиреотоксикоз вызывает многочисленные изменения со стороны различных звеньев нервно-мышечного аппарата, что является проявлением их патофизиологического эффекта. Однако остается недостаточно исследованным вопрос о состоянии базовых показателей нервно-мышечной системы в начальной стадии формирования выраженного тиреотоксикоза, в частности, остается невыясненным характер влияния экспериментального гипер- и тиреотоксикоза на параметры, отражающие первые этапы в сократительном акте – генерацию «М-ответа» и латентный период укорочения мышцы.

Целью работы явилось выяснение в условиях *in situ* характера связи между продолжительностью латентных периодов возбуждения и укорочения передней большеберцовой мышцы белых крыс, с одной стороны, и степенью выраженности экспериментального гипертиреоза – с другой.

Материалы и методы исследования. Эксперименты были выполнены на 30-ти взрослых беспородных белых крысах-самцах. У животных первой группы (10) вызывался экспериментальный гипертиреоз (1ТЗ-группа) путем подкожного введения водного раствора трийодтиронина (15 мкг/кг в течение 4 дней). Второй группе крыс (10) трийодтиронин вводился также в течение 4-х дней, но в дозе 25 мкг/кг – экспериментальный тиреотоксикоз (2ТЗ-группа). Третья группа (10 крыс) была контрольной. У всех животных в условиях *in situ* изучали продолжительность латентных периодов возбуждения и укорочения передней большеберцовой мышцы.

Ход опыта был следующим. Первоначально у ненаркотизированных животных в условиях термонейтральной зоны при температуре $28-30^{\circ}\text{C}$ измерялись ректальная температура (электронный термометр), величина потребления кислорода (электронный газоанализатор «Radiometer») и частота сердечных сокращений (электронный кардиотахометр). Затем животное наркотизировалось и фиксировалось в станке установки. Далее препаровался малоберцовый нерв, который в дальнейшем помещался в погружной электрод. Названный нерв иннервирует переднюю большеберцовую мышцу, сокращение которой вызывает сгибание стопы задней лапки. К стопе задней лапки животного подвешивался груз массой 50 граммов.

Затем в переднюю большеберцовую мышцу вводились два металлических игольчатых электрода с межэлектродным расстоянием 1 мм, соединенных с биоусилителем. Это позволило регистрировать вызванный электромиографический ответ («М-ответ») в виде суммарного биоэлектрического потенциала мышцы при раздражении нерва и измерить в последующем латентный период возбуждения мышцы (рис. 1). Для усиления биопотенциалов мышцы применялся дифференциальный усилитель с режекторным гираторным фильтром (50 Гц), соединенный с цифровым интерфейсом (запоминающий цифровой осциллограф TDS2004C фирмы Tektronix) и компьютером.

В ходе проведения опыта первоначально измерялся латентный период возбуждения мышечного волокна при «М-ответе» при одиночных кратковременных изотонических сокращениях мышцы. В ходе проведения опыта на малоберцовый нерв наносилось электрическое раздражение с параметрами: длительность импульсов – 0,15 мс, частота – 4 Гц. Амплитуду импульсов электростимулятора в ходе нанесения раздражения постепенно увеличивали до тех пор, пока не появлялся выраженный «М-ответ», после чего в течение 3с производилась компьютерная запись вызванных электрических потенциалов мышцы. Затем малоберцовый нерв раздражался импульсами длительностью 0,5 мс при частоте 80 Гц; продолжительность раздражения составила 9 с. Эргограмма в оцифрованном виде записывалась в компьютер, что позволило в дальнейшем вычислить латентный период укорочения при изотоническом мышечном сокращении (рис. 2).

После измерения базовых значений исследуемых показателей животное декапитировалось, и в крови определялось содержание свободного трийодтиронина. Определение гормона проводилось с помощью метода иммуноферментного анализа с использованием системы "ThermoLabsystems" и стандартных наборов реагентов «ТироидИФА-трийодтиронин свободный» производства России.

Результаты исследований и их обсуждение. В экспериментах использовался экспериментальный гипертиреоз, выраженность которого нами оценивалась, как легкая (1Т₃-группа). Основание этого служила ректальная температура, скорость потребления кислорода и частота сердечных сокращений (табл. 1). В таблице в круглых скобках приведены различия относительно аналогичных данных для крыс контрольной группы. При нашей модели ректальная температура у животных «1Т₃-группы» доводилась до $38,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (у контроля $37,8 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$), потребление кислорода увеличивалось на $5,0 \pm 0,58$ мл/кг мин, а тахикардия была умеренной и составляла 448 ± 5 уд/мин, т.е. была на 46 ± 6 уд/мин больше ($p < 0,01$), чем у контроля.

Таблица 1

Влияние тиреоидного статуса на некоторые физиологические показатели у белых крыс, характеризующие состояние уровня общего обмена ($\bar{X} \pm m$)

Группа (n=60)	Физиологический показатель			
	Ректальная температура, $^{\circ}\text{C}$	Потребление кислорода, мл/кг мин	Частота сердечных сокращений, уд/мин	Масса тела, г
Гипертиреоз (1Т ₃ -группа)	$38,5 \pm 0,1$ ($+0,7 \pm 0,14$) $p < 0,01$	$28,7 \pm 0,56$ ($+5,0 \pm 0,58$) $p < 0,01$	445 ± 5 ($+46 \pm 6$) $p < 0,01$	267 ± 4 (-14 ± 5) $p < 0,05$
Тиреотоксикоз (2Т ₃ -группа)	$39,4 \pm 0,2$ ($+1,6 \pm 0,22$) $p < 0,01$	$32,7 \pm 0,8$ ($+9,0 \pm 0,9$) $p < 0,01$	465 ± 7 ($+66 \pm 11$) $p < 0,01$	259 ± 5 (-22 ± 6) $p < 0,01$
Контроль (К-группа)	$37,8 \pm 0,1$	$23,7 \pm 0,23$	399 ± 4	281 ± 3

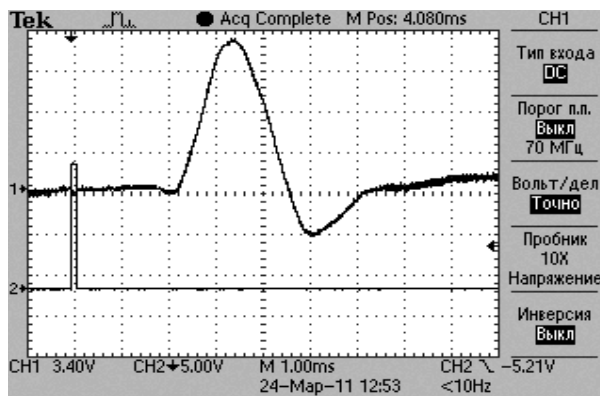


Рис.1. Образец записи-оригинала «М-ответа» у крысы контрольной группы

Примечание: измеренный латентный период «М-ответа» составляет 2,34 мс; осциллограф TDS2004C.

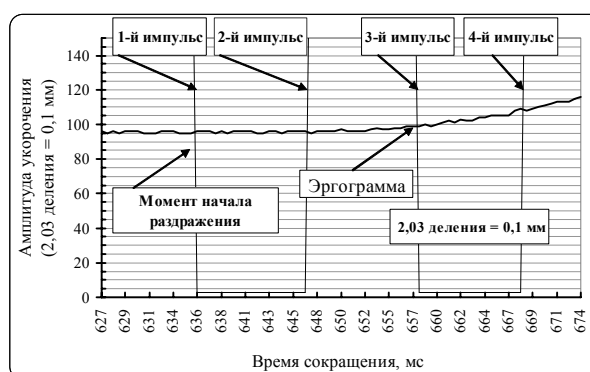


Рис.2. Определение латентного периода сокращения (укорочения) переднеберцовой мышцы белой крысы

Примечание: измеренное время латентного периода укорочения мышцы составляет 21 мс.

Использованная модель разновидности тиреотоксикоза (2Т3-группа) характеризовалась ректальной температурой $39,4 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ (у контроля $37,8 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$) и скоростью потребления кислорода $32,7 \pm 0,8$ мл/кг мин (у контроля – $23,7 \pm 0,23$ мл/кг мин). Степень тахикардии достигала 465 ± 7 уд/мин (у контроля – 399 ± 4 уд/мин), т.е. на 66 ± 11 уд/мин больше ($p < 0,01$). Выраженные различия имели место и со стороны массы тела (табл. 1).

Результаты измерения уровня циркулирующего свободного трийодтиронина показали, что предварительное экзогенное введение гормона вызывало повышение уровня свободного трийодтиронина соответственно на +157% у крыс «1Т3-группы» и +320% у животных «2Т3-группы» (табл. 2). Как видно, у крыс контрольной группы концентрация свободного трийодтиронина в плазме крови составляла $4,46 \pm 0,17$ пмоль/л, а у крыс «1Т3-группы» и «2Т3-группы» соответственно $11,46 \pm 0,26$ и $18,76 \pm 0,43$ пмоль/л. Следовательно, эксперименты были выполнены на животных с четкими признаками состояния экспериментального гипертиреоза (1Т3-группа) и экспериментального тиреотоксикоза (2Т3-группа).

После измерения всех исследуемых показателей, характеризующих уровень основного обмена, проводилась регистрация «М-ответа» и миограммы с целью определения латентных периодов возбуждения мышцы и ее укорочения. Напомним, что латентный период генерации «М-ответа» определялся путем вычисления времени за период от начала нанесения раздражения на нерв до появления отчетливого суммарного ответа нейро-моторной единицы передней большеберцовой мышцы белых крыс.

Как видно из табл. 3, латентный период возбуждения мышцы существенным образом зависел от тиреоидного статуса. Так, у животных контрольной группы в среднем он составлял $2,60 \pm 0,056$ мс. При экспериментальном гипертиреозе легкой степени выраженности (1Т3-группа) продолжительность латентного периода для «М-ответа» укорачивалась до $1,76 \pm 0,075$ мс, что было на 32% меньше ($p < 0,01$), чем у контроля.

