

УДК 517.5

**О ФУНКЦИЯХ С ЗАДАНЫМИ ИНТЕГРАЛАМИ ПО НЕКОТОРЫМ МНОЖЕСТВАМ**

*Н.П. Волчкова*

*Донецкий национальный технический университет, г. Донецк*

Изучаются функции с заданными интегралами по некоторым многомерным обобщениям круговой луночки. Полученная конструкция обращения соответствующего преобразования Помпейю в шаре. Доказательство основного результата использует методы гармонического анализа, а также некоторые результаты теории целых и специальных функций.

*Ключевые слова:* преобразование Помпейю, свёртка, функции Бесселя, распределение, сферические функции.

**Введение.** Вопросы, связанные с изучением функций по ее заданным интегральным средним, занимают важное место в анализе и приложениях. Глубокие связи данного направления с периодичностью в среднем, теорией гармонических функций, рядами экспонент, теорией аппроксимации, микролокальным анализом, а также различными вопросами комплексного анализа, теории дифференциальных уравнений в частных производных, интегральной и комбинаторной геометрией и теорией графов были предметом исследований многих известных математиков двадцатого века (см. обзоры [1, 2] с обширной библиографией, а также монографии [3, 4]). Полученные результаты, в ряду которых – работы Радона, Помпейю, Дельсарта, Йона, Зальмана, Беренштейна и других, оказались весьма важными во многих направлениях современной математики и конкретных приложениях, связанных с созданием компьютерной аксиальной томографии, акустикой, обработкой сигналов и т.д.

В данной работе изучается задача об обращении локального преобразования Помпейю для многомерных обобщений круговой луночки.

**Постановка задачи.** Пусть  $R^n$  – вещественное евклидово пространство размерности  $n \geq 2$  с евклидовой нормой  $|\cdot|$ ,  $M(n)$  – группа движений  $R^n$ ,  $F = \{\mu_i\}_{i=1}^k$  – конечное семейство распределений с компактным носителем в  $R^n$ . При фиксированном  $g \in M(n)$  рассмотрим распределение  $g\mu_i$ , действующее на  $C^\infty(R^n)$  по правилу

$$\langle g\mu_i, f \rangle = \langle \mu_i, f \circ g^{-1} \rangle, \quad f \in C^\infty(R^n).$$

Глобальное преобразование Помпейю  $P_F$  отображает  $C^\infty(R^n)$  в  $C^\infty(M(n))^k$  и определяется так

$$P_F(f)(g) = (\langle g\mu_1, f \rangle, \dots, \langle g\mu_k, f \rangle), \quad g \in M(n). \tag{1}$$

Аналогично для открытого множества  $U \subseteq R^n$  локальное преобразование Помпейю отображает по формуле (1) пространство  $C^\infty(U)$  в декартово произведение

$$C^\infty(\Lambda(U, \mu_1)) \times \dots \times C^\infty(\Lambda(U, \mu_k)),$$

где

$$\Lambda(U, \mu_i) = \{g \in M(n) : \text{supp } g\mu_i \subset U\}.$$

Для заданных  $F$  и  $U$  возникает следующая проблемы [1]:

- 1) выяснить, является ли  $P_F$  инъективным и если не является, то описать его ядро,
- 2) если  $P_F$  инъективно, то найти обратное отображение.

Для отдельных  $F$  и  $U$  инъективность преобразования Помпейю и близкие вопросы изучались во многих работах (см. [1 – 4]). Особый интерес представляет случай, когда  $U = B_R = \{x \in R^n : |x| < R\}$ , а  $F = \{\chi_E\}$  – индикатор компактного множества  $E \subset B_R$  положительной меры. Для этого семейства  $F$  и широкого класса множеств  $E$  преобразование  $P_F$  инъективно по отношению к  $U$ , если  $R$  больше диаметра  $d(E)$  наименьшего замкнутого шара, содержащего  $E$ . В работах [3, 4, 6, 7] для многих  $E$  найдено минимальное значение  $R$ , при котором  $P_{\chi_E}$  инъективно. Для указанного класса  $E$  и

$R > 3d(E)/2$  в работе [6] приводится схема обращения преобразования  $P_{\chi_E}$ . Для некоторых множеств найдена конструкция восстановления преобразования Помпейю и при  $R > d(E)$  [6, 8, 9]. Особенно трудным является случай множеств с криволинейной границей. Представляет интерес получить при этом условии и  $R > d(E)$  решение проблемы 2) для других множеств  $E$ . В данной работе это делается для множеств вида  $H = \Lambda \times [-b_3, b_3] \times \dots \times [-b_n, b_n]$  с круговой луночкой  $\Lambda$ .

**Построение решения задачи.** Пусть  $S^{n-1} = \{x \in R^n : |x| = 1\}$ ,  $\rho, \sigma$  – полярные координаты в  $R^n$ . Для любого  $x \in R^n$   $\rho = |x|$ , а если  $x \neq 0$ , то  $\sigma = x/\rho \in S^{n-1}$ ,  $\{Y_s^{(k)}(\sigma)\}$ ,  $1 \leq s \leq d_k$  – фиксированный ортонормированный базис в пространстве  $H_k$  сферических гармоник степени  $k$  на  $S^{n-1}$ . Здесь  $H_k$  рассматривается как подпространство  $L^2(S^{n-1})$ . Всякая функция  $f \in C^\infty(B_R)$  представима в виде ряда Фурье

$$f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{s=1}^{d_k} f_{ks}(\rho) Y_s^{(k)}(\sigma), \quad 0 < \rho < R,$$

где

$$f_{ks}(\rho) = \int_{S^{n-1}} f(\rho\sigma) \overline{Y_s^{(k)}(\sigma)} d\sigma.$$

Для восстановления функции  $f$  достаточно знать коэффициенты Фурье  $f_{ks}$ .

Далее, как обычно,  $D(R^n)$  – пространство финитных бесконечно дифференцируемых функций на  $R^n$ ,  $D'(R^n)$  – пространство распределений на  $R^n$ ,  $\mu_1 * \mu_2$  – свертка двух распределений, одно из которых имеет компактный носитель. Радиализацией распределения  $\mu \in D'(R^n)$  называется радиальное распределение  $R\mu$ , действующее на функцию  $\varphi \in D(R^n)$  по формуле

$$\langle R\mu, \varphi \rangle = \langle \mu(x), \int_{SO(n)} \varphi(kx) dk \rangle, \quad (2)$$

где  $SO(n)$  – группа вращений пространства  $R^n$ ,  $dk$  – нормированная мера Хаара на группе  $SO(n)$ . Радиальность  $R\mu$  означает, что для любого  $k \in SO(n)$

$$\langle R\mu(x), \varphi(kx) \rangle = \langle R\mu(x), \varphi(x) \rangle, \quad \varphi \in D(R^n).$$

Пусть  $\alpha \in (0, \pi)$ ,  $\Lambda = \{z \in C : |z - \cos \alpha/2| \leq 1, |z + \cos \alpha/2| \leq 1\}$  – круговая луночка с вершинами в точках  $z_1 = ir$ ,  $z_2 = -ir$ ,  $r = \sin \alpha/2$ ,  $H = \Lambda \times [-b_3, b_3] \times \dots \times [-b_n, b_n]$ ,  $b_k > 0$ ,  $k = 3, \dots, n$ . Далее будут использоваться дифференциальные операторы:  $\Delta$  – оператор Лапласа в  $R^n$ ,

$$D^\kappa = \frac{\partial^{|\kappa|}}{\partial x_1^{\kappa_1} \dots \partial x_n^{\kappa_n}} \quad (\kappa = (\kappa_1, \dots, \kappa_n) \in Z_+^n, |\kappa| = \kappa_1 + \dots + \kappa_n), \quad D_1 = \frac{\partial^{n-2}}{\partial x_3 \dots \partial x_n},$$

$$D_{i,j}(a) = (x_i + a) \frac{\partial}{\partial x_j} - x_j \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad a \in R^1, \quad D_2 = \frac{\partial}{\partial x_1} + i \frac{\partial}{\partial x_2},$$

$$D_3 = \left( x_1 + \cos \frac{\alpha}{2} \right) \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}, \quad D_4 = \left( x_1 - \cos \frac{\alpha}{2} \left( \text{ctg} \frac{\alpha}{2} - 1 \right) \right) \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}.$$

Пусть  $r_0$  – радиус наименьшего замкнутого круга, содержащего  $\Lambda$ ,  $R > r$ ,  $f \in C^\infty(B_R)$ ,  $r = \sqrt{r_0^2 + b_3^2 + \dots + b_n^2}$ ,  $n \geq 3$ .

Обозначим  $R_k = R(D_1 D_2^k \mu)$ ,  $\mu = \left( \frac{\partial}{\partial x_1} - \frac{\partial}{\partial x_2} D_4 \right) D_3 D_1 \chi_\Lambda$ . Для  $x \in B_{R-r}$  положим

$$f_1(x) = (f * R\chi_H)(x), \quad \tilde{f}_i(x) = (\tilde{f} * \nu_i)(x) \quad i = 2, 3,$$

где

$$\tilde{f}(x) = f(-x), \quad \nu_2 = R_1,$$

$$\nu_3 = \begin{cases} R_3 + \frac{2}{3n} \Delta R_1, & 3n \sin^2 \frac{\alpha}{2} \neq 2r^2, \\ R_5 + \frac{4}{9n^2 r^2} (3n-4)(3n+2) \Delta R_1 - \frac{4}{9n^2} \Delta^2 R_1, & 3n \sin^2 \frac{\alpha}{2} = 2r^2, \end{cases}$$

Основным результатом работы является следующая теорема.

**Теорема 1.** Пусть  $R > 2r$ . Тогда для любого  $k \in Z_+$ ,  $1 \leq s \leq d_k$ , и  $\rho \in (0, R)$  существуют распределения  $U_{l,i}$  ( $l \in N, i = 1, 2, 3, 4$ ) со следующими свойствами:

1)  $\text{supp } U_{l,i} \subset B_{R-r}$  ( $l \in N, i = 1, 2, 3$ ),  $\text{supp } U_{l,4} \subset B_R$  ( $l \in N$ );

2) для любой  $f \in C^\infty(B_R)$  имеют место равенства

$$\left( \Delta^n \tilde{f} \right)_{ks}(\rho) = \lim_{l \rightarrow \infty} \left( \langle U_{l,1}, f_2 \rangle + \langle U_{l,2}, f_3 \rangle \right), \quad (3)$$

$$\tilde{f}_{ks}(\rho) = \lim_{l \rightarrow \infty} \left( \langle U_{l,3}, f_1 \rangle + \langle U_{l,4}, \Delta^n \tilde{f} \rangle \right). \quad (4)$$

Для доказательства теоремы 1 потребуется несколько вспомогательных утверждений.

Пусть  $1 \leq i < j \leq n$ ,  $h, \theta \in R^1$ ,  $\tau_{i,h}$  - сдвиг на  $h$  вдоль  $x_i$ ,  $k_{i,j,\theta}$  - поворот в плоскости  $(x_i, x_j)$  на угол  $\theta$ .

**Лемма 1.** Пусть  $E \subset \bar{B}_{r_1}$ ,  $R > r_1$ ,  $f \in C^\infty(B_R)$ . Тогда

$$P_{\chi_E; B_R} \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)(g) = \frac{d}{dh} \left( (P_{\chi_E; B_R} f)(\tau_{i,h} \circ g) \right) \Big|_{h=0}, \quad (5)$$

$$P_{\chi_E; B_R} (D_{ij}(0)f)(g) = \frac{d}{d\theta} \left( (P_{\chi_E} f)(k_{i,j,\theta} \circ g) \right) \Big|_{\theta=0}, \quad g \in B_R \quad (6)$$

**Лемма 2.** Пусть  $R > r_1$ ,  $E \subset \bar{B}_{r_1}$ ,  $\nu = D^K D_{ij}(a) \chi_E$ . Тогда для любой функции  $f \in C^\infty(B_R)$  и  $x \in B_{R-r_1}$  имеет место равенство

$$(\tilde{f} * R\nu)(x) = (-1)^{|K|+1} \int_{SO(n)} (P_{\chi_E; B_R} (D_{ij}(a) D^K)(y) (f(ky - x)))(e) dk, \quad (7)$$

где

$e$  - единица группы  $SO(n)$ .

**Лемма 3.** Пусть  $R > r_1$ ,  $E \subset \bar{B}_{r_1}$ ,  $\mu(k) = R(D^K \chi_E)$ . Тогда для любой  $f \in C^\infty(B_R)$  и  $x \in B_{R-r_1}$  имеет место равенство

$$(f * \mu(k))(x) = \int_{SO(n)} \left\langle D^K \delta(y), (P_{\chi_E; B_R} f) \left( \left\| \begin{matrix} -k^{-1} & x - ky \\ 0 & 1 \end{matrix} \right\| \right) \right\rangle dk.$$

Здесь  $M(n)$  рассматривается как группа матриц порядка  $(n+1) \times (n+1)$  вида  $\left\| \begin{matrix} k & x \\ 0 & 1 \end{matrix} \right\|$ ,  $k \in SO(n)$ ,

$x \in R^n$  и  $R^n$  отождествляется с аффинным подпространством  $\{x_{n+1} = 1\}$  в  $R^{n+1}$ . Доказательство лемм 1-3 содержится в работах [6, 8].