Таблица 2
Концентрация циркулирующего свободного трийодтиронина у белых крыс с различным тиреоидным статусом ($\bar{X} \pm m$)

Группа (n=10)	Концентрация свободного трийодтиронина пмоль/л	Разница к контролю
Гипертиреоз (1Т3-группа)	$11,46 \pm 0,26$	$+7 \pm 0,32$ $+156\%$ $p < 0,001$
Тиреотоксикоз (2Т3-группа)	$18,76 \pm 0,43$	$+14,7 \pm 0,46$ $+330\%$ $p < 0,001$
Контроль (К-группа)	$4,46 \pm 0,17$	–

Таблица 3
Значение латентного периода «М-ответа» и латентного периода укорочения переднеберцовой мышцы белых крыс с различным тиреоидным статусом ($\bar{X} \pm m$)

Группа (n=10)	Показатель функционального состояния скелетной мышцы			
	Латентный период генерации «М-ответа», мс	Разница	Латентный период укорочения мышцы, мс	Разница
Гипертиреоз (1Т3-группа)	$1,76 \pm 0,075$	$-0,84 \pm 0,093$ (-32%) $p < 0,01$	$22,9 \pm 0,99$	$-6,9 \pm 1,34$ (-23%) $p < 0,01$
Тиреотоксикоз (2Т3-группа)	$3,15 \pm 0,087$	$+0,55 \pm 0,104$ (+21%) $p < 0,01$	$33,9 \pm 1,04$	$+4,1 \pm 1,38$ (+14%) $p < 0,05$
Контроль (К-группа)	$2,60 \pm 0,056$	–	$29,8 \pm 0,91$	–

При формировании состояния экспериментального тиреотоксикоза направленность изменения со стороны длительности латентного периода возбуждения переднеберцовой мышцы становилась прямо противоположной. Действительно, у животных с экспериментальным тиреотоксикозом (2Т3-группа) латентный период составил $3,23 \pm 0,089$ мс, что было на 21% больше ($p < 0,01$) значений, зарегистрированных для контрольных животных.

Представляет интерес анализ формы и некоторых амплитудных параметров «М-ответов» у животных с различным тиреоидным статусом. Рис. 3 дает общее представление о форме и временных параметрах кривой «М-ответа». Так, на рисунке хорошо видно, что латентный период для каждого «М-ответа» был разным. Более точное определение значения латентных периодов определялось после простых арифметических вычислений из цифрового ряда оцифрованной кривой, представленной 2500 точками с квантованием 4 мкс.

На некоторых записях «М-ответа» в самом начале просматривается небольшое отклонение кривой от изолинии, что связано с прохождением сигнала электрического импульса электростимулятора на «вход» усилительного тракта. Видно, что такое отклонение кривой во времени полностью совпадает с моментом нанесения раздражения на нерв. Это служит дополнительной характеристикой параметров усилительного тракта и свидетельствует о минимальных фазовых искажениях сигнала в биоусилителе.

При анализе формы кривой «М-ответа» обращает на себя внимание такой параметр, как время формирования пика восходящей волны сигнала. На рис. 3 отчетливо видно, что, например, начальная фаза формирования «М-ответа» для мышцы животных с экспериментальным тиреотоксикозом смотрится более пологой, чем в других случаях. В табл. 4 представлены цифровые значения данного параметра. Как следует из представленных данных, тиреоидный статус оказывал влияние и на этот параметр «М-ответа». Так, у крыс с экспериментальным гипертиреозом время формирования пика «М-ответа» было на 22% меньше, чем у контроля. В то же время у животных с экспериментальным тиреотоксикозом (2Т3-группа) имела место другая закономерность – развитие максимальной амплитуды «М-ответа» происходило в более длительные сроки (+54%).

Вторым важным показателем, характеризующим функциональное состояние скелетной мышцы белых крыс при различном тиреоидном статусе, является латентный период укорочения мышцы (табл. 3). Как видно, у животных контрольной группы латентный период укорочения переднеберцовой мышцы был равен $29,8 \pm 0,91$ мс.

Экспериментальный гипертиреоз вызывал разнонаправленные сдвиги в значении изучаемого показателя, определяемые степенью нарушения тиреоидного статуса. По данным табл. 4 следует, что при экспериментальном гипертиреозе легкой степени выраженности (1Т3-группа) латентный период сокращения мышцы укорачивался, причем физиологически значимо (-23%, $p < 0,01$). Наоборот, при экспериментальном тиреотоксикозе значение латентного периода укорочения переднеберцовой мышцы удлинялось на 14% ($p < 0,05$).

Представляет интерес обсуждение результатов характера влияния тиреоидного гормона трийодтиронина на мобильные характеристики сократительного акта, которые разнонаправленно изменялись в зависимости от степени выраженности экспериментального гипертиреоза. Объяснение полученных результатов может быть сделано с учетом имеющихся в литературе данных относительно направленности действия тиреоидных гормонов на морфологические, электрофизиологические и биохимические показатели скелетной мышцы. Так, в литературе существуют сообщения в пользу позитивного влияния гипертиреоидных состояний на плотность Na^+ -каналов в плазматической мембране [5, 9, 16, 17] и продолжительность нахождения их в открытом состоянии в момент деполяризации мембраны мышечного волокна [18], а также на активность и концентрацию молекул Ca^{2+} -АТФазы в мембранах саркоплазматического ретикула [7, 9, 11], сродство контрактильного аппарата мышечного волокна к ионам Ca^{2+} [3], синтез миофибриллярных белков [19, 20], активность АТФазы миозина, определяющей тип мышечного волокна и его скоростные характеристики [10].

В литературе все же имеются единичные сообщения [21] о том, что даже после хронического введения в повышенных дозах L-тироксина в организм белых крыс скоростные характеристики некоторых мышц улучшаются по причине активации синтеза миозина быстрого типа в медленных мышечных волокнах. Примечательно, что эти авторы исследовали скорость выполнения работы и передней большеберцовой мышцей, которая относится к смешанному типу, и, подобно медленной мышце (камбаловидной), также наблюдали повышение ее скоростных характеристик.

Таким образом, если допустить вероятность осуществления каких-либо из упомянутых выше стимулирующих эффектов тиреоидных гормонов на состояние Ca^{2+} -насоса саркоплазматического ретикула, сродство миофибриллярных белков к ионам Ca^{2+} , активность миозиновой АТФазы, пассивный выход Ca^{2+} в саркоплазму волокна, то закономерно можно ожидать улучшения скоростных характери-

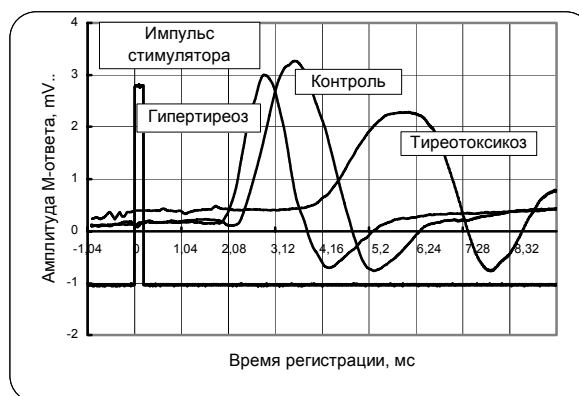


Рис.3. К анализу характеристики «М-ответа» моторной единицы переднеберцовой мышцы белых крыс с различным тиреоидным статусом

Примечание: на графике представлены совмещенные записи трех «М-ответов», импортированных в программу Excel; каждая кривая построена на основании 2500 точек с квантованием 4 мкс.

Таблица 4

Время развития положительной волны «М-ответа» у белых крыс с различным тиреоидным статусом

Группа (n=10)	Время, мс	Разница к контролю
Гипертиреоз (1Т3-группа)	$0,89 \pm 0,016$	$-0,25 \pm 0,032$ (-22%) $p < 0,01$
Тиреотоксикоз (2Т3-группа)	$1,76 \pm 0,038$	$+0,62 \pm 0,038$ (+54%) $p < 0,01$
Контроль (К-группа)	$1,14 \pm 0,028$	–

стик скелетної мускулатури под впливом фізіологічних і підвищених концентрацій йодтиронинів. Вполне возможно, что какой-то один или даже несколько из этих механизмов позитивного влияния гормонов щитовидной железы на элементарный сократительный акт реализовались и в нашей модели легкого гипертиреоза и проявились в условиях *in situ* в улучшении скоростных характеристиках изотонического сокращения.

В связи с отмеченным, наиболее вероятным объяснением ухудшения силовых характеристик исследуемой мышцы животных с тяжелой формой выраженности экспериментального тиреотоксикоза, на наш взгляд, является допущение о том, что большая, по сравнению с контролем, часть мышечных волокон просто выключается из сократительного акта по причине каких-то функциональных, метаболических или других изменений, тогда как в случае использования малых нагрузок эти волокна могут участвовать в механическом ответе.

Наконец, по мнению некоторых авторов, нарушение нервно-мышечной передачи под влиянием избыточных концентраций тиреоидных гормонов в организме может возникать по причине качественных или количественных изменений в холинорецепторной системе [22], недостатка ацетилхолина в пресинаптических терминалях или затруднения его выброса [23], а также изменения активности холинэстеразы [24].

Более того, Гайдиной Г.А. [25] в электрофизиологических исследованиях был получен ряд фактов, косвенно свидетельствующих в пользу неодинаковой степени нарушения процесса нервно-мышечной передачи в икроножной мышце тиреоидизированных кроликов и отражающих повышение функциональной неоднородности мышцы. Если допустить вероятность увеличения функциональной гетерогенности исследуемой нами передней большеберцовой мышцы белых крыс в условиях экспериментально моделируемого тиреотоксикоза, то вполне логично можно предположить, что часть мышечных волокон с наибольшей степенью метаболических, функциональных расстройств или нарушений нервно-мышечной передачи временно выключаются из механического ответа при изотоническом сокращении мышцы.

Выводы. При экспериментальном гипертиреозе легкой степени выраженности (ректальная температура $38,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$) мышца приобретает высокие функциональные способности, что выражается в укорочении латентного периода генерации «М-ответа» (-32%) и времени развития его положительной волны (-22%); при одиночном изотоническом сокращении уменьшается (-23%) латентный период укорочения мышцы.

При экспериментальном тиреотоксикозе (ректальная температура $39,4 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$) наступают выраженные патофизиологические изменения в функциональном состоянии скелетной мышцы: удлиняются латентный период генерации «М-ответа» (+21%), время развития его положительной волны (+54%) и латентный период укорочения мышцы (+14%).

РЕЗЮМЕ

У експериментах на білих щурах вивчався характер впливу експериментального гіпертиреозу на функціональні показники нервово-м'язової системи у білих щурів. Показано, що за експериментального гіпертиреозу легкого ступеню виразності (ректальна температура $38,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$) м'яз має високі функціональні здібності, що виражається в укороченні латентного періоду генерації "М-відповіді" (-32%) і часу розвитку його позитивної хвилі (-22%); при поодинокому ізотонічному скороченні зменшується (-23%) латентний період укорочення м'яза. Встановлено, що при експериментальному тиреотоксикозі (ректальна температура $39,4 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$) наступають виражені патофізіологічні зміни у функціональному стані скелетного м'яза: подовжуються латентний період генерації "М-відповіді" (+21%), час розвитку його позитивної хвилі (+54%) і латентний період укорочення м'яза (+14%).

Ключові слова: тиреоїдні гормони, м'яз, "М-відповідь".

SUMMARY

In experiments on white rats character of influence of experimental hyperthyroidism was studied on the skeletal muscle of white rats. It is shown that at experimental hyperthyroidism (rectal temperature of $38,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$) a muscle acquires high functional capabilities. It is shown that the latent period of generation and time of development positive wave "M-responses" (- 32%) and (- 22%). The latent period of shortening of muscle diminishes (- 23%) at single reduction. It is set that at an experimental thyrotoxicosis (rectal temperature of $39,4 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$) the expressed physiopathology changes come in the functional state of skeletal muscle. It is shown that lengthen latent period of generation of "M-responses", time of development of positive wave and latent period of shortening of muscle (+21%), (+54%) and (+14%).

Keywords: thyroid hormones, muscle, "M-responses".

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Неруш П.О. Вікові особливості функціонування нервово-м'язової системи щурів за умов гіпертиреозу / П.О. Неруш, Є.А. Макий, О.Г. Родинський // Фізіол. журн. – 2001. — Т.47, №5. – С. 12-17.
2. Соболев В.І. Вплив експериментального атиреозу на енергетику ізометричного скорочення м'яза білого щура (дослідження *in situ*) / В.І.Соболев, Т.В.Москалец // Фізіол. журн. – 2007. – Т.53. – № 5. – С.86-90.

3. Труш В.В. Изменение силовых характеристик скелетной мышцы белых крыс в процессе углубления экспериментального гипертиреоза / В.В.Труш, В.И. Соболев// Архив клин. и эксперим. медицины. – 2003. – Т. 12, № 2. – С. 144-150.
4. Connelly T.J. L-thyroxine activates the intracellular Ca^{2+} release channel of skeletal muscle sarcoplasmic reticulum / T.J.Connelly, R.Hayek, S.M.Ukhareva et al. // Biochem. Mol. Biol. Int. – 1994. – Vol. 32, No 3. – P. 441-448.
5. Brodie C. Characterization of thyroid hormone effects on Na-K pump and membrane potential of cultured rat skeletal myotubes / C.Brodie, S.R. Sampson // Endocrinology. – 1988. – No 2. – P. 891-897.
6. Clausen T. Regulation of the Na-K pump in skeletal muscle / T.Clausen, M.E. Everts// Kidney Int. – 1989. – № 1. – P. 1-13.
7. Davis P.J. Thyroid hormone regulation of membrane Ca^{2+} -ATPase activity / Davis P.J., F.B.Davis, W.D Lawrence // Endocr. Res. – 1989. – Vol. 15. – P. 651-682.
8. Caroccia L. Effects of thyroid and parathyroid hormones on muscular activity / L.Caroccia, D.A.Williams, A.Wright et al. // Proc. Austral. Physiol. and Pharmacol. Soc. – 1988. – P. 19-71.
9. Sampson S.R. Effects of thyroxine on transmembrane resting potentials of skeletal muscle cells in culture / S.R.Sampson, R.R.Bannett, A. Shainberg // J. Neurosci. Res. – 1982. – Vol. 8, No 4. – P. 595-601.
10. Валиуллин В.В. Нейротрофический контроль скелетных мышц у гипертиреоидных животных / В.В. Валиуллин // Вопросы нейрофизиологии (научные труды). – Казань, 1987. – Т. 68. – С. 48-53.
11. Марзоев А.И. Действие тироксина на функции саркоплазматического ретикулюма скелетных мышц кролика / А.И. Марзоев, Б.В. Рубцов, Г.И. Клебанов. // Бюлл. эксперим. биологии и медицины. – 1980. – № 5. – С. 541-542.
12. Соболев В.И. Влияние гипертиреоза разной степени выраженности на энергетику изометрического сокращения скелетной мышцы (исследование in situ) / В.И.Соболев, Н.В.Пичурина // Вісник проблем біології і медицини. – 2008. – Вип. 2 – С. 179-185.
13. Патогенез двигательных расстройств при тиреотоксикозе / Гольбер Л.М., Гайдина Г.А., Игнатков В.Я. / Под ред. Гольбера Л.М. – М.: Медицина, 1980. – 208с.
14. Соболев В.И. Фазы мышечного термогенеза при экспериментальном гипертиреозе / В.И.Соболев, Н.Т.Лапенко // Физиол. журн. СССР. – 1986. – Т. 72, № 3. – С.381-384.
15. Соболев В.И. Вплив експериментального тиреозу на енергетику ізометричного скорочення м'яза білого щура (дослідження in situ) / В.І.Соболев, Т.В.Москалець // Фізіол. журн. – 2007. – Т. 53, № 5. – С. 86-90.
16. Everts M.E. Effects of thyroid hormone on Na^{+} - K^{+} transport in resting and stimulated rat skeletal muscle / M.E.Everts, T. Clausen // Amer. J. Physiol. – 1988. – Vol. 255, No 5. – P. 604-612.
17. Warnick P.R. Rabbit skeletal muscle sarcoplasmic reticulum Ca^{2+} -ATPase activity: stimulation in vitro by thyroid hormone analogues and bipyridines / Warnick P.R., Davis P.J., F.B.Davis, V.Cody, J.Jr.Galindo // Biochem. Biophys. Acta – 1993. – Vol. 1153. – P. 184-190.
18. Harris D.R. Acute thyroid hormone promotes slow inactivation of sodium current in neonatal cardiac myocytes / D.R. Harris, W.L. Green, W. Craelius // Biochem. Biophys. Acta. – 1991. – Vol. 1095, No 2. – P. 175-181.
19. Чин У.У. Молекулярные механизмы внутридального действия тиреоидных гормонов / У.У. Чин, П.М. Йен // Болезни щитовидной железы. – М.: Медицина. – 2001. – С. 1-17.
20. Butler-Browne G.S. Myosin heavy and light chain expression during human skeletal muscle development and precocious muscle maturation induced by thyroid hormone / G.S. Butler-Browne, J.P. Barbet, L.-E. Thornell // Anatomy and Embryology. – 1990. – Vol. 181, No 7. – P. 513-522.
21. Guezennec C.Y. Effects des hormones thyroïdiennes sur les modifications des muscles squelettiques sur des rats suspendus / C.Y. Guezennec, A.X. Bigard, D. Merino et al. // Arch. int. physiol. et biochim. – 1990. – No 3. – P. 260.
22. Родинський О.Г. Аналіз активності холінорецепторів скелетного м'яза в умовах експериментального гіпертиреозу / О.Г. Родинський // Одеський медичний журнал. – 2001. – Т. 68, № 6. – С. 33-35.
23. Гольбер Л.М. Патогенез двигательных расстройств при тиреотоксикозе / Г.А. Гайдина, В.Я. Игнатков, М.Н. Алиев / Под ред. Л.М. Гольбера. – М.: Медицина, 1980. – 208 с.
24. Казаков В.М. Двигательная иннервация мышечных волокон при тиреотоксической миопатии / В.М. Казаков // Архив анатомии, гистологии и эмбриологии. – 1991. – № 6-8. – С. 75-81.
25. Гайдина Г.А. К характеристике состояния нервно-мышечной передачи при экспериментальном тиреоидиновом токсикозе / Г.А. Гайдина, Л.М. Гольбер, Г.Н. Крыжановский // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 1972. – № 9. – С. 24-27.

Поступила в редакцию 04.09.2011 г.

УДК 628.15

РЕКОМЕНДАЦИИ К УЛУЧШЕНИЮ РАБОТЫ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ*М. В. Бескровная, А. Ю. Лучина*

В настоящей работе рассмотрена проблема интенсификации процесса биологической очистки бытовых сточных вод. Предложены рекомендации к реконструкции существующих аэротенков-отстойников. Проанализированы основные факторы, влияющие на распределение гидродинамических потоков и, соответственно, распределение хлопьев активного ила по объему биореактора. Построена математическая модель, описывающая векторные и скалярные поля скоростей. Посчитан годовой экономический эффект от внедрения аэрационно-циркуляционной колонны определенной формы на очистные сооружения.

Ключевые слова: аэротенк, эрлифт, водовоздушная смесь, гидродинамические потоки, численная модель.

Введение. Применение биологических методов представляется одним из путей внедрения безотходной технологии очистки сточных вод, поскольку в настоящее время уже существуют технологии, которые обеспечивают аэробную биологическую очистку сточных вод (СВ) практически без отведения активного ила. В то же время следует отметить, что возможности методов биологической очистки до настоящего времени исчерпаны далеко не полностью. Актуальность проблемы интенсификации процессов биологической очистки СВ бесспорна, поскольку повышение технико-экономических показателей этого способа обработки при широких масштабах его приложения позволит дать значительный экономический эффект народному хозяйству страны.

Выполненный анализ литературных источников показал, что проектирование зон биоочистки следует выполнять не только с учетом кинетических параметров процесса, но и с учетом гидродинамической структуры потока.

Для исследования гидродинамики в аэротенке Кульков В.Н., Солопанов Е.Ю. и другие авторы использовали метод трассера, основанный на введении в воду частиц твердой фазы, плотность которых одинакова с плотностью сточной воды [1]. Такие частицы перемещаются вместе с потоком жидкости, что при использовании видеосъемки в плоскостной двумерной модели позволяет анализировать скорость практически любого элемента жидкости с разложением ее на составляющие по осям координат. В качестве частиц метки использовали шарики из губки диаметром 10–12 мм. Из шариков удаляли воздух, отжимая их под слоем воды, и кажущаяся плотность их становилась весьма близкой к плотности воды, в которую они погружались. Численные значения скоростей потоков сточной жидкости в вертикальном поперечном сечении аэротенка, полученные авторами, хорошо согласуются с единственными имеющимися литературными данными [2]. Из анализа литературы с учетом неоднородности поля, скорость потоков изменяется от 10 до 70 см/сек при боковом расположении аэратора в аэротенке. Приведены векторное и скалярное поля скоростей сточной воды и распределение активного ила в вертикальном поперечном разрезе аэротенка.

Казаковым В.Д. и Пельменевой Н.Д. приведен расчет гидродинамических режимов работы аэротенка-вытеснителя при реконструкции элементов системы аэрации сточных вод и изменении схемы их размещения. Ими предложено установить аэратор типа «ПОЛИПОР» около 2-х противоположных стенок аэротенка, что позволяет создать два симметрично расположенных циркуляционных контура, охватывающих практически все поперечное сечение аэротенка и соответственно обеспечивающих наиболее эффективное перемешивание сточных вод с активным илом во всем объеме аэротенка-вытеснителя при меньших эксплуатационных и производственных затратах [3].

Однако крайне мало литературных данных о полях скоростей жидкости в аэротенках и недостаточно описаний методов и условий получения экспериментальных данных для их построения. Совсем нет данных о полях распределения активного ила по объему аэротенка, а концентрация активного ила в различных областях аэрационных сооружений и доставка кислорода к хлопьям ила определяют окислительную способность всего объема аэротенка.

В данной статье получено распределение линий функций тока в аэротенке, рассчитаны компоненты скорости в разных его зонах и определены области замкнутой циркуляции жидкости, что позволило сформулировать и обосновать рекомендации к реконструкции существующих очистных сооружений.