Для любого  $m \in \{1, \dots, n\}$  обозначим  $\eta_m$  - отображение  $R^n \rightarrow R^n$ , действующее следующим образом. Если  $x = (x_1, \dots, x_n) \in R^n$ , то  $\eta_m x = ((\eta_m x)_1, \dots, (\eta_m x)_n)$ , где  $(\eta_m x)_k = x_k$  при  $k \neq m$ ,  $(\eta_m x)_m = -x_m$ . Пусть соответственно  $G_-^n$  совокупность отображений  $R^n \rightarrow R^n$ , представимых в виде суперпозиции

четного или нечетного числа отображений  $\eta_m, 1 \leq m \leq n$ .

**Лемма 4.** Для любой  $f \in C^{n+1}(H)$  имеет место равенство

$$\int_H D_1 D_3 \left( \frac{\partial}{\partial x_1} + D_4 \frac{\partial}{\partial x_2} \right) f(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = \left( \sum_{\eta \in G_+^{n-2}} - \sum_{\eta \in G_-^{n-2}} \right) \left[ 2 \cos \frac{\alpha}{2} \left[ f(z_1, \eta b) - f(z_2, \eta b) - \sin \frac{\alpha}{2} \left( \frac{\partial}{\partial x_2} f(z_1, \eta b) + \frac{\partial}{\partial x_2} f(z_2, \eta b) \right) \right] \right],$$

где

$$z_1 = i \sin \frac{\alpha}{2}, \quad z_2 = \bar{z}_1, \quad b = (b_3, \dots, b_n).$$

**Доказательство.** Для любой  $u \in C^3(\Lambda)$  имеет место равенство [7]

$$\int_{\Lambda} D_3 \left( \frac{\partial}{\partial x_1} + D_4 \frac{\partial}{\partial x_2} \right) u(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 2 \cos \frac{\alpha}{2} \left( f(z_1) - f(z_2) - \sin \frac{\alpha}{2} \left( \frac{\partial}{\partial x_2} f(z_1) + \frac{\partial}{\partial x_2} f(z_2) \right) \right). \quad (8)$$

Поскольку для любого  $v \in C^{n-2}([-b_3, b_3] \times \dots \times [-b_n, b_n])$

$$\int_{-b_3}^{b_3} \dots \int_{-b_n}^{b_n} (D_1 v)(x_3, \dots, x_n) dx_3 \dots dx_n = \sum_{\eta \in G_+^{n-2}} v(\eta b) - \sum_{\eta \in G_-^{n-2}} v(\eta b),$$

из (8) следует утверждение леммы 4.

Пусть  $J_q$  – функция Бесселя порядка  $q \geq 0$ , и пусть  $j_q(z) = J_q(z) / z^q$ . Сферическое преобразование радиального распределения  $\mu$  с компактным носителем в  $R^n$  определяется равенством

$$\tilde{\mu}(\lambda) = \langle \mu(x), j_{(n-2)/2}(\lambda |x|) \rangle, \quad \lambda \in C. \quad (9)$$

**Лемма 5.** Пусть  $k \in Z_+$ . Тогда

$$\tilde{R}_k(\lambda) = (-1)^{n-2} 2^{n-1} \cos \frac{\alpha}{2} b_3 \dots b_n \lambda^{2(k+n-2)} \left\{ c_{1k} j_{\frac{3n+2k-6}{2}}(\lambda r) + \lambda^2 c_{2k} j_{\frac{3n+2k-4}{2}}(\lambda r) \right\}.$$

Здесь

$$c_{1k} = z_1^k - z_2^k - ik \sin \frac{\alpha}{2} (z_1^{k-1} + z_2^{k-1}), \quad c_{2k} = \sin^2 \frac{\alpha}{2} (z_1^k - z_2^k).$$

**Доказательство.** Поскольку  $j'_q(t) = -t j_{q+1}(t)$  [3], имеем

$$\frac{\partial}{\partial x_1} \left( (x_1 + ix_2)^k j_q(\lambda |x|) \right) = k (x_1 + ix_2)^{k-1} j_q(\lambda |x|) - \lambda^2 x_1 (x_1 + ix_2)^k j_{q+1}(\lambda |x|), \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_2} \left( (x_1 + ix_2)^k j_q(\lambda |x|) \right) = ik (x_1 + ix_2)^{k-1} j_q(\lambda |x|) - \lambda^2 x_2 (x_1 + ix_2)^k j_{q+1}(\lambda |x|). \quad (11)$$

Из выражений (10), (11) методом индукции по  $k$  находим

$$\begin{aligned} (-1)^k D_2^k (j_q(\lambda |x|)) &= \lambda^{2k} (x_1 + ix_2)^k j_{q+k}(\lambda |x|) \\ \tilde{R}_k(\lambda) &= \lambda^{2(k+n-2)} \langle \mu, x_3, \dots, x_n (x_1 + ix_2)^k j_{\frac{3n+2k-6}{2}}(\lambda |x|) \rangle. \end{aligned}$$

На основании леммы 4 получаем требуемое утверждение. Из теоремы Винера-Пэли [3] следует существование радиальных распределений  $\mu_1$  и  $\mu_2$  с носителями в  $B_r$

$$\tilde{\mu}_1(\lambda) = (-1)^n \frac{\tilde{v}_2(\lambda)}{\lambda^{2n}}, \quad \tilde{\mu}_2(\lambda) = (-1)^n \frac{\tilde{v}_3(\lambda)}{\lambda^{2n}}.$$

Далее потребуется оценка снизу функции  $\tilde{\mu}_1(\lambda)\tilde{\mu}_2(\lambda)j_{n/2+k-1}(\varepsilon\lambda)$ ,  $\varepsilon > 0$ .

**Лемма 6.** Пусть  $a_1, a_2, a_3 > 0$ ,  $k \in \mathbb{Z}_+$   $\theta(\lambda) = j_{(3n-2)/2}(a_1\lambda)j_{3n/2}(a_2\lambda)j_{n/2+k-1}(a_3\lambda)$ .

Тогда существуют константы  $L_{1k}, L_{2k} > 0$  такие, что для любого  $l \geq L_{1k}$  можно выбрать  $\rho_l \in (l, l+1)$  с условием: если  $|\lambda| = \rho_l$  или  $|Im \lambda| \geq 1$  и  $|\lambda| \geq L_{1k}$ , то  $|\theta(\lambda)| \geq \frac{L_{2k}}{|\lambda|^{(7n+2k-1)/2}} e^{(a_1+a_2+a_3)|Im \lambda|}$ .

**Доказательство.** В силу четности  $\theta(\lambda)$  можно считать, что  $Re \lambda \geq 0$ . Из асимптотического разложения функции Бесселя [13] находим

$$\theta(\lambda) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2} \frac{(a_1)^{-(3n-1)/2} (a_2)^{-(3n+1)/2} (a_3)^{-(n+2k-1)/2}}{\lambda^{(7n+2k-1)/2}} \cos(a_1\lambda - (3n-1)\frac{\pi}{4}) \cos(a_2\lambda - (3n+1)\frac{\pi}{4}) \cdot \cos(a_3\lambda - (n+2k-1)\frac{\pi}{4}) + O\left(\frac{e^{(a_1+a_2+a_3)|Im \lambda|}}{|\lambda|^{(7n+2k-1)/2}}\right).$$

На основании неравенства Лоясевич [6] имеем

$$|\cos z| \geq \frac{1}{\pi e} d(z, V) e^{|Im z|}, \quad V = \{(2l+1)\pi/2, l \in \mathbb{Z}\}, \quad d(z, V) = \min(1, dist(z, V)). \quad (12)$$

Используя (12) и повторяя рассуждения из доказательства леммы 7 работы [6], получаем утверждение леммы 6. Всюду в дальнейшем  $R > 2r$ ,  $\{\varepsilon_m\}_{m=1}^\infty$  – строго возрастающая последовательность положительных чисел с пределом  $R/(2r)-1$ ,  $R_m = 2r(1 + \varepsilon_m)$ ,  $m \geq 1$ ,  $R_0 = 0$ .

**Лемма 7.** Пусть  $R > 2r$ . Тогда для любого  $k \in \mathbb{Z}_+$ ,  $m \in \mathbb{N}$ ,  $t \in [R_{m-1}, R_m)$  существуют две последовательности радиальных распределений  $\mu_{l,i}$  ( $l \geq 1, i = 1, 2$ ), удовлетворяющих следующим условиям:

- 1)  $supp \mu_{l,i} \subset B_{R_m-r}, i = 1, 2, l \in \mathbb{N}$ ,
- 2) существуют константы  $L = L(k, R, r, \varepsilon_1, n)$ ,  $C = C(R, r, \varepsilon_1, n) > 0$ , для которых при  $l \geq L$  имеет место неравенство

$$\left| j_{n/2+k-1}(t\lambda) - \tilde{\mu}_1(\lambda)\tilde{\mu}_{l,1}(\lambda) - \tilde{\mu}_2(\lambda)\tilde{\mu}_{l,2}(\lambda) \right| \leq \frac{C \|\lambda\|^{-n/2-k+13/2}}{l^{n/2+k-1}} e^{R_m |Im \lambda|}, \quad \|\lambda\| = max(1, |\lambda|).$$

Для доказательства леммы 7 достаточно использовать лемму 6 и повторить рассуждения из доказательства предложения 8 работы [6]. Перейдем к доказательству теоремы 1. Из леммы 7 следует (см. [6, доказательство теоремы 9]), что для любого  $m \in \mathbb{N}$ ,  $\rho \in [R_{m-1}, R_m)$  существуют распределения  $U_{l,i}$  ( $l \in \mathbb{N}, i = 1, 2$ ) с носителями в  $B_{R-r}$ , для которых при  $l \geq L$  и любой  $f \in C^\infty(B_R)$  имеет место оценка

$$\left| f_{ks}(\rho) - \langle U_{l,1}, f * \mu_1 \rangle - \langle U_{l,2}, f * \mu_2 \rangle \right| \leq \frac{C_1}{l} \frac{\rho^{-n/2+1}}{(R-R_m)^M} \sup_{x \in B_{R'_m}, |\kappa| \leq M} \left| \frac{\partial^{|\kappa|}}{\partial x^\kappa} f(x) \right|. \quad (13)$$

Здесь  $R'_m = 2/3R + 1/3R_m$ ,  $M = [(n+13)/2] + 1$  и константа  $C_1$  зависит от  $R, r, \varepsilon_1, n$ . Применяя (13) к  $\Delta^n \tilde{f}$  и учитывая, что  $\Delta^n \mu_i = \nu_{i+1}, i = 1, 2$ , получаем равенство (3). Пусть теперь  $T_1 = R\chi_H$ ,  $T_2 = \Delta^n \delta$ . Тогда  $\tilde{T}_1(0) \neq 0$ ,  $\tilde{T}_2(\lambda) = (-1)^n \lambda^{2n}$ , т.е.  $\tilde{T}_1$  и  $\tilde{T}_2$  не имеют общих нулей. Кроме того,  $\tilde{T}_1$  имеет такое же асимптотическое поведение, что и функция Бесселя (см. [5, 6]). Поэтому существуют распределения  $U_{l,i}$  ( $l \in \mathbb{N}, i = 3, 4$ ), для которых выполнено равенство (4). Теорема доказана.

**Анализ результатов.** Пусть  $x \in B_{R-n}, k \in SO(n)$  ( $x, k$  – фиксированы),  $g_1$  – элемент  $M(n)$ , действующий по формуле  $g_1 y = ky - x$ . Тогда

$$P_{\chi_H; B_R}(f(ky-x))(g) = (P_{\chi_H; B_R} f)(g_1 g), \quad g_H \subset B_{R-|x|}.$$

Отсюда и из леммы 1 следует, что формула (7) позволяет вычислять значения  $\tilde{f} * R\nu$  по известному

преобразованию Помпейю  $P_{\chi_H; B_R} f$ . Леммы 1 – 3 дают формулы для вычисления значений функций  $f_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , по известному преобразованию Помпейю  $P_{\chi_H; B_R} f$ . Поэтому равенства (3), (4) восстанавливают коэффициенты Фурье  $\tilde{f}$  по  $P_{\chi_H; B_R} f$ . Таким образом, в теореме 1 содержится процедура обращения преобразования Помпейю  $P_{\chi_H; B_R}$ .