Постановка задачи. Целью данного исследования является построение векторного и скалярного поля скоростей гидродинамических потоков в системе аэротенк – аэрационно-циркуляционная колонна, а также анализ основных факторов, влияющих на распределение потоков жидкости и, соответственно,

распределение хлопьев активного ила по объему биореактора. Получение детальной картины поля скорости и распределения активного ила по всему объему аэротенка экспериментально является очень трудоемкой задачей, в большинстве случаев невыполнимой. В настоящее время решение подобных задач стало возможным с использованием методов численного моделирования.

Исходная сточная вода характеризовалась следующими показателями: ХПК – 230 мг/дм³, БПК – 140 мг/дм³. Концентрация активного ила поддерживалась на уровне 3-4 г/дм³ по сухому веществу. Время пребывания в аэротенке определялось исходя из нагрузки на ил, которая не превышала 0,20 кг БПК/кг ила в сутки. При малых нагрузках на ил создаются благоприятные условия для культивирования нитрифицирующих бактерий, что нашло подтверждение при проведении собственных исследований.

Исследования проводились на промышленном аэротенке-смесителе шахтного типа. Основная часть реактора, где происходит микробиологическая очистка сточных вод, представляет собой цилиндр-стакан диаметром 8 м и глубиной 8 м, который расположен в земле и заполнен сточной водой и активным илом. Внутри цилиндра-стакана (в центральной части аэротенка) расположена затопленная аэрационно-циркуляционная колонна. Она представляет собой усеченную пирамиду, верх которой опущен ниже уровня воды на 3,5 м, а низ приподнят над дном на 1 м. Размеры верхнего сечения колонны 2,5×2,5 м, нижнего 1×1 м и общая высота 3,7 м. Внутри колонны на глубине 4,8 м размещена аэрационная система из тканевых аэраторов трубчатой конструкции диаметром 100 мм, которая обеспечивает замкнутую вертикальную циркуляцию потока жидкости в аэротенке и растворение кислорода в жидкости (рис. 1).

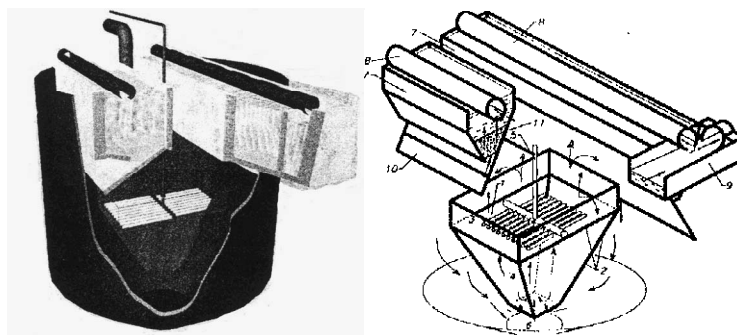


Рис. 1. Общий вид ПРНД и размещение в нем циркуляционной колонны:

1 – тканевые аэраторы; 2 – несущие элементы; 3 – зона смешения; 4 – зона всасывания; 5 – подача воздуха; 6 – днище аэротенка; 7 – отстойник ила; 8 – дырчатая труба отвода очищенной воды; 9 – сборный лоток очищенной воды; 10 – струенаправляющая пластина; 11 – взвешенный слой активного ила

Скорость замкнутой циркуляции и концентрация кислорода в аэротенке напрямую зависели от количества вводимого в эрлифт воздуха. В период эксперимента подача воздуха в аэрационную колонну варьировалась в пределах 100-200 м³/час, что позволяло в верхней части аэротенка поддерживать концентрацию кислорода 2,5 – 5 мг/дм³. В нисходящем циркуляционном потоке наблюдалось падение концентрации кислорода на 1 – 1,5 мг/дм³. Внутри циркуляционной колонны скорость восходящего потока достигала 1,2 м/с, нисходящая скорость за колонной – 0,3 м/с.

Для определений соотношений циркуляционных потоков предлагается математическая модель [4], позволяющая определить поле скоростей в зависимости от геометрических параметров, глубины расположения циркуляционной колонны в объеме сооружения, наполненной жидкостью, в зависимости от количества вносимого воздуха.

Для этого на рис. 2 рассматривается цилиндрическая область, соответствующая геометрическим параметрам внешнего объема, заполненного водой. В этот объем устанавливается конусообразная колонна, жидкость в которой отделена от жидкости в объеме боковыми гранями. Колонна состоит из двух частей: верхней прямоугольной и нижней – в виде равносторонней трапеции. На границе нижней и верхней частей колонны располагается диспергирующий элемент воздуха.

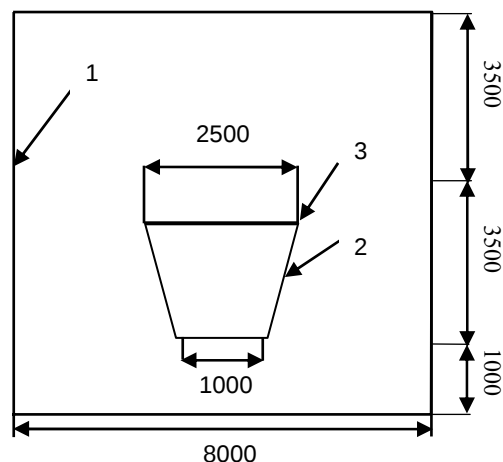


Рис. 2. Схема расчетной области:

1 – цилиндр-стакан;
2 – колонна;
3 – диспергатор воздуха

(в цилиндрической системе координат) в форме Гельмгольца:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{\partial V_r \omega}{\partial r} + \frac{\partial V_z \omega}{\partial z} - \frac{V_r \omega}{r} = \nu \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} - \frac{\omega}{r^2} \right);$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \omega r,$$

где $\omega = \partial V_z / \partial r - \partial V_r / \partial z$ – компонента вихря скорости; $V_r = -r^{-1} \partial \psi / \partial z$ и $V_z = r^{-1} \partial \psi / \partial r$ – соответственно радиальная и вертикальная компоненты скорости; ψ – функция тока; t – текущее время; r и z – текущие радиальная и вертикальные координаты, ν – кинематический коэффициент вязкости.

Алгоритм решения задачи. При численном решении задачи гидродинамических процессов в аэротенке рассмотрена цилиндрическая область, заполненная водой, которая соответствует геометрическим параметрам цилиндра-стакана (рис. 2). В этот объем установлена конусообразная аэрационно-циркуляционная колонна (вместо усеченной пирамиды в натурном аэротенке) с тем, чтобы рассматриваемая в задаче пространственная область течения была симметрична относительно оси аэротенка (данное допущение вполне приемлемо, оно делается всегда при решении аналогичных гидродинамических циркуляционных задач в замкнутых объемах). Жидкость в колонне отделена от жидкости в объеме цилиндра-стакана боковой гранью. На границе верхней части колонны располагается диспергатор воздуха (аэрационная система из тканевых аэраторов трубчатой формы).

Система уравнений дополняется начальными и граничными условиями.

Начальные условия: $t = 0$; $V_r = V_z = \omega = \psi = 0$

Граничные условия записываются в виде условий непроницаемости и прилипания и состоят из двух групп [5].

Первая группа граничных условий записывается для заполненного водой объема (цилиндра-стакана):

$$\begin{aligned} z = 0 \quad V_r = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad V_z = 0 \quad \psi = 0 \\ r = 0 \quad V_r = 0 \quad \psi = 0 \quad V_z = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0 \\ z = L_2 \quad V_r = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad V_z = 0 \quad \psi = 0 \\ r = L_1 \quad V_r = 0 \quad \psi = 0 \quad V_z = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0 \end{aligned}$$

Здесь L_1 и L_2 – границы цилиндра-стакана вдоль координат r и z соответственно.

Вторая группа граничных условий непроницаемости и прилипания для обеих компонент скорости записывается для боковых граней аэрационно-циркуляционной колонны. Кроме того, на верхней и нижней границах этой колонны выполняется условие поступления и истечения жидкости по всему торцу колонны:

$$\begin{aligned} z = 0 \quad V_r = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad V_z = -V_m \quad \psi = V_m r \\ r = L_r \quad V_r = 0 \quad \psi = V_m L_r \quad V_z = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial r} = 0 \\ z = L_z \quad V_r = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad V_z = -V_m \quad \psi = V_m r \\ r = 0 \quad V_r = 0 \quad \psi = 0 \quad V_z = 0 \quad V_z = \frac{\partial \psi}{\partial r}, \end{aligned}$$

где L_r и L_z – горизонтальные и вертикальные размеры колонны вдоль осей r и z соответственно; V_m – скорости поступления и истечения жидкости в колонне.

При решении задачи предполагается:

1. задача симметрична относительно вертикальной оси координат;
2. толщины стенок циркуляционной колонны считаются бесконечно малыми;
3. расположение диспергирующих элементов воздуха равномерное по поперечному сечению аэрационной колонны.

Анализ результатов. В результате численного моделирования гидродинамических процессов в аэротенке были сделаны выводы о том, что интенсивность перемешивания нисходящего потока зависит

от глубины погружения колонны. Функционалом в данном случае является плотность кинетической энергии, которую рассчитывали по формуле:

$$2E = pU^2$$

В табл. 1 и на рис. 3 приведены рассчитанные значения плотности кинетической энергии E (Дж/м³) в зависимости от времени и глубины погружения аэрационной колонны в аэротенк.

Таблица 1
Рассчитанные значения плотности кинетической энергии в зависимости от глубины АЦК

t, мин	1,5 м от дна колонны	1 м от дна колонны	0,5 м от дна колонны
1	10	25	40
2	50	75	100
3	95	150	200
4	150	250	350
5	200	375	500
6	300	500	675
7	450	650	720
8	600	720	720
9	720	720	720

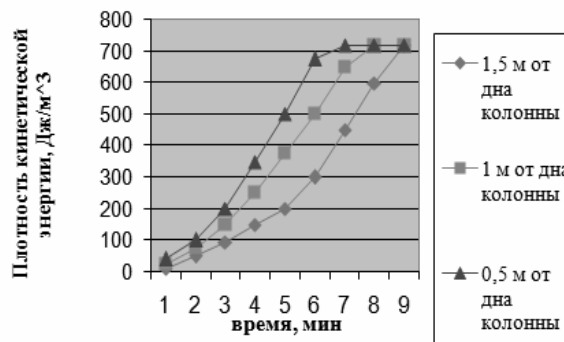


Рис. 3. Плотность кинетической энергии в зависимости от времени и глубины погружения аэрационной колонны в аэротенк

Варьируя глубину погружения колонны, получили следующие результаты. Расположение колонны на расстоянии 0,5 м от дна аэротенка позволяет добиться более быстрого установления стабилизации гидродинамического режима, скорость потока в этом случае быстрее достигает максимального значения (рис. 3).

В результате погружения колонны на глубину 1,5 м установили, что стабилизация гидродинамического режима в аэротенке будет происходить медленнее. Оптимальной глубиной погружения можно считать расстояние в 1 м от дна аэротенка. Скорость потока в придонных слоях варьируется от 1 до 1,2 м/с, ил взмучивается и вовлекается в колонну, тем самым, исключается возможность его оседания в донной части сооружения.

Несмотря на то, что колонна конусообразной формы создает более развитую вихревую структуру, а, значит, насыщение активного ила кислородом происходит интенсивнее, колонны цилиндрической формы проще в изготовлении, установке и дальнейшей эксплуатации.

Для достижения высокой эффективности работы аэротенков с аэрационной колонной цилиндрической формы необходимо располагать ее входную часть на расстоянии 0,5 м от днища аэротенка.

Для описания движения жидкости использована следующая система уравнений:

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0$$

$$\rho(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \nabla \cdot \left[-p\vec{I} + (\eta + \eta_T)(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T) \right],$$

где $\vec{u}$, ρ и p – скорость, плотность и давление жидкости, η – коэффициент динамической вязкости, η_T – турбулентная вязкость.

Число Рейнольдса $Re \approx 10^5$, течение будет носить турбулентный характер. Поэтому для замыкания уравнений гидродинамики использовалась стандартная $k-\varepsilon$ модель турбулентности (вместе с уравнениями Навье-Стокса решаются два дополнительных уравнения для транспорта кинетической энергии турбулентности и диссипации турбулентности).

На нижней и боковых границах расчетной области использовалось условие прилипания:

$$\vec{u} = 0.$$

На верхней границе расчетной области выполняется условие скольжения:

$$\vec{u} \times \vec{n} = 0.$$

Деформацией свободной поверхности можно пренебречь, т.к. из закона сохранения энергии:

$$mU^2 = 2mgh, \quad h = 0,05 \text{ (м)},$$

где h – высота деформации свободной поверхности.

Учитывая, что глубина аэротенка составляет $L = 8 \text{ м}$, то $h \ll L$.

При решении задачи предполагается: процесс стационарный; жидкость считается изотермической и несжимаемой; физические характеристики считаются однородными и изотропными; деформацией свободной поверхности можно пренебречь; процессы в установке считаются симметричными относительно оси; химические реакции не учитываются.

В программном пакете для реализации условия прилипания использовался логарифмический переход для скорости.

Гидродинамическая обстановка в модели аэротенка при центральном расположении мелкопузырчатого аэратора у дна аэротенка характеризуется двумя контурами циркуляции с вращением по часовой (правый контур) и против часовой стрелки (левый контур) (рис. 4).

Полученное поле распределения скоростей характеризуется неравномерным распределением ила по сечению аэротенка. Уменьшение скорости циркуляции жидкости в центре кольца способствует коагуляции активного ила с образованием крупных хлопьев, дробящихся в струях воды, имеющих большую скорость.

На рис. 4. наблюдается: 1) зона восходящих потоков, находящихся вблизи колонны и обусловленных активной подачей из диспергатора воздушных масс; 2) зона нисходящих потоков, которые находятся на расстоянии 4-5 диаметров колонны; 3) застойные зоны в углах аэротенка и центральной части внешнего потока, где отсутствует перемешивание и вовлечение активного ила в поток.

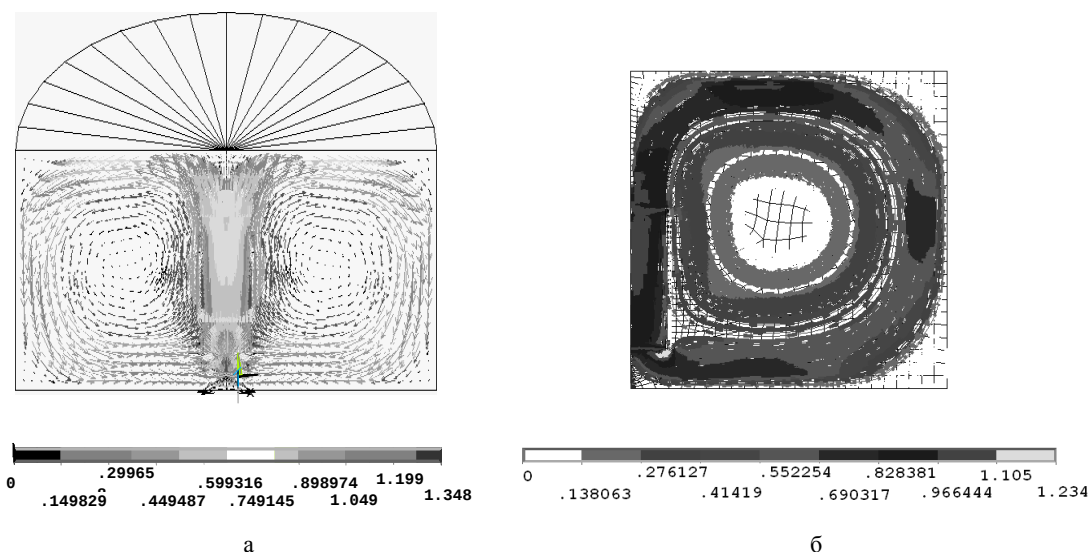


Рис. 4. Образ экрана, на котором смоделирована структура гидродинамических потоков, полученная в интегрированном пакете программ ANSYS Flotran:

а – во всем объеме аэротенка;
б – детализация правого контура;

Газожидкостная смесь наиболее турбулизована на выходе из колонны, т.о. насыщение активного ила кислородом происходит более интенсивно в первой зоне. Затем воздух, частично растворившийся в воде и частично вышедший в окружающую среду, не насыщает углы системы, отдаленные от ее центра и от аэрационно-циркуляционной колонны.

Предложены рекомендации к реконструкции существующих очистных сооружений:

- Переоборудование двухъярусных отстойников в аэротенки-отстойники;
- Осуществление аэрации с помощью аэрационно-циркуляционной колонны;
- В качестве аэрационных устройств использовать аэраторы определенной геометрической конструкции;
- Создание более развитой (разветвленной) поверхности колонны для дополнительного неподвижного закрепления микрофлоры.
- для ликвидации застойных зон проектирование аэротенков с закругленными углами, причем линия закругления должна соответствовать нулевой линии тока потока газожидкостной системы.

Выводы. В результате работы обнаружено, что эффективность очистки сточных вод от загрязнений в значительной степени зависит от организации гидравлических и массообменных процессов в аэрационном сооружении (аэротенке), являющемся основным функциональным звеном технологической схемы аэробной биологической очистки. Основными факторами, влияющими на выбор оптимальных режимов работы аэротенков, является гидродинамическая схема течения потоков и эффективность процесса насыщения жидкой среды кислородом воздуха, подаваемого системами аэрации.

Предложена математическая модель, позволяющая прогнозировать распределение полей скорости в аэротенке в зависимости от геометрических параметров и расположения по глубине в аэротенке циркуляционной колонны. Математическое моделирование гидродинамических потоков в действующем биореакторе позволило определить зоны наибольшей скорости (зоны завихренности), зоны смешения и стабилизации потоков. Рассчитанные значения скоростей потоков удовлетворительно согласуются с экспериментальными величинами в пределах 15%. Проведенное сравнение цилиндрической и конусообразной форм колонны показало, что оптимальной глубиной погружения колонны в аэротенк является 0,5 м и 1 м от дна аэротенка соответственно. Разработаны рекомендации к улучшению работы канализационных очистных сооружений.

Модернизация системы аэрационная колонна – аэротенк позволила повысить степень аэрации и получить высокое качество очищенных сточных вод с обеспечением ПДК: аммонийному азоту 0,4..0,5 мг/дм³, азоту нитритов 0,01..0,02 мг/дм³ и нитратам 3..11 мг/дм³. Годовой экономический эффект от внедрения данной технологии на очистной станции производительностью 6 тыс. м³/сутки составил 526 тыс. грн.

РЕЗЮМЕ

У даній роботі розглянуто проблему інтенсифікації процесу біологічного очищення побутових стічних вод. Запропоновано рекомендації до реконструкції існуючих аеротенків-відстійників. Проаналізовано основні чинники, що впливають на розподіл гідродинамічних потоків і, відповідно, розподіл флокул активного мула в об'ємі біореактора. Побудовано математичну модель, яка описує векторні і скалярні поля швидкостей. Пораховано річний економічний ефект від впровадження аераційно-циркуляційної колони на очисних спорудах.

Ключові слова: аеротенк, ерліфт, водоповітряна суміш, гідродинамічні потоки, чисельна модель.

SUMMARY

The problem of intensification of process of bioscrubbing of domestic sewages is considered in this scientific work. Recommendations for reconstruction of existing bioreactors are offered. Basic factors, which influence on distributing of hydrodynamic streams and, accordingly, distributing of flakes of active silt in bioreactor volume, are analyzed. A mathematical model describing the vector and scalar fields of speeds is built. An annual economic effect is counted up from introduction of aeration-circulation column on cleansing buildings.

Keywords: bioreactor, airlift, water-air mixture, hydrodynamic streams, numeral model.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кульков В.Н. Газогидродинамическая обстановка и распределение активного ила в сооружениях биологической очистки сточных вод / В.Н. Кульков, Е.Ю. Солопанов, И.В. Евтеева, А.С. Разум // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2008. – №4(36). – С. 48-52.
2. Попкович Г.С. Системы аэрации сточных вод / Г.С. Попкович, Репин Б.Н. – М.: Стройиздат, 1986. –136 с.
3. Казаков В.Д. Исследование гидродинамики циркуляционных потоков жидкости в аэротенке, возникающих под действием аэрирующих систем / В.Д. Казаков, Н.Д. Пельменева // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – №2(42). – С. 162-166.
4. Нездойминов В.И. Математическая модель распределения циркуляционных потоков жидкости в шахтных аэротенках с пневматической аэрацией / В.И. Нездойминов, М.В. Бескровная, В.В. Белоусов // Математичне моделювання. – 2007. – № 1(16). – С. 109-113.
5. Повх И.Л. Техническая гидродинамика / И.Л. Повх. – Л.: Машиностроение, 1967. – 540 с.

Поступила в редакцию 14.09.2011 г.

УДК 621.43068.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

С. П. Высоцкий*, Ф. В. Недопекин, Н. А. Столярова*

*Автомобильно-дорожный институт Донецкого национального технического университета, г. Горловка

Определены технико-экономические показатели использования разных видов топлива на автомобильном транспорте. Выполнена оценка применения различных видов топлива на автомобильном транспорте с учетом удельной стоимости энергетического эквивалента и воздействия на окружающую среду. Показано, что использование водорода в качестве энергоносителя позволяет значительно повысить коэффициент полезного действия за счет внедрения топливных элементов. Разработана концепция учета теплотворной способности топлив и экологических факторов как элемента обоснования выбора энергоносителя. Обоснована необходимость оценки стоимости энергоносителей как по их теплотворной способности, так и по экологическим последствиям от их применения.