**Выводы.** Указанный в теореме 1 способ обращения получен при условии  $R > 2r$ . Это условие является достаточным для инъективности преобразования Помпейю и не может быть улучшено в общем случае. Таким образом, теорема 1 усиливает теорему К.А. Беренштейна, Р. Гэя и А. Ижера [6] для случая множества  $H$ . Этого удалось достичь за счет использования дифференциальных операторов специального вида (см. лемму 4). Они позволяют сводить интегральные условия на функцию к функционально-дифференциальным уравнениям.

## РЕЗЮМЕ

Вивчаються функції з заданими інтегралами по деяких багатовимірних узагальненнях кругового серпка. Одержано конструкцію обернення відповідного перетворення Помпейю в кулі. Для доведення основного результату використовуються методи гармонійного аналізу, а також деякі результати теорії цілих та спеціальних функцій.

*Ключові слова:* перетворення Помпейю, згортка, функції Бесселя, розподіл, сферичні функції.

## SUMMARY

Functions with given integrals over some multidimensional generalizations of crescent are studied. The construction of the inversion for the correspondent Pompeiu transform in a ball are obtained. The proof of main result uses the methods of harmonic analysis and some results of entire and special functions.

*Key words:* Pompeiu transform, convolution, Bessel functions, distribution, spherical functions.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Беренштейн К. А. Комплексный анализ и уравнения в свертках / К. А. Беренштейн, Д. Струппа // Итоги науки и техн. Совр. пробл. матем. Фундам. направления. – М.: ВИНТИ, 1989. – Т. 54. – С. 5-111.
2. Zalcman L. A bibliographic survey of the Pompeiu problem / L. A. Zalcman // Approximation by solutions of partial differential equations, ed. B. Fuglede et al. – 1992. – P. 185-194.
3. Volchkov V. V. Integral geometry and convolution equations / V. V. Volchkov. – Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publishers, – 2003. – 454 p.
4. Volchkov V. V. Harmonic Analysis of Mean Periodic Functions on Symmetric Spaces and the Heisenberg Group / V. V. Volchkov, Vit. V. Volchkov – London: Springe. 2009. – 671 p.
5. Berenstein C. A. Le probleme de Pompeiu locale / C. A. Berenstein, R. Gay. // J. Analysis Mathematics. – 1989. – Vol. 52. – P. 133-166.
6. Berenstein C. A. Inversion of the local Pompeiu transform / C. A. Berenstein, R. Gay, A. Yger // J. Analysis Mathematics. – 1990. – Vol. 54. – P. 259-287.
7. Машаров П. А. Экстремальные задачи о множествах с локальным свойством Помпейю / П. А. Машаров // Доповіді НАН України. – 2001. – № 7. – С. 126-132.
8. Волчкова Н. П. Inversion of the local Pompeiu transform / Н. П. Волчкова // Functional Analysis and its Applications. – 2004. – Vol. 197. – P. 301-309.
9. Волчкова Н. П. Об обращении локального преобразования Помпейю / Н. П. Волчкова // Вісн. Донецького ун-ту, Сер. А: Природничі науки. – 2006. – Вип. 2. – С. 15-17.

*Поступила в редакцію 29.03.2012 г.*

УДК 517.925.3

**ОБ АСИМПТОТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НЕЛИНЕЙНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ СИСТЕМ**

*Р.И. Гладиліна,*

*Донецкий национальный технический университет, г. Донецк*

В статье исследуется частичная устойчивость системы дифференциальных уравнений с импульсным воздействием на поверхностях. Для неперiodических импульсных систем доказаны теоремы, в которых ослаблены требования теорем Ляпунова об асимптотической устойчивости: производная функции Ляпунова по времени (или скачки функции) сколь угодно мало отличаются от нуля; производная (или скачки) являются знакопостоянными функциями; для функции Ляпунова не требуется существования бесконечно малого высшего предела.

*Ключевые слова:* дифференциальные уравнения, импульсные системы, устойчивость по части переменных.

**Введение.** При исследовании устойчивости нелинейных систем дифференциальных уравнений, в том числе, импульсных систем, особенно эффективен второй метод Ляпунова. Однако в классических теоремах этого метода об асимптотической устойчивости на функцию Ляпунова налагаются довольно жесткие требования, в том числе условие отрицательной определенности производной функции Ляпунова. При решении прикладных задач не всегда удается построить функцию, удовлетворяющую этому требованию. Данная работа посвящена исследованию асимптотической устойчивости по части переменных импульсных систем. Вопросы частичной устойчивости импульсных систем рассматривались в [1 – 10]. Теоремы, доказанные в данной работе, имеют своей целью ослабить требования, налагаемые на функции Ляпунова в теоремах об асимптотической устойчивости импульсных систем по части переменных. Для периодических систем обыкновенных дифференциальных уравнений условия частичной асимптотической устойчивости со знакопостоянной производной функции Ляпунова по времени сформулированы в работе [11]. Обобщение этих теорем для периодических систем дифференциальных уравнений с импульсным воздействием в фиксированные моменты времени получены в [4].

В настоящей статье для неперiodических систем с импульсным воздействием на поверхностях доказаны теоремы об асимптотической устойчивости по части переменных при условии, что производная функции Ляпунова по времени сколь угодно мало отличается от нуля, т.е. практически близка к знакопостоянной функции.

**Постановка задачи.** Рассмотрим систему дифференциальных уравнений с импульсным воздействием на поверхностях.

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x), \quad t \neq \tau_i(x), \quad \Delta x = I_i(x), \quad t = \tau_i(x) \quad (i \in N), \quad (1)$$

где  $t \in R_+$ ,  $x \in R^n$ ,  $f \in C(R_+ \times R^n, R^n)$ ,  $f \in Lip(x)$ ,  $f(t, 0) = 0$ ,  $I_i \in C(R^n \times R^n)$ ,  $I_i \in Lip(x)$ ,  $I_i \in Lip(x)$ ,  $0 < \tau_1(x) < \tau_2(x) < \dots$ ,  $\tau_i(x) \rightarrow \infty$  при  $i \rightarrow \infty$ .

Предположим, что решение  $x(t) = x(t, t_0, x_0)$  системы (1) существует, единственно и попадает на каждую поверхность разрыва  $t = \tau_i(x)$  только один раз. Достаточные условия существования и единственности решений импульсных систем, а также условия отсутствия «биений» решений о поверхности разрыва можно найти, например, в [12]. Пусть  $x = (y, z)$ ,  $y = (x_1, \dots, x_m) \in R^m$ ,  $z = (x_{m+1}, \dots, x_n) \in R^s$  ( $m + s = n$ ). Решение  $x(t) = (y(t, t_0, x_0), z(t, t_0, x_0))$  системы (1) считаем непрерывным слева в моменты  $t = \tau_i(x)$  и  $z$ -продолжимым [11] в области

$$\Omega = B_H^m \times R^s, \quad (H > 0), \quad B_H^m = \{y \in R^m : \|y\| < H\}, \quad \|y\| = (y_1^2 + \dots + y_n^2)^{1/2}. \quad (2)$$

Аналогично [11] введем следующие определения.

**Определение 1.** Нулевое решение системы (1) называется  $y$ -устойчивым, если для любых  $\varepsilon > 0$  и  $t_0 \in R_+$  найдется  $\delta(\varepsilon, t_0) > 0$  такое, что из  $\|x_0\| < \delta$  следует  $\|y(t, t_0, x_0)\| < \varepsilon$  для всех  $t \geq t_0$ .

**Определение 2.** Нулевое решение системы (1) называется  $y$ -притягивающим, если для любого  $t_0 \in R_+$  существует число  $\lambda(t_0) > 0$  такое, что каждое решение  $x(t, t_0, x_0)$  с  $\|x_0\| < \lambda$  определено для всех  $t \geq t_0$  и

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \|y(t, t_0, x_0)\| = 0. \quad (3)$$

**Определение 3.** Нулевое решение системы (1) называется асимптотически  $y$ -устойчивым, если оно является  $y$ -устойчивым и  $y$ -притягивающим. Пусть функция  $V : R_+ \times R^n \rightarrow R$  удовлетворяет условиям:  $V(t, 0) \equiv 0$  при  $t \in R_+$ ;  $V(t, x)$  непрерывна слева и производная от функции  $V$  в силу системы (1) равна

$$\dot{V}_{(1)}(t, x) = \frac{\partial V}{\partial t}(t, x) + \left\langle \frac{\partial V}{\partial x}(t, x), f(t, x) \right\rangle, \quad t \neq \tau_i(x).$$

Обозначим  $K$  – класс непрерывных, строго возрастающих функций  $c : R_+ \rightarrow R_+$  таких, что  $c(0) = 0$ .

**Теорема 1.** Пусть для системы (1) существует функция  $V(t, x)$ , удовлетворяющая условиям

$$a(\|y\|) \leq V(t, x) \leq b(\|y\|) \quad \text{для } (t, x) \in R_+ \times \Omega, \quad a, b \in K, \quad (4)$$

и, либо условиям А:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{(1)}(t, x) &\leq 0 \quad \text{для } t \in (\tau_{k-1}(x); \tau_k(x)], \quad k \in N, \\ V(\tau_k(x) + 0, x + I_k(x)) - V(\tau_k(x), x) &\leq -1 / kc(\|y\|), \quad c \in K, \end{aligned}$$

либо условиям В:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{(1)}(t, x) &\leq -1 / kc(\|y\|) \quad \text{для } t \in (\tau_{k-1}(x); \tau_k(x)], \quad k \in N, \quad c \in K, \\ V(\tau_k(x) + 0, x + I_k(x)) - V(\tau_k(x), x) &\leq 0, \quad k \in N, \quad \inf_{k \in N} (\tau_k(x) - \tau_{k-1}(x)) \geq \theta > 0 \quad (x \in \Omega). \end{aligned}$$

Тогда нулевое решение системы (1) является асимптотически  $y$ -устойчивым.

**Доказательство.** Нулевое решение системы (1)  $y$ -устойчиво в силу теоремы 1 [6]. Докажем, что оно является также  $y$ -притягивающим. Из условия теоремы 1 следует, что функция  $v(t) = V(t, x(t, t_0, x_0))$  является неотрицательной и невозрастающей вдоль решения, поэтому она имеет предел  $\lim_{t \rightarrow \infty} v(t) = \eta \geq 0$ , причем  $v(t) \geq \eta$  для всех  $t \in R_+$ . Покажем, что  $\eta = 0$ . Предположим противное: пусть  $\eta > 0$ , тогда из (4) следует

$$\|y(t, t_0, x_0)\| \geq b^{-1}(\eta).$$

Пусть выполнены условия А теоремы 1, тогда  $v(\tau_k + 0) - v(\tau_k) \leq -1 / kc(b^{-1}(\eta))$ ,

где  $\tau_k$  – моменты попадания решения на поверхности разрыва. Далее  $v(\tau_k + 0) \leq v(\tau_k) - 1 / kc(b^{-1}(\eta))$ .

По условию теоремы, функция  $v(t)$  не возрастает, поэтому  $v(\tau_k) \leq v(\tau_{k-1} + 0)$ . Для краткости обозначим  $c = c(b^{-1}(\eta))$ . Используя полученные неравенства, имеем

$$\begin{aligned} 0 \leq v(\tau_k + 0) &\leq v(\tau_{k-1} + 0) - c / k \leq v(\tau_{k-2} + 0) - c / k - c / (k-1) \leq \dots \leq \\ &\leq v(t_0) - c(1 / k + 1 / (k-1) + \dots + 1 / 2 + 1). \end{aligned}$$

Гармонический ряд  $\sum_{k=1}^{\infty} 1 / k$  расходится и правая часть неравенства становится отрицательной при больших  $k$ . Данное противоречие доказывает, что  $\eta = 0$ , поэтому  $\lim_{t \rightarrow \infty} v(t) = 0$  и  $\lim_{t \rightarrow \infty} \|y(t, t_0, x_0)\| = 0$ .

Пусть выполнены условия В теоремы 1, тогда

$$\begin{aligned} 0 \leq v(\tau_k) &\leq v(t_0) + \int_{t_0}^{\tau_k} v'(t) dt \leq v(t_0) + \sum_{i=1}^k \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} v'(t) dt \leq v(t_0) - c \sum_{i=1}^k 1 / i \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} dt = \\ &= v(t_0) - c \sum_{i=1}^k 1 / i (\tau_i - \tau_{i-1}) \leq v(t_0) - c\theta \sum_{i=1}^k 1 / i. \end{aligned}$$

При больших  $k$  правая часть неравенства становится отрицательной. Полученное противоречие доказывает, что  $\eta = 0$ , и  $\lim_{t \rightarrow \infty} \|y(t, t_0, x_0)\| = 0$ . Поэтому, нулевое решение системы (1) асимптотически  $y$ -устойчиво.

Аналогично можно доказать, что справедлива следующая теорема.