Ключевые слова: окружающая среда, автомобильный транспорт, топливо, теплотворная способность, водород, топливные элементы, выбросы.

Введение. В конце 60-х - начале 70-х годов были введены ограничения на выбросы токсических веществ с отработавшими газами автотранспортных средств в США, Японии и Западной Европе. Главным стало уменьшение выбросов CO, C_xH_y, NO_x. Середина 70-х – начало 80-х связаны с мировыми нефтяными кризисами. При этом произошло значительное увеличение стоимости топлива, что в свою очередь повлияло на внедрение концепции автомобилей "внутри больше, чем снаружи". Несмотря на увеличение стоимости топлива в мировой практике продолжается стремительный рост автомобильного парка. Основным приоритетом состоял в повышении топливной экономичности. На рубеже веков и на среднесрочную перспективу основным является требование минимизации потребления ископаемых углеводородных топлив при обеспечении высокой транспортной эффективности и безвредности воздействия на окружающую среду. На рубеже веков и на среднесрочную перспективу основным является требование минимизации потребления ископаемых углеводородных топлив при обеспечении высокой транспортной эффективности и безвредности воздействия на окружающую среду. Взаимосвязь между насыщенностью автомобилями и ВВП на душу населения по странам мира показана на рис. 1.



Рис. 1. Взаимосвязь между насыщенностью автомобилями и ВВП на душу населения по странам мира

Проблема экологической безопасности автотранспорта – часть проблемы экологической безопасности страны. Неблагоприятная экологическая ситуация на автомобильном транспорте в нашей стране обусловлена большой долей автомобилей, "возраст" которых превышает 15 лет. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу от автотранспортных средств увеличиваются в Украине ежегодно в среднем на 3,1%. От передвижных источников загрязнения в 2008 году в атмосферный воздух нашей страны поступило 2,7 млн. тонн вредных веществ, большая часть которых 2420,3 тыс. тонн или 90,1% – это выбросы

автомобильного транспорта. Из общего количества около 1,7 млн. тонн или 63% загрязняющих веществ выброшено автомобилями, которые находятся в личной собственности населения. Автомобильные двигатели сбрасывают в воздух городов более 95% оксида углерода, около 65% углеводородов и 30% оксидов азота. При сгорании 1 кг бензина в атмосферу поступает 465 г угарного газа, 25 г углеводородов, 15 г оксидов азота. Кроме того, для сгорания 1 кг бензина необходимо 14,5 кг воздуха. Двигатель внутреннего сгорания в течение часа расходует около 200 л кислорода – в 2,5 раза больше, чем за сутки дышит человек.

В общем загрязнении атмосферного воздуха токсичными выбросами автомобилей доля двигателей с искровым зажиганием составляет 93-95%, дизельных двигателей – 5-7%. Уровень выбросов сажи у последних в 5-6 раз выше. В последнее десятилетие интенсивно ведутся поиски альтернативного топлива, которое было бы дешево и не давало бы вредных выбросов. К альтернативным топливам относят все автомобильные топлива, кроме бензинов.

В связи с увеличением цен на традиционные энергоносители и ужесточением требований по защите окружающей среды в мировой практике происходит расширение использования возобновляемых источников энергии. Так, по прогнозам американских ученых капитальные вложения по получению и использованию возобновляемых источников энергии к 2016 году достигнут 750 млрд. дол. США.

При этом ежегодное производство только биоэтанола в ряде фирм США в 2012 году составит 500 млн л. Особенно амбициозные проекты использования биоэтанола намечены в Китае. Там ежегодное производство биоэтанола планируется увеличить до 1,25 млрд. л [1].

Важным обстоятельством является то, что возобновляемые энергоносители при их использовании имеют положительное воздействие на выброс парниковых газов. Например, при сжигании этанола, полученного за счет ферментации кукурузы снижение эмиссии CO_2 составляет 20%, а при использовании биодизеля 75% [2].

В Украине сложилась благоприятная ситуация, способствующая расширению использования альтернативных энергоносителей. Во многих регионах страны освоено выращивание рапса. Использование относительно простых технологий получения биодизеля [3] может быть реализовано на оборудовании, которое изготовлено в г. Киеве, Харькове и Днепропетровске.

Однако до настоящего времени не выполнена оценка использования на автомобильном транспорте других альтернативных энергоносителей, таких как водород, а также сравнение технико-экономических показателей использования различных энергоносителей с учетом воздействия на окружающую среду.

Целью работы является определение технико-экономических показателей (теплота сгорания и стоимость энергии) альтернативных видов топлив для автомобильного транспорта. Сравнение затрат по традиционным и водородным технологиям автотранспорта на 100 км пробега, долл./100 км. Разработка концепции учета экологических факторов как элемента обоснования инновационных направлений

Основная часть. Сегодня учет экологических факторов становится важным элементом обоснования инновационных направлений в различных отраслях экономики. В этой связи в 90-х годах прошлого века за рубежом (США и Западная Европа) были развернуты работы по оценке социальных последствий использования различных видов топлива [4, 5]. В результате этих работ оценены размеры экологических ущербов для населения, сельского и лесного хозяйства, городской среды и других объектов, подверженных воздействию загрязнителей, образующихся в процессе работы энергетических установок. В настоящее время выводы этих исследований становятся рекомендациями для обоснования стратегий долгосрочного развития территорий и бизнеса. Оценка внешних эффектов в дополнение к прямым затратам позволяет по-иному подойти к обоснованию выбора новых технологий, повышает качество рекомендаций по определению приоритетных направлений научных исследований и проектно-конструкторских разработок. В Украине эти работы пока находятся на начальной стадии.

Учитывая большую долю загрязнения атмосферного воздуха автомобильным транспортом, особенно в городских условиях, целесообразно оценить влияние типа сжигаемых топлив на загрязнение, а также пути снижения этих выбросов.

В современных условиях на автомобильном транспорте используется три вида топлив: дизельное, бензины и газы: метан и пропан. Тип топлива и его стоимость существенно влияет как на экологические, так и на экономические показатели эксплуатации автомобильного транспорта

В последние годы в мировой практике наметились тенденции более широкого использования на транспорте топлив из биологического сырья. Данные тенденции продиктованы главным образом тремя реалиями современности:

1) спрос на потребление энергоресурсов в мире стремительно растет (по прогнозам одной из крупнейших мировых нефтегазовых компаний British Petroleum прирост спроса на энергоресурсы к 2030 г. составит 50% в сравнении с уровнем 2005 года);

2) мировые запасы нефти и газа все быстрее сокращаются, оставляя для эксплуатации месторождения, зачастую отличающиеся сложными геолого-экономическими условиями и удаленностью от мест потребления;

3) экологическая ситуация планеты ухудшается высокими темпами, что крайне негативно отображается на здоровье людей и других живых организмов.

Темпы использования биологического сырья в топливном секторе возрастают с каждым годом. Например, доля биомассы в производстве тепловой и электрической энергии в странах Европейского Союза в 1995 году составила 44,80 млн. т.н.э. (нефтяного эквивалента). В 2010 году доля топлива из биомассы увеличилась до 135 млн. т. Существует два направления использования биотоплив на автомобильном транспорте – биодизель и биоэтанол. Лидирующие позиции в производстве биоэтанола принадлежат Америке, но в развитии производства биодизельного топлива уверенно лидируют страны Евросоюза (Германия, Франция, Италия). К 2030 году по прогнозам использования биотоплива существенно увеличится [6–8].

Для получения биодизеля можно использовать любые виды растительных масел – подсолнечное, льняное, рапсовое, и пр. По оценкам [8] при создании биодизельного топлива используются следующие масла рапсовое (84%), подсолнечное (13%), соевое (2%). На долю прочих масел приходится меньше 1%. При этом биодизель, полученный из различной сырьевой базы, имеет определенные отличия. Так, пальмовый биодизель характеризуется как наибольшей калорийностью, так и самой высокой фильтруемостью и низкой температурой застывания. Рапсовый биодизель несколько уступает пальмовому по калорийности, но лучше переносит холод, поэтому более всего подходит для многих европейских стран. Кроме того, разные виды сырья отличаются и различным выходом готового продукта: рапс (Европа) – выход масла около 1200 л/га; соя (США, Аргентина) – 446 л/га; канولا (Канада) – 1000 л/га; касторовое масло (Бразилия) – 1410 л/га; ятрофа (Индия) – 1900 л/га; пальмовое масло (Индонезия, Филиппины) – до 5900 л/га.

Применяются три основные технологии получения биодизеля из масел: трансэстерификация масла с добавлением спирта в присутствии катализатора (щелочь), прямая кислотная трансэстерификация из масла, преобразование масла в жирные кислоты, а затем в биодизель с использованием кислого катализатора [7]. Полученное после отжима масло после элементарного отстоя и очистки готово к преобразованию в установку. Установка по преобразованию любого растительного масла располагается на площади менее 20 м², мощность ее обеспечивает выпуск до 12 куб. м³ в сутки. Себестоимость выпускаемого биодизеля составляет «цену масла» плюс 30-35 коп. Ориентировочная цена установки с монтажом, передачей технологии и обучением персонала – около 200 тыс. грн.

Этерификация может быть осуществлена с использованием этилового или метилового спирта.

Достоинства диметилового эфира является то, что он:

- не содержит ароматических углеводородов и серы;
- характеризуется высокой полнотой сгорания;
- не имеет сажи и оксидов азота в выхлопных газах, не требует изменений в конструкции дизельного двигателя (необходима лишь незначительная модернизация системы подачи топлива);
- обеспечивает хороший старт холодного двигателя, имеет более выгодные условия производства по сравнению с дизельным топливом.

По сравнению с минеральным маслом, 1 л которого способен загрязнить 1 млн. л питьевой воды, растительное масло при попадании в воду не причиняет вреда ни растениям, ни животным. Кроме того, оно подвергается практически полному биологическому распаду: в почве или в воде микроорганизмы за 28 дней перерабатывают 99% масла, что позволяет говорить о минимизации загрязнения рек и озер.

Основные преимущества биодизеля:

- возможность использования в обычных, немодифицированных дизельных двигателях;
- условия хранения биодизеля аналогичны обычному дизельному топливу;
- при производстве и использовании биодизеля примерно на 80% меньше выбросов диоксида углерода и почти на 100% меньше диоксида серы;
- сокращение более чем на 90% количества несгоревших углеводородов, и на 75-90% количества полициклических ароматических углеводородов;
- за счет снижения мутагенности и канцерогенности биодизельное топливо значительно уменьшает риск развития опухолевых процессов;
- возможность продления жизни дизельных двигателей из-за более высоких, чем у нефтяного топлива, смазывающих характеристик;
- малотоксичность и высокая температура воспламенения (около 150°C против 55°C для нефтяного дизельного топлива) из-за высокого содержания (8-10 %) кислорода.

Также, следует упомянуть и о незначительных недостатках: биодизель более агрессивен к резиновым и полимерным деталям двигателей, а также лакокрасочному покрытию кузова по сравнению с минеральным топливом; имеет мощность двигателя при работе в номинальном режиме на 6-8% ниже; также ухудшаются эксплуатационные свойства при работе двигателей при низких температурах.

Следующим направлением применения биотоплив является использование биоэтанола. Этанол является менее «энергоемким» источником энергии, чем бензин. Пробег гибридных машин, работающих

на E85 (смесь 85 % этанола и 15 % бензина; буква «Е» от английского Ethanol), на единицу объёма топлива составляет примерно 75 % от пробега на бензине. Обычные машины не могут работать на E85, хотя стандартные двигатели внутреннего сгорания прекрасно работают на E10. На «настоящем» этаноле могут работать только т. н. «Flex-Fuel» машины ("гибкотопливные" машины). Эти автомобили также могут работать на обычном бензине или на произвольной смеси того и другого. Бразилия является лидером в производстве и использовании биоэтанола из сахарного тростника в качестве топлива.

Основными преимуществами технологии получения смесевых бензинов являются:

- экономическая рентабельность (применение только одной гидродинамической смесительной установки для производства смесевых бензинов, биоэтанола, смесевого биодизеля за счет экономии может принести нефтеперерабатывающему заводу 3-5 миллионов долларов США в год при годовых объемах выпуска бензинов в один миллион тонн);
- снижение степени эксплуатации резервуаров (в силу сокращения потребности в резервуарных емкостях за счет ускорения технологического процесса, что может обеспечить экономии средств порядка 1-2 миллионов долларов благодаря отказу от строительства новых резервуаров);
- сокращение трудозатрат обслуживающего персонала и увеличение производительности завода;
- эффективное и оптимальное использование оборудования; простота смесительных процессов;
- сведение к минимуму влияния изменений в процессах переработки сырья на технологических установках нефтеперерабатывающих заводов на качество готовой продукции, получаемой со смесительных установок.

Более серьезным является то, что при сгорании этанола в выхлопных газах двигателей появляются альдегиды (формальдегид и ацетальдегид), наносящие живым организмам не меньший ущерб, чем ароматические углеводороды. Причём, эти вещества появляются даже при использовании каталитических дожигателей.

В отечественной практике на автомобильном транспорте общественного и личного пользования широко применяют метан и пропан. Существует сеть заправок, что создает возможность расширения применения этого вида топлив. К достоинствам использования метана для автотранспорта относятся большие по сравнению с нефтью ресурсы и менее токсичный выхлоп. Однако существует проблема хранения сжатого газа на борту легковых автомобилей, так как для этого нужны легкие и прочные баллоны, изготовленные из композитных материалов, способных выдерживать давление до 20 МПа. Это ограничивает область применения автомобилей, рассчитанных на использование метана, в масштабе города.

По сравнению с бензином метан имеет следующие преимущества: последний в 1,5–2 раза дешевле, имеет более высокую детонационную стойкость, ресурс двигателя увеличивается примерно в 1,5 раза, а срок службы моторного масла возрастает вдвое.

Представители Renault совместно с французским Агентством по защите окружающей среды успешно работают над проектом использования диметилэфира – жидкого газа, который используется в виде аэрозоля. Этот газ можно использовать в автомобилях с дизельным двигателем, так как октановое число у него выше, чем у дизтоплива.

Эффективность применения топлив можно оценить по теплоте сгорания. По данным о стоимости различных видов топлив в Украине выполнены расчеты, которые сведены в табл. 1.

Таблица 1
Технико-экономические показатели разных типов топлив (данные 2005 года)

Тип топлива	Стоимость,		Теплота сгорания, МДж/кг	Стоимость энергии, грн/МДж
	грн/л	грн/кг		
Бензин А76	7,10	5,78	41,87	0,169
Бензин А95	7,95	5,96	44	0,181
Extra	8,30	6,47	46	0,180
Дизтопливо	7,60	6,38	41,90	0,181
Природный газ	4,90	3,72	36,63	0,134
Рапсовое масло	4,75	4,56	39,90	0,119
Биодизель	5,55	4,88	42,7	0,130
Водород	–	38	11,14	0,346

Согласно приведенным данным наиболее предпочтительным является применение природного газа и рапсового масла. Это направление использования энергоносителей имеет как экономические так и экологические преимущества.

Следующим направлением применения альтернативных топлив является производство биотоплива из растений или морских водорослей с помощью бактерий. Этот процесс требует нескольких промежуточных стадий перед переработкой в топливо. Процесс сбраживания медленный, рекомендуется использовать катализаторы.

Бактерии могут производить изобутанол (спирт) сразу, но в настоящее время более целесообразно использовать существующий и относительно недорогой химический процесс катализа, чтобы преобразовать газ изобутиральдегид в изобутанол (спирт). Кроме того, в процессе синтеза бактериями бутиральдегида, последний быстро испаряется из жидкостной среды, в которой живут бактерии, а потому не вредит им. После этого целевой компонент собирается в специальной емкости и ожижается под небольшим давлением.

В США разработаны методы генерации изобутиральдегида с использованием модифицированных бактерий. Бактерии с высокой эффективностью могут производить исходный компонент для создания перспективного жидкого топлива из поглощаемого ими диоксида углерода, и полагают, что последний может использоваться как один из альтернативных источников энергии. Принцип использования бактерий в качестве организмов, перерабатывающих вредные вещества или отходы производства в полезные компоненты, осваивается учеными уже очень давно.

Самым перспективным экологически чистым является водородное топливо. Продуктом горения водорода является вода, что видно из простого уравнения этой химической реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Это и делает водород самым привлекательным видом топлива для автомобилей. В двигателе, помимо топлива, сгорает еще и масло, хотя и не в таких больших количествах. В настоящее время ведутся разработки таких двигателей, которые используют водород как напрямую, так и косвенно. Это и топливные элементы, и двигатели внутреннего сгорания, работающие на водороде. Результаты испытаний на токсичность автомобилей на водородном топливе показаны на рис. 2.

Топливные элементы являются аналогами существующих аккумуляторов в том смысле, что в обоих случаях электрическая энергия получается из химической. Но есть и принципиальные отличия:

- они работают только пока топливо и окислитель поступают от внешнего источника (т.е. они не могут накапливать электрическую энергию);
- химический состав электролита в процессе работы не изменяется (топливный элемент не нуждается в перезарядке);
- топливные элементы полностью не зависят от электричества (в то время как обычные аккумуляторы запасают энергию из электросети).

Каждый топливный элемент создаёт напряжение в 1В. Большее напряжение достигается последовательным их соединением. Увеличение мощности (тока) реализуется через параллельное соединение каскадов из последовательно соединенных топливных элементов. У топливных элементов нет жёсткого ограничения на КПД, как у тепловых машин. Высокий КПД достигается благодаря прямому превращению энергии топлива в электроэнергию. В дизель-генераторных установках топливо сначала сжигается, полученный пар или газ вращает турбину или вал двигателя внутреннего сгорания, которые в свою очередь вращают электрический генератор. Результатом является КПД максимум в 42%, чаще он составляет порядка 35-38%. КПД топливных элементов достигает 80%. Главная проблема топливных элементов связана с необходимостью наличия "упакованного" водорода, который можно было бы свободно приобрести. Топливные элементы ещё не настолько развиты, чтобы строить водородные заводы, но их прогресс немыслим без этих заводов. Здесь же отметим проблему источника водорода.

Существует несколько способов производства водорода. В настоящее время около 50% водорода, производимого во всём мире, получают из природного газа. Все остальные способы пока стоят дорого. С ростом цен на энергоносители стоимость водорода также растёт, так как он является вторичным энергоносителем. Но себестоимость энергии, производимой из возобновляемых источников, постоянно снижа-

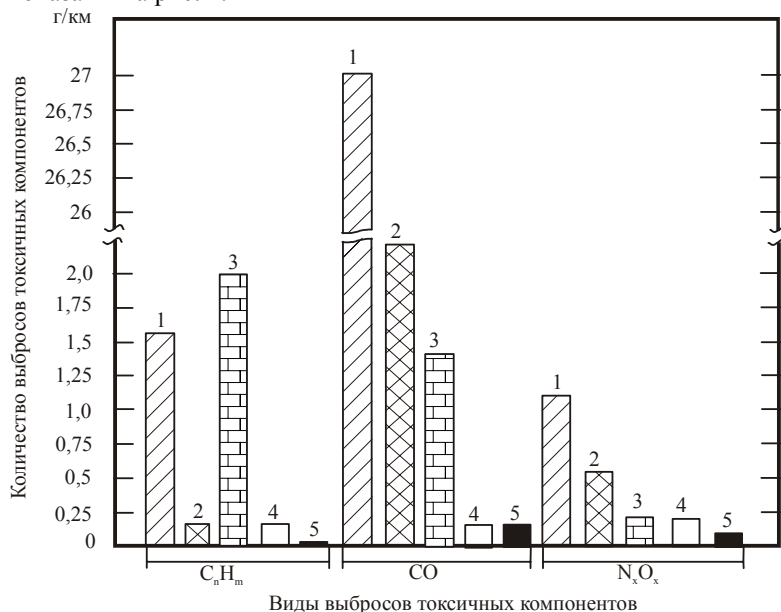


Рис. 2. Результаты испытаний на токсичность автомобилей на водородном топливе по американскому федеральному стандарту. 1 – серийный автомобиль Chevrolet. 2 – федеральный стандарт США. 3 – автомобиль Chevrolet с присадкой водорода. 4 – автомобиль Chevrolet, оснащенный нейтрализатором (с присадкой водорода). 5 – автомобиль с водородным двигателем.

ется. Таким образом, с ростом цен на энергоносители производство водорода электролизом воды становится более конкурентоспособным.

Более высокая себестоимость водорода, чем у традиционных источников топлива обусловлена:

- отсутствием водородной инфраструктуры;
- несовершенными технологиями хранения водорода;
- отсутствием стандартов безопасности, хранения, транспортировки, применения и т. д.

Для дальнейшего повышения эксплуатационной топливной экономичности и экологической безопасности автомобилей проводятся исследования по созданию принципиально новых гибридных топлив (в том числе на основе водорода, метанола, биотоплив и т.д.); созданию автомобилей с гибридными энергоустановками, включающими: водородные топливные элементы, высокoeкономичный однорежимный ДВС - генератор небольшой мощности и электропривод.

Проблемой является и выделяющееся тепло. Эффективность резко возрастет, если генерируемое тепло направить в полезное русло - производить тепловую энергию для системы теплоснабжения, использовать в качестве бросового тепла в абсорбционных холодильных машинах и т.п. Однако эта задача сложно реализуется в условиях транспорта.

Opel Zafira с силовой установкой на водородных элементах мощностью 94 кВт в условиях Вашингтона потребляет 1,83 кг водорода на 100 миль пробега (160 км), то есть 4,3 литра бензинового эквивалента. Водород на заправочной станции Вашингтона продавался по цене \$4,75 за кг (данные за 2005 год).