**Теорема 2.** Пусть для системы (1) существует функция  $V(t, x)$ , удовлетворяющая условиям

$$a(\|y\|) \leq V(t, x) \leq b(\|x\|) \text{ для } (t, x) \in R_+ \times \Omega, \quad a, b \in K,$$

и, либо условиям А:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{(1)}(t, x) &\leq 0 \text{ для } t \in (\tau_{k-1}(x); \tau_k(x)], \quad k \in N, \\ V(\tau_k(x) + 0, x + I_k(x)) - V(\tau_k(x), x) &\leq -1/kc(\|x\|), \quad c \in K, \end{aligned}$$

либо условиям В:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{(1)}(t, x) &\leq -1/kc(\|x\|) \text{ для } t \in (\tau_{k-1}(x); \tau_k(x)], \quad k \in N, \quad c \in K, \\ V(\tau_k(x) + 0, x + I_k(x)) - V(\tau_k(x), x) &\leq 0, \quad k \in N, \quad \inf_{k \in N} (\tau_k(x) - \tau_{k-1}(x)) \geq \theta > 0 \quad (x \in \Omega). \end{aligned}$$

Тогда нулевое решение системы (1) является асимптотически  $y$ -устойчивым. В теоремах 1, 2 за счет коэффициента  $1/k$  можно сделать производную, либо скачки функции Ляпунова сколь угодно близкими к нулю.

**Пример 1.** Исследуем устойчивость нулевого решения системы уравнений относительно  $y_1, y_2$ .

$$\begin{aligned} \dot{y}_1 &= y_2^2 - y_2 z^2, \quad \dot{y}_2 = -y_1 y_2 + y_1 z^2, \quad \dot{z} = y_1^2 y_2; \\ y_1(\tau_k + 0) &= \sqrt{k_1} y_2, \quad y_2(\tau_k + 0) = \sqrt{k_1} y_1, \quad z(\tau_k + 0) = y_1^2 + y_2^2 + z^2, \quad k_1 = (k-1)/k, \quad k \in N. \end{aligned}$$

Функцию Ляпунова возьмем в виде  $V = y_1^2 + y_2^2$ . Условия теоремы 1 выполнены все, а именно

$$\begin{aligned} \dot{V} &= 2y_1 \dot{y}_1 + 2y_2 \dot{y}_2 = 2(y_1 y_2^2 - y_1 y_2 z^2 - y_1 y_2^2 + y_1 y_2 z^2) \equiv 0. \\ \Delta V_k &= k_1 y_2^2 + k_1 y_1^2 - y_1^2 - y_2^2 = -1/k(y_1^2 + y_2^2). \end{aligned}$$

Таким образом, нулевое решение системы асимптотически  $y$ -устойчиво.

**Пример 2.** Исследуем устойчивость нулевого решения системы уравнений относительно переменных  $y_1, y_2$ .

$$\begin{aligned} \dot{y}_1 &= -1/ky_1^3 + y_2 z^2, \quad \dot{y}_2 = -1/ky_2^3 - y_1 z^2, \quad \dot{z} = y_1^2 y_2; \\ \Delta y_1 &= -y_1 + y_2, \quad \Delta y_2 = y_1 - y_2, \quad \Delta z = -z + y_1^2. \end{aligned}$$

Функцию Ляпунова возьмем в виде  $V = 1/2(y_1^2 + y_2^2)$ . Проверим выполнение условий теоремы 1

$$\begin{aligned} \dot{V} &= y_1 \dot{y}_1 + y_2 \dot{y}_2 = -1/ky_1^4 + y_1 y_2 z^2 - 1/ky_2^4 - y_1 y_2 z^2 = -1/k(y_1^4 + y_2^4). \\ \Delta V_k &= y_2^2 + y_1^2 - y_1^2 - y_2^2 \equiv 0. \end{aligned}$$

Условия теоремы 1 выполнены, следовательно, нулевое решение системы асимптотически  $y$ -устойчиво. В доказанных теоремах производная (скачки) функции  $V(t, x)$  могут быть сколь угодно близкими к нулю, но отрицательными. В следующей теореме условия асимптотической  $y$ -устойчивости получены со знаком постоянными производными функции Ляпунова.

**Теорема 3.** Пусть для системы (1) существует функция  $V(t, x)$ , удовлетворяющая условиям

$$\begin{aligned} a(\|y\|) \leq V(t, x) \leq b(\|y\|) \text{ для } t \in (\tau_{k-1}(x); \tau_k(x)], \quad k \in N, \\ \dot{V}_{(1)}(t, x) \leq 0 \text{ для } t \neq \tau_k(x), \quad k \in N, \quad \Delta V_k \leq 0 \quad (k \in N). \end{aligned}$$

Если при этом вдоль решений системы (1) выполняется хотя бы одно из условий

$$\text{А: } (\forall p \in N) \quad (\exists s > p, s \in N): \Delta V_s \leq -c(\|y\|), \quad c \in K \quad c \in,$$

или

В:  $(\exists \gamma > 0) \quad (\forall M > 0) \quad (\exists t_* > M): \dot{V}_{(1)}(t, x) \leq -c(\|y\|) \quad c \in K$ , для  $t \in (t_*, t_* + \Delta t)$ , где  $\Delta t \geq \gamma > 0$ , тогда нулевое решение системы (1) является асимптотически  $y$ -устойчивым.

**Доказательство.** В силу теоремы 1 [6] тривиальное решение системы (1)  $y$ -устойчиво. Докажем, что выполняется условие (3). Согласно условиям теоремы 3 функция  $v(t) = V(t, x(t, t_0, x_0))$  является неотрицательной и не-возрастающей вдоль решения, поэтому она имеет предел  $\lim_{t \rightarrow \infty} v(t) = \eta \geq 0$ , причем  $v(t) \geq \eta$  для всех  $t \in R_+$ . Пусть  $\eta > 0$ , тогда из неравенства (4) следует, что

$$\|y(t, t_0, x_0)\| \geq b^{-1}(\eta).$$

Если выполнены условия А теоремы 3, то существует подпоследовательность  $\{\Delta V_s\}$  ( $s = k_s$ ), такая, что  $\Delta V_s \leq -c(\|y\|)$  ( $s \in N$ ). Для этой подпоследовательности аналогично доказательству теоремы 1 получим

$$0 \leq v(\tau_s + 0) \leq v(\tau_{s-1} + 0) - c \leq \dots \leq v(t_0) - cs, \quad c = c(b^{-1}(\eta)).$$

Правая часть неравенства становится отрицательной при больших  $s$ . Полученное противоречие доказывает, что  $\eta = 0$ , откуда следует, что  $\lim_{t \rightarrow \infty} \|y(t, t_0, x_0)\| = 0$ . Пусть выполнены условия В теоремы 3. Полагая  $M = t_0$ , найдем  $t_1 > t_0$ , такое, что на  $(t_s, t_s + y)$  справедливо неравенство:  $\dot{V}_{(1)}(t, x) \leq -c(\|y\|)$ .

Положим  $M = t_1$  и, продолжая далее, получим бесконечную последовательность интервалов  $(t_s, t_s + y)$ , на которых будет выполняться это неравенство. Тогда

$$0 \leq v(t_s) \leq v(t_0) + \int_{t_0}^{t_s} v'(t) dt \leq v(t_0) + \sum_{i=0}^s \int_{t_i}^{t_i+y} v'(t) dt \leq v(t_0) - c \sum_{i=0}^s \int_{t_i}^{t_i+y} dt \leq v(t_0) - c\gamma s$$

При больших  $s$  правая часть неравенства становится отрицательной. Поэтому  $\eta = 0$ ,  $\lim_{t \rightarrow \infty} \|y(t, t_0, x_0)\| = 0$ .

Таким образом, нулевое решение системы (1) асимптотически  $y$ -устойчиво. Теорема доказана.

**Теорема 4.** Пусть для системы (1) существует функция  $V(t, x)$ , удовлетворяющая условиям

$$a(\|y\|) \leq V(t, x) \leq b(\|x\|) \text{ для } (t, x) \in R_+ \times \Omega, \quad a, b \in K, \\ \dot{V}_{(1)}(t, x) \leq 0 \text{ для } t \neq \tau_k(x), \quad k \in N, \quad \Delta V_k \leq 0 (k \in N).$$

Если при этом вдоль решений системы (1) выполняется хотя бы одно из условий

$$A: (\forall p > 0, p \in N) \quad (\exists s > p, s \in N): \Delta V_s \leq -c(\|x\|),$$

или

$$B: (\exists \gamma > 0) \quad (\forall M > 0) \quad (\exists t_* > M): \dot{V}_{(1)}(t, x) \leq -c(\|x\|), \quad t \in (t_*, t_* + \Delta t), \quad \Delta t \geq \gamma > 0,$$

тогда нулевое решение системы (1) является асимптотически  $y$ -устойчивым. В следующей теореме можно опустить требование бесконечно малого высшего предела для функции Ляпунова.

**Теорема 5.** Пусть для системы (1) существует функция  $V(t, x)$ , удовлетворяющая условиям

$$a(\|y\|) \leq V(t, x), \quad (t, x) \in R_+ \times \Omega_H, \quad a \in K,$$

и, либо условиям А:

$$\dot{V}_{(1)}(t, x) \leq -1/kc(V) \text{ для } t \in (\tau_{k-1}(x); \tau_k(x)], \quad c \in K, \quad k \in N, \\ \Delta V_k \leq 0 (k \in N), \quad \inf_{k \in N} (\tau_k(x) - \tau_{k-1}(x)) \geq \theta > 0 (x \in \Omega),$$

либо условиям В:

$$\dot{V}_{(1)}(t, x) \leq 0 \text{ для } t \in (\tau_{k-1}(x); \tau_k(x)], \quad k \in N, \quad \Delta V_k \leq -1/kc(V), \quad c \in K, \quad (k \in N).$$

Тогда тривиальное решение системы (1) является асимптотически  $y$ -устойчивым.

**Доказательство.** В силу теоремы 1 [6] нулевое решение системы (1)  $y$ -устойчиво. Докажем, что  $\lim_{t \rightarrow \infty} \|y(t, t_0, x_0)\| = 0$ . Согласно условиям теоремы функция  $v(t) = V(t, x(t, t_0, x_0))$  является неотрицательной и невозрастающей вдоль решения, поэтому существует  $\lim_{t \rightarrow \infty} v(t) = \eta \geq 0$ , причем  $v(t) \geq \eta$  для

всех  $t \in R_+$ . Предположим, что  $\eta > 0$ . Если выполнены условия А теоремы 5, то

$$0 \leq v(\tau_k) \leq v(t_0) + \int_{t_0}^{\tau_k} v'(t) dt \leq v(t_0) + \sum_{i=1}^k \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} v'(t) dt \leq v(t_0) - c(\eta) \sum_{i=1}^k 1/i \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} dt \leq v(t_0) - c(\eta)\theta \sum_{i=1}^k 1/i. \quad (5)$$

Пусть выполнены условия В теоремы 5. Аналогично доказательству теоремы 1 получим

$$0 \leq v(\tau_k + 0) \leq v(\tau_{k-1} + 0) - c(\eta)/k \leq \dots \leq v(t_0) - c(\eta), \quad \sum_{i=1}^k 1/i. \quad (6)$$

При больших  $k$  правые части неравенств (5), (6) становятся отрицательными. Полученное противоречие доказывает, что  $\eta = 0$ ,  $\lim_{t \rightarrow \infty} \|y(t, t_0, x_0)\| = 0$ . Это завершает доказательство теоремы. Подобно доказательству предыдущих теорем можно показать, что справедлива следующая теорема.

**Теорема 6.** Пусть для системы (1) существует функция  $V(t, x)$ , удовлетворяющая условиям

$$a(\|y\|) \leq V(t, x) \text{ при } (t, x) \in R_+ \times \Omega_H, a \in K,$$

и, либо условиям А:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{(1)}(t, x) &\leq -1/k\phi(V) \text{ для } t \in (\tau_{k-1}(x); \tau_k(x)], k \in N, \\ \Delta V_k &\leq 0 (k \in N), \quad \inf_{k \in N} (\tau_k(x) - \tau_{k-1}(x)) \geq \theta > 0 (x \in \Omega), \end{aligned}$$

либо условиям В:

$$\dot{V}_{(1)}(t, x) \leq 0 \text{ для } t \in (\tau_{k-1}(x); \tau_k(x)], k \in N, \quad \Delta V_k \leq -1/k\phi(V) (k \in N),$$

где функция  $\phi(s)$  – положительная при  $s > 0$  и  $\phi(0) = 0$ . Тогда тривиальное решение системы (1) является асимптотически  $y$ -устойчивым.

## РЕЗЮМЕ

В роботі досліджено стійкість відносно частини змінних системи диференціальних рівнянь з імпульсною дією на поверхнях. Для неперіодичних імпульсних систем доведено теореми, в яких послаблено умови теорем Ляпунова про асимптотичну стійкість: похідна функції Ляпунова (або стрибки функції) можуть бути нескінченно малими; похідна (або стрибки) є функціями знакосталими; для функції Ляпунова не потрібно існування нескінченно малої вищої границі.