National Renewable Energy Laboratory (США) в своих расчетах использует среднюю дальность пробега автомобиля 12000 миль в год (19200 км), потребление водорода – 1 кг на пробег 69 миль (96 км). То есть одному легковому автомобилю на водородных топливных элементах при среднем пробеге в год требуется 200 кг водорода или 0,55 кг в день. Один килограмм водорода считают равным по энергетической ценности одному галлону бензина (3,78 л).

На рис. 3 приведена сравнительная оценка влияния различных видов топлива на экологические показатели автомобильного двигателя с принудительным воспламенением относительно традиционного топлива – бензина.

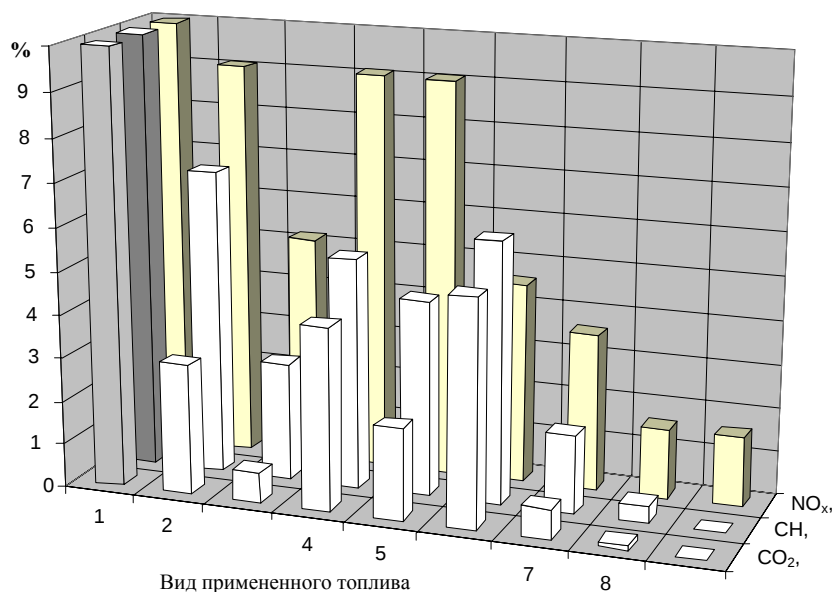


Рис. 3. Сравнительная оценка влияния альтернативных видов топлива на экологические показатели автомобильного двигателя с принудительным воспламенением: 1 – бензин; 2 – бензин + продукты его конверсии; 3 – бензин + H₂; 4 – сжиженный нефтяной газ; 5 – сжатый природный газ; 6 – метанол; 7 – метанол + H₂; 8 – синтез – газ (H₂+CO); 9 – водород (H₂).

Использование водорода не всегда приводит к сокращению общего загрязнения окружающей среды. Так, если использование альтернативных энергоносителей непосредственно на транспортном средстве и дает заметное сокращение выбросов, то производство этих видов энергии может сопровождаться значительным выбросом загрязнителей. Эта особенность должна обязательно учитываться при выборе приоритетных направлений инновационной деятельности в автомобильном транспорте. Доля экологического ущерба возрастает по мере увеличения использования автомобиля в городском цикле. Для традиционных топлив эта составляющая затрат достигает от 8-10% (2,8-2,9 долл./100 км) при 25-процентной доле пробега в условиях крупного города, до 13-15% (4,4-4,6 долл./100 км), если автомобиль использует

ся только в городских условиях. В случае использования водорода минимальный ущерб следует ожидать для безуглеродных технологий получения водорода – на базе высокотемпературного газоохлаждаемого ядерного реактора или возобновляемых источников энергии. В этих случаях стоимость ущерба составляет 1,8-2 долл./100 км, т.е. значительно ниже, чем для традиционных моторных топлив. Использование водорода, получаемого на базе паровой конверсии метана и газификации угля, несколько превышает ущербы при безуглеродных технологиях, но они существенно ниже, чем для бензина и дизельного топлива. Технология получения водорода на базе электролиза от энергосистемы характеризуется наибольшими выбросами в окружающую среду, что приводит к большим экологическим ущербам, достигающим 10-11% полных затрат на пробег автотранспорта.

В современных условиях целесообразно определить ожидаемые риски, которые могут возникать при коммерциализации водородных технологий. Ниже рассмотрено влияние двух категорий рисков: связанные со стоимостью энергоносителей для производства водорода и традиционных моторных топлив и отражающие влияние оценок экологического ущерба.

Таблица 2
Сравнение затрат по традиционным и водородным технологиям автотранспорта на 100 км пробега, долл./100 км

Технологии	Стоимость топлива	Стоимость авто-мобиля	Итого без ущерба	Экологический ущерб при доле пробега в городском цикле, долл./100 км, %				Итого полные затраты при доле пробега в городском цикле, долл./100 км, %			
				25	50	75	100	25	50	75	100
Сжигание бензина	12,8	18,5	31,3	2,9	3,5	4,1	4,6	34,1	34,7	35,3	35,9
Сжигание дизельного топлива	6,8	20,7	27,5	2,8	3,4	4,0	4,5	30,2	30,8	31,4	32,0
Сжигание природного газа	6,4	19,3	25,7	2,8	3,3	3,9	4,4	28,5	29,1	29,6	30,1
Производство водорода											
- паровой конверсией метана;	5,3	3,1	28,5	2,4	2,4	2,5	2,5	30,8	30,9	30,9	31,0
- газификацией угля;	3,4	23,1	26,5	2,8	2,8	2,9	3,0	29,3	29,4	29,4	29,5
- термохимическим разложением	4,2	23,1	27,4	1,8	1,9	1,9	2,0	29,2	29,2	29,3	29,3

Выводы. Применение альтернативных топлив обеспечит снижение выбросов токсичных компонентов отработавших газов автомобилей. В мировой практике для автомобильного транспорта уже широко используют водород. Существует два направления использования водорода: его генерация на автотранспортном средстве и заправка водородом на дорожных станциях. Генерация водорода на транспортном средстве является независимой от внешних нетрадиционных источников топлива. Однако при этом требуется существенные изменения конструкции автомобиля. Более надежным решением является заправка автомобиля газообразным или жидким водородом. При этом требуется строительство заводов по производству водорода и строительство сети заправочных станций. Данное решение в ближайшие 10 лет в нашей стране не может быть реализовано.

Следующим альтернативным источником является биодизель и биоэтанол. Учитывая то, что в сельском хозяйстве Украины рапс уже выращивается на значительных площадях целесообразным является организация производства биодизеля. Использование биодизеля позволит снизить выбросы CO_2 на 65-90% по сравнению с использованием традиционного топлива, уменьшит эмиссию твердых частиц с выхлопными газами и другие вредные выбросы.

В рассматриваемой статье впервые обоснована необходимость оценки стоимости энергоносителей как по их теплотворной способности, так и по экологическим последствиям от их применения.

РЕЗЮМЕ

Визначено техніко-економічні показники використання різних видів палива на автомобільному транспорті. Виконано оцінку використання палива на автомобільному транспорті з урахуванням питомої вартості енергетичного еквіваленту та дії на навколишнє середовище. Показано, що використання водню у якості енергоносія дозволяє значно підвищити коефіцієнт корисної дії за рахунок впровадження паливних елементів. Розроблено концепцію врахування теплотворної здатності палив та екологічних факторів як елементу обґрунтування вибору енергоносіїв. Обґрунтована необхідність оцінки вартості енергоносіїв як за їх теплотворною здатністю, так і за екологічними наслідками від їх використання.

Ключові слова: навколишнє середовище, автомобільний транспорт, паливо, теплотворна здатність, водень, паливні елементи, викиди.

SUMMARY

The technical and economical data of the use fuel are estimated for a motor-car transport. Application of different types of fuel for motor-car transport taking into account the specific cost of power equivalent and affecting environment is executed. It is noticed that the use of hydrogen as a power medium allows considerably to promote an output-input ratio due to introduction of fuel elements. Developed to conception of account of heating value and ecological factors as an element of ground to choose a power medium. Grounded necessity of estimation of cost of power mediums both after their heating value and after ecological to the consequences from their use.

Keywords: environment, vehicles, fuel, heating value, hydrogen, fuel element, air pollution.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Decner J. Going against the grain / J. Decner // Renewable Energy World. – 2008. – No 11-12. – P. 72-73.
2. Nicolas D. Bettig on biofuels / Denis Nicolas, Andreas Meiser, Alexandr Schwartz // Renewable Energy World – 2007. – No 11-12. – P. 76-85.
3. Высоцкий С.П. Применение сорбентов для очистки биодизельного топлива / С.П. Высоцкий, Д.Н. Бут // Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. – 2008. – № 81. – С. 230-233.
4. Litman T.A. Transportation Cost and Benefit Analysis. Techniques, Estimates and Implications, Victoria Transport Policy Institute. – 2007. – № 2. – P. 30-31.
5. Васильов Р.Г. Перспективы развития производства биотоплива в России. Сообщение 1: биодизель / Р.Г. Васильов // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. – 2007. – Т. 3, № 1. – С. 47-54.
6. Васильов Р.Г. Перспективы развития производства биотоплива в России. Сообщение 2: биоэтанол / Р.Г. Васильов // Вестник биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. – 2007. – Т. 3, № 2. – С. 50-60.
7. С.А. Карпов, Л.Х. Кунашев, А.В. Царев, В.М. Капустин. Применение алифатических спиртов в качестве экологически чистых добавок в автомобильные бензины // Нефтегазовое дело. – 2006. – № 2. – 12 с. – Режим доступа <http://www.ogbus.ru>
8. Thoenes P. Biofuels and Commodity Markets – Palm Oil Focus / P. Thoenes // Food and Agriculture Organization of the United Nations.Commodities and Trade Division. – 2006. – P. 18-29.

Поступила в редакцию 08.06.2011 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 Cyr, розмір 10 пт., з вирівнюванням по ширині; резюме, список літератури, таблиці, підписуночі підписи – шрифт Times New Roman Cyr, 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 розвідкувань 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. Рисунок 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. Редакція залишає за собою право проводити редакційну правку рукописів. У разі відмови в публікації статей редколегія не повертає автору рукопис статті. Коректура статей авторам не надсилається.

Матеріали надсилаються за адресою: 83001, м. Донецьк-1, вул. Університетська, 24.
Контактні: тел/факс (062) 305-16-51
E-mail: res.pro-rector@donnu.edu.ua

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ

Донецький національний університет

Вісник Донецького національного університету

Серія А. Природничі науки

Науковий журнал

2011 – № 2

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*

Технічний редактор: *М. В. Фоменко*

Підписано до друку 29.10.2011 р. Формат 60х84/8, Папір офсетний.

Друк лазерний. Умовн. друк. арк. 20. 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.