*Ключові слова:* диференціальні рівняння, імпульсні системи, стійкість за частиною змінних.

## SUMMARY

In this paper partial stability of the system of differential equations with impulse effect on surfaces was considered. It was proved that for the unperiodic impulsive systems conditions of the Lyapunov's theorems can be weaken. The conditions of asymptotic stability with respect to part of the variables of the impulsive system were obtained using positive semidefinite Lyapunov functions.

*Keywords:* differential equations, impulsive systems, partial stability.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bainov D. Stability with Respect to Part of Variables in Systems with Impulse Effect / D. Bainov, P. Simeonov // J.Math. Anal. Appl. – 1987. – Vol. 124, No 2. – P. 547-560.
2. Гладилина Р. И. Об устойчивости по части переменных в системах с импульсным воздействием / Р. И. Гладилина // Тр. ин-та прикладной математики и механики НАН Украины. – 2003. – Т. 8. – С.7-18.
3. Гладилина Р. И. Метод функций Ляпунова в задачах стійкості за частиною змінних для імпульсних систем / Р. И. Гладилина // Вісн. Київ. ун-ту. Кібернетика. – 2004. – Вип. 5. – С. 4-7.
4. Гладилина Р.И. Прямой метод Ляпунова в задачах об устойчивости по части переменных для систем с импульсным воздействием // Тр. ин-та прикладной математики и механики НАН Украины. – 2004. – Т. 9. – С. 46-52.
5. Гладилина Р. И. О сохранении свойства устойчивости импульсных систем с возмущениями / Р. И. Гладилина, А. О. Игнатъев // Автоматика и телемеханика. – 2007. – № 8. – С. 78-85.
6. Гладилина Р. И. О необходимых и достаточных условиях устойчивости инвариантных множеств нелинейных импульсных систем / Р. И. Гладилина, А. О. Игнатъев // Прикладная механика. – 2008. – № 2. – С. 132- 142.
7. Гладилина Р. И. Об асимптотической устойчивости инвариантных множеств периодических импульсных систем / Р. И. Гладилина // Вісн. Дон. нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2009. – Вип. 1. – С. 48-51.
8. Гладилина Р. И. Метод функций Ляпунова в задачах устойчивости импульсных систем / Р. И. Гладилина // Динамические системы. – 2009. – Вип. 26. – С. 25-30.
9. Гладилина Р. И. Необходимые условия асимптотической устойчивости систем дифференциальных уравнений с импульсным воздействием на поверхностях / Р. И. Гладилина // Нелінійні коливання. – 2011. – Т. 14, № 1. – С. 21-31.
10. Гладилина Р. И. Необходимые условия частичной устойчивости импульсных систем / Р. И. Гладилина // Динамические системы. – 2011. – Вип. 29. – С. 21-42.
11. Румянцев В. В. Устойчивость и стабилизация движения по отношению к части переменных / В. В. Румянцев, А. С. Озиранер. – М.: Наука, 1987. – 256 с.
12. Samoilenko A. M. Impulsive differential equations; Word Scientific: Singapore / A. M. Samoilenko, N. A. Perestyuk. – New Jersey- London, 1995. – 462 p.

*Поступила в редакцию 24.05.2012 г.*

УДК 539.3:534.1

**РАВНОВЕСИЕ И КОЛЕБАНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ ТРАНСВЕРСАЛЬНО -  
ИЗОТРОПНЫХ ПЛАСТИН**

*Е.В. Алтухов*

Рассмотрены трехмерные задачи о равновесии и установившихся колебаниях двухслойной трансверсально-изотропной пластины. На границе раздела неоднородных слоев выполняются условия идеального или скользящего контакта. На плоских гранях пластины рассмотрено пять видов граничных однородных условий. Вихревое и потенциальное решения десяти краевых задач описываются спектральными задачами для дифференциальных операторов с переменными коэффициентами.

*Ключевые слова:* транслопная двухслойная пластина, равновесие и установившиеся колебания, однородные решения, спектральные задачи.

**Введение.** Трансверсально-изотропные неоднородные по толщине пластины часто используются в качестве элементов современных конструкций. В механике композитов и горных пород, геофизике и сейсмологии применяются модели многослойных анизотропных оснований. Нередко для защиты от вредных воздействий окружающей среды (тепловых, звуковых, химических) применяют слоистые покрытия. Применения неоднородных анизотропных пластин требуют создания новых и развития известных методов их расчета. Развитие теории однородных и поперечно-неоднородных упругих пластин, подходов и методов решения конкретных задач отражено в обзорных статьях [1 – 11] и, например, в монографиях [12-16]. Данные и другие современные публикации свидетельствуют о том, что подавляющее большинство научных исследований выполнено на основе приближенных теорий и методов. Поэтому актуальным является изучение напряженного состояния и волновых полей в пластинах из функционально-градиентных материалов на основе уравнений трехмерной теории упругости и с использованием точных аналитических методов.

Важную роль в приведении пространственных задач статики и динамики трансверсально-изотропного тела к двумерным сыграли однородные решения [4, 12 – 36]. В работах [28, 30] символическим методом А. И. Лурье получены однородные решения системы уравнений равновесия в перемещениях транслопной однородной пластины со свободными от усилий плоскими гранями. Аналогичные результаты получены в работах [32, 35] полуобратным методом И. И. Воровича и установлено существование трех типов однородных решений: вихревого, потенциального и бигармонического. Применению однородных решений для определения напряженного состояния многосвязных пластин посвящены работы [15, 27]. Дальнейшее развитие метод однородных решений получил в задачах о гармонических колебаниях транслопных однослойных пластин, плоские грани которых свободны от усилий [29, 36]. В работах [12, 17 – 20] получены однородные решения краевых задач о равновесии и гармонических колебаниях транслопных однослойных пластин, когда их плоские грани жестко зашпемлены, покрыты диафрагмой, контактируют с жесткими гладкими основаниями или одна грань зашпемлена, а другая свободна от усилий.

Теория однородных решений в работах [13, 21 – 26, 31, 33, 34] обобщается на одномерно-неоднородные в поперечном направлении транслопные плиты. Здесь основные научные результаты принадлежат Ю. А. Устинову и его ученикам и содержат: построение полуобратным методом И. И. Воровича однородных решений; исследование общих свойств собственных функций и значений спектральных задач; доказательство полноты системы однородных (элементарных) решений, математическое описание критических мод; методы алгебраизации задач – сведение краевых задач к бесконечным системам алгебраических уравнений относительно коэффициентов разложения по однородным решениям; анализ области применимости прикладных теорий.

Следует обратить внимание на отсутствие в литературе однородных решений краевых задач трехмерной теории упругости о равновесии и колебаниях двухслойных трансверсально-изотропных пластин. Настоящая работа посвящена построению однородных решений десяти трехмерных краевых задач теории упругости для транслопной двухслойной пластины.

**Постановка задач.** Рассматривается равновесие и гармонические колебания пластины, составленной из двух трансверсально-изотропных слоев (рис. 1). Пусть упругие характеристики материала

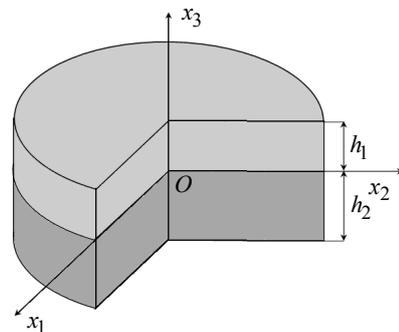


Рис. 1. Двухслойная пластина

лов слоев  $A_{ij(m)}(x_3)$  и плотности  $\rho_m(x_3)$  – кусочно-непрерывные функции переменной  $x_3$ ,  $h_m$  – толщина слоев,  $(m = 1, 2)$  – номер слоя.

Системы уравнений колебания слоев пластины имеют вид [28, 34]

$$\begin{aligned} & \partial_3 \left( A_{44(m)} (\partial_1 u_{3(m)} + \partial_3 u_{1(m)}) \right) + A_{13(m)} \partial_3 \partial_1 u_{3(m)} + \left( A_{11(m)} \partial_1^2 + A_{66(m)} \partial_2^2 \right) u_{1(m)} + \\ & \quad + \left( A_{12(m)} + A_{66(m)} \right) \partial_1 \partial_2 u_{2(m)} + \omega^2 \rho_m u_{1(m)} = 0, \\ & \partial_3 \left( A_{44(m)} (\partial_2 u_{3(m)} + \partial_3 u_{2(m)}) \right) + A_{13(m)} \partial_3 \partial_2 u_{3(m)} + \left( A_{66(m)} \partial_1^2 + A_{11(m)} \partial_2^2 \right) u_{2(m)} + \\ & \quad + \left( A_{12(m)} + A_{66(m)} \right) \partial_1 \partial_2 u_{1(m)} + \omega^2 \rho_m u_{2(m)} = 0, \\ & \partial_3 \left( A_{13(m)} (\partial_1 u_{1(m)} + \partial_2 u_{2(m)}) \right) + A_{33(m)} \partial_3 u_{3(m)} + A_{44(m)} D^2 u_{3(m)} + \\ & \quad + A_{44(m)} \partial_3 (\partial_1 u_{1(m)} + \partial_2 u_{2(m)}) + \omega^2 \rho_m u_{3(m)} = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь

$$\partial_i = \partial / \partial x_i \quad (i = \overline{1, 3}), \quad D^2 = \partial_1^2 + \partial_2^2, \quad 2A_{66(m)} = A_{11(m)} - A_{12(m)};$$

$u_{i(m)}$  – амплитуды смещений слоев  $(m = 1, 2)$ ;  $\omega$  – круговая частота гармонических колебаний. Если положить  $\omega = 0$ , то системы уравнений (1) описывают упругое равновесие пластины. В этом случае амплитудные смещения и напряжения являются фактическими характеристиками напряженного состояния. Уравнения (1) совместно с уравнениями обобщенного закона Гука

$$\begin{aligned} \sigma_{11(m)} &= A_{11(m)} \partial_1 u_{1(m)} + A_{12(m)} \partial_2 u_{2(m)} + A_{13(m)} \partial_3 u_{3(m)}, \quad \sigma_{12(m)} = A_{66(m)} (\partial_1 u_{2(m)} + \partial_2 u_{1(m)}), \\ \sigma_{22(m)} &= A_{12(m)} \partial_1 u_{1(m)} + A_{11(m)} \partial_2 u_{2(m)} + A_{13(m)} \partial_3 u_{3(m)}, \quad \sigma_{13(m)} = A_{44(m)} (\partial_1 u_{3(m)} + \partial_3 u_{1(m)}), \\ \sigma_{33(m)} &= A_{13(m)} (\partial_1 u_{1(m)} + \partial_2 u_{2(m)}) + A_{13(m)} \partial_3 u_{3(m)}, \quad \sigma_{23(m)} = A_{44(m)} (\partial_2 u_{3(m)} + \partial_3 u_{2(m)}) \end{aligned} \quad (2)$$

образуют полную систему уравнений колебания двухслойных трансверсально-изотропных пластин.

Предполагается, что на плоских гранях пластины  $(x_3 = h_1, x_3 = -h_2)$  задан один из следующих пяти типов граничных условий

$$\sigma_{i3(1)}(x_1, x_2, h_1) = 0, \quad \sigma_{i3(2)}(x_1, x_2, -h_2) = 0 \quad (i = \overline{1, 3}); \quad (3)$$

$$u_{i(1)}(x_1, x_2, h_1) = 0, \quad u_{i(2)}(x_1, x_2, -h_2) = 0; \quad (4)$$

$$\sigma_{i3(1)}(x_1, x_2, h_1) = 0, \quad u_{i(2)}(x_1, x_2, -h_2) = 0 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} u_{3(1)}(x_1, x_2, h_1) = 0, \quad \sigma_{j3(1)}(x_1, x_2, h_1) = 0 \quad (j = 1, 2), \\ u_{3(2)}(x_1, x_2, -h_2) = 0, \quad \sigma_{j3(2)}(x_1, x_2, -h_2) = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{33(1)}(x_1, x_2, h_1) = 0, \quad u_{j(1)}(x_1, x_2, h_1) = 0, \\ \sigma_{33(2)}(x_1, x_2, -h_2) = 0, \quad u_{j(2)}(x_1, x_2, -h_2) = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

На границе раздела слоев  $(x_3 = 0)$  пластины имеет место один из следующих двух распространенных типов условий контакта

$$u_{i(1)}(x_1, x_2, 0) = u_{i(2)}(x_1, x_2, 0), \quad \sigma_{i3(1)}(x_1, x_2, 0) = \sigma_{i3(2)}(x_1, x_2, 0) \quad (i = \overline{1, 3}) \quad (8)$$

или

$$\begin{aligned} u_{i(1)}(x_1, x_2, 0) = u_{i(2)}(x_1, x_2, 0), \quad \sigma_{i3(1)}(x_1, x_2, 0) = \sigma_{i3(2)}(x_1, x_2, 0), \\ \sigma_{j3(m)}(x_1, x_2, 0) = 0 \quad (j = 1, 2), \quad (m = 1, 2). \end{aligned} \quad (9)$$

Элементарные решения уравнений (1), удовлетворяющие одному из краевых условий на торцах пластины (3) – (7) и одному из условий контакта слоев (8) или (9), по-прежнему будем называть однородными. При получении однородных решений поставленных задач воспользуемся полуобратным методом И. И. Воровича. Вектор амплитудных перемещений  $u_m(x_1, x_2, x_3)$  представим суммой вихревого и потенциального решений

$$u_m = \begin{pmatrix} u_{1(m)} \\ u_{2(m)} \\ u_{3(m)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_m(x_3)\partial_2 B(x_1, x_2) \\ -p_m(x_3)\partial_1 B(x_1, x_2) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} n_m(x_3)\partial_1 C(x_1, x_2) \\ n_m(x_3)\partial_2 C(x_1, x_2) \\ q_m(x_3)\partial_2 C(x_1, x_2) \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Функции  $B(x_1, x_2)$ ,  $C(x_1, x_2)$  удовлетворяют уравнениям

$$D^2 B = \delta^2 B, \quad D^2 C = \gamma^2 C, \quad (11)$$

в которых  $\delta$ ,  $\gamma$  – постоянные разделения переменных.

После подстановки выражений (10) в системы уравнений (1) при учете (11) приходим к следующим обыкновенным дифференциальным уравнениям относительно функций  $p_m(x_3)$ .

$$(A_{44(m)} p_m')' + (\rho_m \omega^2 + A_{66(m)} \delta^2) p_m = 0 \quad (12)$$

и функций  $n_m(x_3)$ ,  $q_m(x_3)$

$$\begin{aligned} (A_{44(m)} n_m')' + (A_{44(m)} q_m')' + A_{13(m)} q_m' + (\rho_m \omega^2 + A_{11(m)} \gamma^2) n_m &= 0, \\ (A_{33(m)} q_m')' + \gamma^2 [(A_{13(m)} n_m')' + A_{44(m)} n_m'] + (\rho_m \omega^2 + A_{44(m)} \gamma^2) q_m &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Если  $\omega = 0$ , тогда системы уравнений (12), (13) совместно с граничными условиями (3) – (9) описывают краевые эффекты в задачах упругого равновесия транстропных пластин.

С целью получения краевых условий для функций  $p_m$ ,  $n_m$ ,  $q_m$  подставим выражения (10) в граничные условия (3) – (9) с учетом (2). В результате для функций  $p_m(x_3)$  получим десять видов краевых условий:

$$p_1'(h_1) = 0, \quad p_2'(-h_2) = 0, \quad p_1(0) = p_2(0), \quad A_{44(1)}(0) p_1'(0) = A_{44(2)}(0) p_2'(0); \quad (14)$$

$$p_1(h_1) = 0, \quad p_2(-h_2) = 0, \quad p_1(0) = p_2(0), \quad A_{44(1)}(0) p_1'(0) = A_{44(2)}(0) p_2'(0); \quad (15)$$

$$p_1'(h_1) = 0, \quad p_2(-h_2) = 0, \quad p_1(0) = p_2(0), \quad A_{44(1)}(0) p_1'(0) = A_{44(2)}(0) p_2'(0); \quad (16)$$

$$p_1'(h_1) = 0, \quad p_2'(-h_2) = 0, \quad p_1(0) = p_2(0), \quad A_{44(1)}(0) p_1'(0) = A_{44(2)}(0) p_2'(0); \quad (17)$$

$$p_1(h_1) = 0, \quad p_2(-h_2) = 0, \quad p_1(0) = p_2(0), \quad A_{44(1)}(0) p_1'(0) = A_{44(2)}(0) p_2'(0); \quad (18)$$

$$p_1'(h_1) = 0, \quad p_2'(-h_2) = 0, \quad p_1'(0) = 0, \quad p_2'(0) = 0; \quad (19)$$

$$p_1(h_1) = 0, \quad p_2(-h_2) = 0, \quad p_1'(0) = 0, \quad p_2'(0) = 0; \quad (20)$$

$$p_1'(h_1) = 0, \quad p_2(-h_2) = 0, \quad p_1'(0) = 0, \quad p_2'(0) = 0; \quad (21)$$

$$p_1'(h_1) = 0, \quad p_2'(-h_2) = 0, \quad p_1'(0) = 0, \quad p_2'(0) = 0; \quad (22)$$

$$p_1(h_1) = 0, \quad p_2(-h_2) = 0, \quad p_1'(0) = 0, \quad p_2'(0) = 0. \quad (23)$$

Из сравнения выражений следует, что краевые условия (14) совпадают с (17), (15) с (18), (19) с (22), (20) с (23). Это влечет за собой совпадение вихревых решений. Аналогично получаются краевые условия для функций  $n_m(x_3)$ ,  $q_m(x_3)$ :

$$\begin{aligned} N_1(h_1) = 0, \quad M_1(h_1) = 0, \quad N_2(-h_2) = 0, \quad M_2(-h_2) = 0, \\ n_1(0) = n_2(0), \quad q_1(0) = q_2(0), \quad N_1(0) = N_2(0), \quad M_1(0) = M_2(0); \\ n_1(h_1) = 0, \quad q_1(h_1) = 0, \quad n_2(-h_2) = 0, \quad q_2(-h_2) = 0, \end{aligned} \quad (24)$$

$$n_1(0) = n_2(0), \quad q_1(0) = q_2(0), \quad N_1(0) = N_2(0), \quad M_1(0) = M_2(0); \quad (25)$$

$$N_1(h_1) = 0, \quad M_1(h_1) = 0, \quad n_2(-h_2) = 0, \quad q_2(-h_2) = 0,$$

$$n_1(0) = n_2(0), \quad q_1(0) = q_2(0), \quad N_1(0) = N_2(0), \quad M_1(0) = M_2(0); \quad (26)$$

$$q_1(h_1) = 0, \quad M_1(h_1) = 0, \quad q_2(-h_2) = 0, \quad M_2(-h_2) = 0,$$

$$n_1(0) = n_2(0), \quad q_1(0) = q_2(0), \quad N_1(0) = N_2(0), \quad M_1(0) = M_2(0); \quad (27)$$

$$N_1(h_1) = 0, \quad n_1(h_1) = 0, \quad N_2(-h_2) = 0, \quad n_2(-h_2) = 0,$$

$$n_1(0) = n_2(0), \quad q_1(0) = q_2(0), \quad N_1(0) = N_2(0), \quad M_1(0) = M_2(0); \quad (28)$$

$$N_1(h_1) = 0, \quad M_1(h_1) = 0, \quad N_2(-h_2) = 0, \quad M_2(-h_2) = 0,$$

$$q_1(0) = q_2(0), \quad N_1(0) = N_2(0), \quad M_1(0) = 0; \quad M_2(0) = 0; \quad (29)$$

$$n_1(h_1) = 0, \quad q_1(h_1) = 0, \quad n_2(-h_2) = 0, \quad q_2(-h_2) = 0,$$

$$q_1(0) = q_2(0), \quad N_1(0) = N_2(0), \quad M_1(0) = 0; \quad M_2(0) = 0; \quad (30)$$

$$N_1(h_1) = 0, \quad M_1(h_1) = 0, \quad n_2(-h_2) = 0, \quad q_2(-h_2) = 0,$$

$$q_1(0) = q_2(0), \quad N_1(0) = N_2(0), \quad M_1(0) = 0; \quad M_2(0) = 0; \quad (31)$$

$$q_1(h_1) = 0, \quad M_1(h_1) = 0, \quad q_2(-h_2) = 0, \quad M_2(-h_2) = 0,$$

$$q_1(0) = q_2(0), \quad N_1(0) = N_2(0), \quad M_1(0) = 0; \quad M_2(0) = 0; \quad (32)$$

$$N_1(h_1) = 0, \quad n_1(h_1) = 0, \quad N_2(-h_2) = 0, \quad n_2(-h_2) = 0$$

$$q_1(0) = q_2(0), \quad N_1(0) = N_2(0), \quad M_1(0) = 0; \quad M_2(0) = 0; \quad (33)$$

Здесь  $N_m(x_3) = \gamma^2 A_{13(m)} n_m(x_3) + A_{33(m)} q'_m(x_3)$ ,  $M_m(x_3) = A_{44(m)} (n'_m(x_3) + q_m(x_3))$ .

Таким образом, вихревое и потенциальное решения описаны в терминах спектральных задач (12), (14) – (23) и (13), (24) – (33). В общем случае изменения упругих параметров для решения спектральных задач можно использовать численные методы. Это позволит приближенно найти собственные функции  $p_m$ ,  $n_m$ ,  $q_m$  и значения  $\delta$ ,  $\gamma$  и исследовать полные спектры SH и P-SV волн. Исследования общих свойств собственных функций и значений спектральных задач и полноты однородных решений могут быть выполнены на основании результатов работ [16, 23, 24, 33, 34].

Важным является выяснение частных случаев изменения упругих параметров, когда можно в явном аналитическом виде найти собственные функции  $p_m(x_3)$ ,  $n_m(x_3)$ ,  $q_m(x_3)$ . Представляет интерес, например, случай однородных слоев. Ограничимся рассмотрением его на примере задачи о колебаниях двухслойной пластины с жестко защемленными плоскими гранями (4) и идеальным контактом слоев (9). В результате необходимо получить решения спектральных задач (12), (15) вихревого и (13), (25) потенциального состояний при условии, что упругие характеристики материала пластины  $A_{ij(m)}(x_3)$ ,  $\rho_m$  являются постоянными.

Собственные функции спектральной задачи (12), (15) при постоянных упругих характеристиках материала слоев пластины получаются такими

$$p_1(x_3) = \sin l_1 (h_1 - x_3),$$

$$p_2(x_3) = \sin l_1 h_1 \cos l_2 x_3 - \cos l_1 h_1 \sin l_2 x_3, \quad (34)$$

а собственные значения  $\delta$  являются корнями дисперсионного уравнения

$$A l_1 \cos l_1 h_1 \sin l_2 h_2 + l_2 \sin l_1 h_1 \cos l_2 h_2 = 0. \quad (35)$$

Здесь

$$l_m^2 = \left( \rho_m \omega^2 + A_{66(m)} \delta^2 \right) / A_{44(m)}, \quad A = A_{44(1)} / A_{44(2)}.$$

При  $\omega = 0$  из соотношений (34), (35) получаем вихревое решение, соответствующее задаче статики. В случае граничных условий (14) и (16) – (18) собственные функции и дисперсионные уравнения имеют аналогичный (34) и (35) вид. Если имеют место условия неидеального контакта (19) – (23), тогда собст-

венные значения дисперсионных уравнений находятся в явном виде. Следует отметить, что уравнения типа (35) позволяют исследовать спектры SH волн и в них из пяти упругих констант входят только  $A_{44(m)}$  и  $A_{66(m)}$  модули сдвига слоев.

Спектральная задача (13), (25) потенциального решения для однородных слоев имеет вид

$$\begin{aligned} A_{44(m)}n_m'' + (\rho_m\omega^2 + A_{11(m)}\gamma^2)n_m + (A_{13(m)} + A_{44(m)})q_m' &= 0, \\ A_{33(m)}q_m'' + (\rho_m\omega^2 + A_{44(m)}\gamma^2)q_m + \gamma^2(A_{13(m)} + A_{44(m)})n_m' &= 0. \end{aligned} \quad (36)$$

Полагая  $\omega = 0$ , получим из (13), (25) спектральную задачу, соответствующую упругому равновесию пластины. Если корни характеристического уравнения систем (36) различны, тогда их решение имеет вид [18]

$$\begin{aligned} n_m(x_3) &= H_{1(m)}\cos s_{1(m)}x_3 + H_{2(m)}\cos s_{2(m)}x_3 + H_{3(m)}\sin s_{1(m)}x_3 + H_{4(m)}\sin s_{2(m)}x_3, \\ q_m(x_3) &= -H_{1(m)}l_{1(m)}\sin s_{1(m)}x_3 - H_{2(m)}l_{2(m)}\sin s_{2(m)}x_3 + \\ &+ H_{3(m)}l_{1(m)}\cos s_{1(m)}x_3 + H_{4(m)}l_{2(m)}\cos s_{2(m)}x_3. \end{aligned} \quad (37)$$

В записи выражений (37) используются обозначения, принятые в работе [18]. После подстановки выражений (37) в граничные условия (25) получим однородную систему линейных алгебраических уравнений восьмого порядка относительно неизвестных  $H_{i(m)}$  ( $i = \overline{1,4}; m = 1,2$ ). Из условия равенства нулю определителя этой системы получим дисперсионное уравнение для нахождения неизвестных значений  $\gamma$

$$\det\{a_{ij}\} = 0. \quad (38)$$

Здесь

$$\begin{aligned} a_{11} &= \cos s_{1(1)}h_1, \quad a_{12} = \cos s_{2(1)}h_1, \quad a_{13} = \sin s_{1(1)}h_1, \quad a_{14} = \sin s_{2(1)}h_1, \quad a_{1k} = 0 \quad (k = \overline{5,8}), \\ a_{21} &= -l_{1(1)}\sin s_{1(1)}h_1, \quad a_{22} = -l_{2(1)}\sin s_{2(1)}h_1, \quad a_{23} = l_{1(1)}\cos s_{1(1)}h_1, \quad a_{24} = l_{2(1)}\cos s_{2(1)}h_1, \quad a_{2k} = 0, \\ a_{3i} &= 0 \quad (i = \overline{1,4}), \quad a_{35} = \cos s_{1(2)}h_2, \quad a_{36} = \cos s_{2(2)}h_2, \quad a_{37} = -\sin s_{1(2)}h_2, \quad a_{38} = -\sin s_{2(2)}h_2, \\ a_{4i} &= 0, \quad a_{45} = l_{1(2)}\sin s_{1(2)}h_2, \quad a_{46} = l_{2(2)}\sin s_{2(2)}h_2, \quad a_{47} = l_{1(2)}\cos s_{1(2)}h_2, \quad a_{48} = l_{2(2)}\cos s_{2(2)}h_2, \\ a_{51} &= 1, \quad a_{52} = 1, \quad a_{53} = 0, \quad a_{54} = 0, \quad a_{55} = 0, \quad a_{56} = 0, \quad a_{57} = -1, \quad a_{58} = -1, \\ a_{61} &= 0, \quad a_{62} = 0, \quad a_{63} = l_{1(1)}, \quad a_{64} = l_{2(1)}, \quad a_{65} = 0, \quad a_{66} = 0, \quad a_{67} = -l_{1(2)}, \quad a_{68} = -l_{2(2)}, \\ a_{71} &= \gamma^2 A_{13(1)} + A_{33(1)}s_{1(1)}l_{1(1)}, \quad a_{72} = \gamma^2 A_{13(1)} - A_{33(1)}s_{2(1)}l_{2(1)}, \quad a_{73} = 0, \quad a_{74} = 0, \\ a_{75} &= A_{33(2)}s_{1(2)}l_{1(2)} - \gamma^2 A_{13(2)}, \quad a_{76} = A_{33(2)}s_{2(2)}l_{2(2)} - \gamma^2 A_{13(2)}, \quad a_{77} = 0, \quad a_{78} = 0, \\ a_{81} &= 0, \quad a_{82} = 0, \quad a_{83} = (s_{1(1)} + l_{1(1)})A, \quad a_{84} = (s_{2(1)} + l_{2(1)})A, \quad a_{85} = 0, \quad a_{86} = 0, \\ a_{87} &= -s_{1(2)} - l_{1(2)}, \quad a_{88} = -s_{2(2)} - l_{2(2)}, \quad A = A_{44(1)}/A_{44(2)}. \end{aligned}$$

На основании уравнения (38) можно исследовать спектры P-SV волн.

Таким образом, решения вида (10), соответствующие счетным множествам собственных значений  $\{\delta_k\}$  вихревого и  $\{\gamma_p\}$  потенциального состояний образуют систему однородных решений. Полученные решения, точно удовлетворяющие уравнениям движениям пластины, граничным условиям на плоских гранях и на границе контакта слоев, можно использовать для удовлетворения краевым условиям на боковой поверхности. Следует иметь в виду, что в случае  $\omega = 0$  и граничных условий (3), (6) и (7) собственным значениям  $\delta = 0$  и  $\gamma = 0$  соответствуют бигармоническое или гармоническое решения. Это выявлено и в задачах равновесия однородных [12, 32] и неоднородных [16] транстропных пластин. Задачей дальнейших исследований является изучение свойств однородных решений и характеристик волнового процесса на основе анализа дисперсионных уравнений, разработка методики применения элементарных решений к изучению напряженного состояния неоднородных по толщине пластин, оценка погрешности прикладных теорий.

## РЕЗЮМЕ

Розглянуті тривимірні задачі про рівновагу та усталені коливання двошарової трансверсально-ізотропної пластини. На межі розподілу неоднорідних шарів виконуються умови ідеального або ковзного контакту. На плоских гранях пластини розглянуто п'ять видів граничних однорідних умов. Вихрові та потенційні розв'язки десяти крайових задач описуються спектральними задачами для диференціальних операторів із змінними коефіцієнтами.

*Ключові слова:* транслопна двошарова пластинка, рівновага та усталені коливання, однорідні розв'язки, спектральні задачі.

## SUMMARY

Three-dimensional problems about equilibrium and steady-state vibrations of a two-layer transversely-isotropic plate are considered. Conditions of ideal or sliding contacts are fulfilled on the interface of nonhomogeneous layers. On planar faces of the plate the five types of boundary homogeneous conditions are considered. Vortex and potential solutions of ten boundary-value problems are described by spectral problems for differential operators with variable factors.

*Keywords:* two-layer transtropic plate, equilibrium and steady-state vibrations, homogeneous solutions, spectral problems.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Agalovyan L. A. The solution asymptotics of classical and nonclassical, static and dynamic boundary-value problems for thin bodies / L. A. Agalovyan // *International Applied Mechanics*. – 2002. – Vol. 38, № 7. – P. 765-7782.
2. Birman V. Modeling and Analysis of Functionally Graded Materials and Structures / V. Birman, L. W. Byrd // *Applied machines reviews*. – 2007. – Vol. 60, No 5. – P. 195-216.
3. Guz' A. N. Dynamics of laminated and fibrous composites / A. N. Guz', N. A. Shul'ga // *Applied machines reviews*. – 1992. – Vol. 45, No 2. – P. 35-60.
4. Kosmodamianskii A. S. Accumulation of Internal Energy in Multiply Connected Bodies / A. S. Kosmodamianskii // *International applied mechanics*. – 2002. – Vol. 38, No 4. – P. 399-422.
5. Leissa A. W. A review of laminated composite plate buckling / A. W. Leissa // *Applied machines reviews*. – 1987. – Vol. 40, No 5. – P. 575-591.
6. Nemish Yu. N. Development of analytical methods in three-dimensional problems of the statics of anisotropic bodies (review) / Yu. N. Nemish // *International Applied Mechanics*. – 2000. – Vol. 36, No 2. – P. 135-173.
7. Podil'chuk Yu. N. Exact analytical solutions of three-dimensional boundary-value problems of the statics of the a transversely isotropic body of canonical form (survey) / Yu. N. Podil'chuk // *International Applied Mechanics*. – 1997. – Vol. 33, No 10. – P. 763-787.
8. Podil'chuk Yu. N. Exact analytical solutions of static electroelastic and thermoelectroelastic problems for a transversely isotropic body in curvilinear coordinate systems / Yu. N. Podil'chuk // *International Applied Mechanics*. – 2003. – Vol. 39, No 2. – P. 132-170.
9. Reddy J. N. Theories and computational models for composite laminates / J. N. Reddy // *Applied mechanics reviews*. – 1994. – Vol. 47, No 6. – P. 147-169.
10. Shul'ga N. A. Propagation of elastic waves in periodically inhomogeneous media / N. A. Shul'ga // *International applied mechanics*. – 2003. – Vol. 39, No 7. – P. 763-796.
11. Su Z. Guided Lamb waves for identification of damage in composite structures: A review / Z. Su, L. Ye, Y. Lu // *Journal of Sound and Vibration*. – 2006. – Vol. 295 – P. 753-780.
12. Алтухов Е. В. Статические трехмерные задачи для трансверсально-изотропных пластин / Е. В. Алтухов // *Механика композитов: В 12 т; Т. 7: Концентрация напряжений* / Под. ред. А. Н. Гузя, А. С. Космодамианский, В. П. Шевченко. – К.: А. С. К, 1998. – Гл. 5 – С. 114-137.
13. Гетман И. П. Математическая теория твердых нерегулярных волноводов / И. П. Гетман, Ю. А. Устинов. – Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1993. – 140 с.
14. Космодамианский А. С. Динамические задачи теории упругости для анизотропных сред / А. С. Космодамианский, В. И. Сторожев. – К.: Наук. думка, 1985. – 175 с.
15. Космодамианский А. С. Толстые многосвязные пластины / А. С. Космодамианский, В. А. Шалдырван. – К.: Наук. думка, 1978. – 240 с.
16. Устинов Ю. А. Математическая теория поперечно-неоднородных плит / Ю. А. Устинов. – Ростов н/Д.: ООО ЦВВР, 2006. – 257 с.
17. Алтухов А. Е. Дисперсия симметричных нормальных волн в транслопной жесткозашемленной пластине / А. Е. Алтухов, Е. В. Алтухов, Ю. В. Панченко // *Математика в индустрии: Тр. международной конф. (Таганрог, 29 июня – 3 июля 1998 г.)*. – Таганрог, 1998. – С. 18-21.
18. Altukhov E. V. Vibrations of transtropic plates in the case of mixed boundary conditions / E. V. Altukhov, Yu. V. Panchenko // *J. of mathematical sciences* – 2000. – Vol. 101, No 1. – P. 2765-2772.
19. Altukhov E. V. Vibrations of transversely isotropic plates with boundary conditions of the flat-end or membrane type / E. V. Altukhov, Yu. V. Panchenko // *J. of mathematical sciences*. – 2001. – Vol. 103, No 2. – P. 215-219.
20. Алтухов Е. В. Трехмерные задачи установившихся колебаний транслопных пластин / Е. В. Алтухов, Ю. В. Панченко // *Современные проблемы концентрации напряжений: Тр. междунар. науч. конф. (г. Донецк, 21-25 июня 1998)*. – Донецк, 1998. – С. 21-25.
21. Галич В. А. К определению трехмерного напряженного состояния трехслойных пластин с трансверсально-изотропными слоями / В. А. Галич, В. А. Шалдырван // *Изв. АН СССР. Механика твердого тела*. – 1982. – № 6. – С. 131-134.

22. Гетман И. П. О возможностях метода осреднения в задаче о распространении волн в электроупругом слое периодической неоднородностью по толщине / И. П. Гетман, А. П. Рябов, Ю. А. Устинов // Изв. АН СССР. Механика твердого тела. – 1987. – № 3. – С. 118-124.
23. Гетман И. П. К теории неоднородных электроупругих плит / И. П. Гетман, Ю. А. Устинов // Прикладная математика и механика. – 1979. – Т. 43, № 5. – С. 923-932.
24. Гетман И. П. Распространение волн в поперечно-неоднородных пьезоактивных волноводах / И. П. Гетман, Ю. А. Устинов // Акустический журнал. – 1985. – Т. 31, № 3. – С. 314-318.
25. Космодамианский А. С. Трехмерные задачи о вынужденных колебаниях трансропных неоднородных многосвязных плит / А. С. Космодамианский, Е. В. Алтухов // Доклады АН СССР. Сер. А. – 1980. – № 11. – С. 49-52.
26. Космодамианский А. С. Изгиб трансропных трехслойных пластин / А. С. Космодамианский, В. А. Галич, В. А. Шалдырван // Доклады АН СССР. Сер. А. – 1981. – № 1. – С.35-39.
27. Космодамианский А. С. Определение напряженного состояния многосвязных трансропных пластин / А. С. Космодамианский, В. А. Шалдырван // Прикладная математика и механика. – 1975. – Т. 39, № 5. – С. 909-917.
28. Лехницкий С. Р. Упругое равновесие трансверсально-изотропного слоя и толстой плиты / С. Р. Лехницкий // Прикладная математика и механика. – 1962. – Т. 26, № 4. – С. 687-696.
29. Мысовский Ю. В. Однородные решения пространственных задач о вынужденных колебаниях трансропных пластин / Ю. В. Мысовский, В. И. Сторожев, В. А. Шалдырван // Теоретическая и прикладная механика. – 1977. – № 8. – С. 66-73.
30. Петоян А. Ш. К теории изгиба трансверсально-изотропной плиты // А. Ш. Петоян // Механика строительных конструкций. – 1964. – Т. 22, № 1. – С. 38-43.
31. Раппотрт Р. М. Однородные решения теории деформации многослойного полупространства и некоторые их приложения / Р. М. Раппотрт // Известия АН Арм. ССР. – 1984. – Т. 37, № 1. – С. 23-34.
32. Роменская Г. И. Асимптотический метод решения задачи теории упругости о толстой трансверсально-изотропной плите / Г. И. Роменская, М. А. Шленев // Пластины и оболочки. – 1971. – С.8-19.
33. Устинов Ю. А. Однородные решения и проблема предельного перехода от трехмерных задач к двумерным для плит из электроупругих материалов с переменными свойствами по толщине / Ю. А. Устинов // Тр. X Всесоюзной конференции по теории оболочек и пластин (г. Кутаиси, 22-29 сентября). – Тбилиси: Мецниереба, 1975. – Т.1 – С. 286-295.
34. Устинов Ю. А. О критических частотах и модах неоднородной пьезоактивной пластины / Ю. А. Устинов // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2000. – № 3. – С. 169-173.
35. Шленев М. А. Асимптотический метод решения задачи об изгибе толстой трансверсально-изотропной плиты / М. А. Шленев // Толстые плиты и оболочки. – 1974. – С. 119-138.

*Поступила в редакцию 20.03.2012 г.*

## ПУЛЬСАЦИИ СКОРОСТИ ВНУТРИ ПОПЕРЕЧНО ОБТЕКАЕМОГО ПОЛУЦИЛИНДРИЧЕСКОГО УГЛУБЛЕНИЯ

*В.А. Воскобойник, А.В. Воскобойник  
Институт гидромеханики НАН Украины, г. Киев*

Приведены экспериментальные результаты исследования поля пульсаций скорости внутри поперечно обтекаемого полуцилиндрического углубления на гидравлически гладкой пластине и вблизи него. При ламинарном режиме течения наибольшие уровни пульсаций скорости наблюдаются в верхней части отверстия углубления в сдвиговом слое, который формируется при отрыве пограничного слоя с передней кромки углубления. При турбулентном режиме течения максимальные уровни реинольдсовых напряжений наблюдаются в области взаимодействия вихревых структур сдвигового слоя с кормовой стенкой углубления. Минимальные пульсации скорости наблюдаются в области ядра квазиустойчивого крупномасштабного вихря, который формируется циркуляционным течением внутри углубления.

*Ключевые слова:* полуцилиндрическое углубление, поле пульсаций скорости, реинольдсовые напряжения, когерентные вихревые структуры.

**Введение.** Многие обтекаемые поверхности имеют углубления разнообразной конфигурации и формы. Среди них можно выделить гидротехнические сооружения с технологическими нишами, на которые действует течение и волновое движение в открытом море и вблизи берегов, углубления конструктивного или случайного характера, расположенные на корпусах подводных и надводных судов, колодцы шасси и грузовые люки на самолетах, корпуса устройств коррекции траектории движения на космических аппаратах, открытые окна автомобилей и в другие конструкции [1]. В зависимости от режимов обтекания и геометрических параметров таких неоднородностей, внутри них формируются сложные вихревые течения, которые могут привести к увеличению сопротивления тел, шума и вибраций [2, 3]. Повышенный интерес к использованию, например, сферических углублений небольшой глубины связан также с тем, что спортивные снаряды плохообтекаемой формы, которые имеют на своей поверхности элементы шероховатости в виде углублений имеют меньшее сопротивление и пролетают большее расстояние. На хорошо обтекаемых поверхностях в энергосберегающих технологиях используются системы углублений с целью генерации вихревых структур, что существенно увеличивает тепло и массоперенос и процессы перемешивания, а также уменьшает гидродинамический шум и вибрации в области низких частот. В теплоэнергетике широко используются луночные поверхности, что улучшает их теплогидравлическую эффективность [4 – 6].

Результаты экспериментальных и численных исследований показывают, что вихревое движение в локальном углублении, расположенном на обтекаемой поверхности, является крайне сложным [4 – 9]. В зависимости от геометрических параметров углубления и режимов его обтекания внутри углубления формируется циркуляционное течение, генерируются крупномасштабные когерентные вихревые структуры и мелкомасштабные вихри, которые взаимодействуют как друг с другом, так и с обтекаемой поверхностью. При достаточно высоких скоростях потока с передней кромки углубления отрывается пограничный слой, формируя сдвиговый слой, часть которого в результате действия сил вязкости и инерции сворачивается в вихревые структуры и, взаимодействуя с внутренним вихревым движением углубления, интенсифицирует турбулентность набегающего потока. Взаимодействие вихревых структур сдвигового слоя с кормовой стенкой углубления порождает мощные пульсации скорости и давления, инициирует осцилляции потока, как внутри лунки, так и вблизи нее, порождая резонансные колебания или автоколебания внутри углубления [10]. Выброс вихревых систем наружу из обтекаемого углубления и их взаимодействие с набегающим потоком также генерирует интенсивные поля пульсаций, передающиеся в окружающее пространство, в том числе и на обтекаемую поверхность.

**Постановка задачи исследований.** Как показывают теоретические и экспериментальные исследования внутри локальных углублений или группы углублений на обтекаемой поверхности и вблизи них формируется сложное вихревое течение, которое зависит от многих факторов. Эффективность углублений, как генераторов вихрей, требует нахождения их оптимальных форм и расположения на обтекаемой поверхности. При этом в зависимости от режимов течения в углублениях формируются определенные вихревые структуры, которые взаимодействуя с внешним течением, управляют структурой пограничного слоя, изменяя его сопротивление и гидродинамический шум, а также процессы смешения. В связи с этим во многих научных центрах ставятся задачи по нахождению оптимальных форм углублений и луночных поверхностей для решения проблемы энергосбережения, а также определения механизмов генерации вихрей в таких углублениях с целью контроля и управления обтеканием луночных поверхностей. Цель исследований – определение поля пульсаций скорости внутри и вблизи поперечно обтекаемого полуци-

линдрического углубления и изучение источников его генерации для различных режимов течения.

**Экспериментальная установка и методика измерений.** Экспериментальные исследования структуры вихревого течения в поперечно обтекаемом полуцилиндрическом углублении были проведены в специально созданной дозвуковой аэродинамической трубе открытого типа в Институте гидромеханики НАН Украины [11, 12]. Аэродинамическая труба имела внутренний диаметр 0,1 м и работала на всасывание воздуха из лабораторного помещения (рис. 1). Скорость потока ( $U_\infty$ ) изменялась от 1 м/с до 20 м/с. Перед

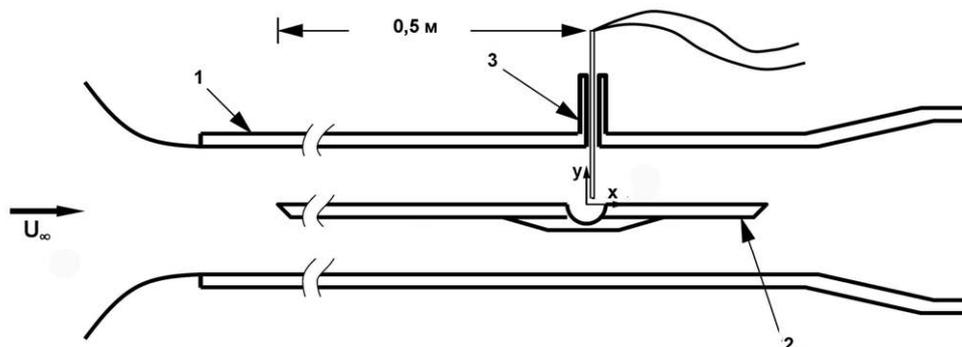


Рис. 1. Схема рабочего участка аэродинамической установки и системы координат: 1 – рабочий участок; 2 – пластина с полуцилиндрической канавкой; 3 – державка с проволочным термоанемометром

измерительным участком, где монтировалась гидравлически гладкая пластина с углублением, размещался входной участок длиной 0,4 м и диаметром 0,1 м. Входной участок начинался с воздухозаборника длиной около 0,1 м, спрофилированного по закону лемнискаты, обеспечивающей безотрывный вход воздушного потока в аэродинамическую трубу с достаточно равномерным профилем скорости и давления. При монтаже аэродинамического стенда все узлы и системы устанавливались на вибродемпфирующих креплениях и прокладках. При этом использовались как активные (динамические), так и пассивные методы уменьшения акустических и вибрационных помех. В результате удалось достичь приемлемых условий проведения экспериментальных исследований с достаточно высокой степенью точности и повторяемости результатов. Погрешность измерений пульсаций скорости составила менее 4 % при надежности 0,95.

Гидравлически гладкая пластина толщиной 0,004 м имела длину 0,65 м и ширину 0,1 м, передний и кормовой ее концы были заострены, чтобы убрать зоны отрыва пограничного слоя. Пластина монтировалась в осевом сечении прозрачного измерительного участка аэродинамической трубы вдоль ее продольной оси (см. рис. 1). Поперечно обтекаемое полуцилиндрическое углубление, диаметром  $d=0,02$  м, и длиной  $l=0,08$  м, размещалось на расстоянии  $x=0,5$  м от переднего края пластины. Развитие пограничного слоя вдоль исследуемой пластины было естественным, без использования турбулизаторов в носовой части пластины. Измерения проводились при числах Рейнольдса  $Re_x = U_\infty x / \nu = (0,4 \div 8) \cdot 10^5$  и  $Re_d = U_\infty d / \nu = (0,1 \div 2) \cdot 10^4$ , где  $\nu$  – кинематическая вязкость воздуха. Толщина пограничного слоя перед углублением составляла  $\delta/d = (0,14 \div 0,6)$ . В ходе экспериментов исследовались ламинарный и турбулентный режимы обтекания пластины с локальным углублением. Интенсивность турбулентности для наибольшей скорости потока не превышала (3 ÷ 4) % в месте расположения углубления на пластине.

В верхней части прозрачного измерительного участка аэродинамической трубы (см., рис. 1), в специально сделанном люке устанавливалось координатное устройство, в котором через соответствующие державки и узлы крепления фиксировались проволочные термоанемометры типа 55R71 и 55R73 фирмы “Disa Elektronik” (Дания). Координатное устройство, оборудованное микрометрическими головками, обеспечивало линейные перемещения термоанемометров с шагом  $1 \cdot 10^{-5}$  м. Установка датчиков над исследуемой поверхностью, а также расположение измерительной пластины контролировалось с помощью лазерного луча, который через систему зеркал и расщепителей светового луча направлялся в места установки пластины или датчика. Это позволило добиться погрешности установки указанных устройств, не превышающей  $1 \cdot 10^{-5}$  м.

В исследованиях использовались одноточечные проволочные термоанемометры двух размеров: длиной  $1 \cdot 10^{-3}$  м,  $1,1 \cdot 10^{-3}$  м и диаметром  $5 \cdot 10^{-6}$  м, с соотношением длины проволоки к ее толщине более 200. Это соотношение необходимо для более равномерного теплосъема с обтекаемой поперечным потоком проволоки и меньшего влияния на него токопроводящих и относительно массивных ножек датчика. В измерениях использовалась проволока из двух материалов – воластоновский сплав (90 % вольфрама и 10 % платины) и химически чистый вольфрам. Проволока приваривалась с помощью точечной сварки к торцам ножек датчика.

Электрические сигналы от проволочных датчиков поступали через комплект термоанемометрической аппаратуры фирмы “Disa Elektronik”, работающей в режиме постоянной температуры, на контрольно-измерительную аппаратуру (вольтметры, осциллографы, частотомеры), а также аппаратуру регистрации данных (четырёхканальный измерительный магнитофон фирмы “Briel & Kjaer”). Зарегистрированные сигналы обрабатывались на специализированных комплексах спектрального и корреляционного анализа фирмы “Briel & Kjaer”, а также через аналогово-цифровые преобразователи подавались на персональные компьютеры, где данные обрабатывались и анализировались по разработанным программам и методикам. Калибровка термоанемометров проводилась как абсолютным, так и относительным методами. Абсолютным методом – с помощью специальной калибровочной аэродинамической трубы типа 55D41 фирмы “Disa Elektronik”, где скорость воздушного потока регулировалась, а также на вращающемся стенде, позволяющем изменять число оборотов диска, где монтировался калибруемый датчик скорости, а также радиус установки этого датчика на диске. Это давало возможность изменять окружную скорость диска и линейную скорость перемещения калибруемого датчика в широких пределах. Относительный метод – это сопоставление измеряемых данных скорости калибруемым датчиком с эталонным измерителем скорости [13]. Для этого в измерительном участке аэродинамической трубы в верхний люк, где располагалось координатное устройство, устанавливалось приспособление, в котором навстречу набегающему потоку воздуха располагались рядом друг с другом калибруемый проволочный термоанемометр и трубка Пито. Калибровка и тарировка датчиков проводилась перед, во время и после окончания измерений. Калибровочные зависимости зарегистрированных параметров использовались при обработке и анализе экспериментальных результатов.

Исследования начинались с проведения дымовой визуализации течения как в углублении, так и вблизи него [11]. Источник дыма находился на поверхности пластины перед углублением. Картины визуализации и динамика вихревого движения внутри углубления и вблизи него регистрировались скоростными кинокамерами, цифровыми фотоаппаратами и видеокамерами с последующей обработкой и анализом фото- и видеоматериала на персональных компьютерах, оснащенных специально разработанным программным обеспечением. Затем в характерных областях, где вихревое движение жидкости прослеживается отчетливо, проводились термоанемометрические измерения с определением количественных параметров вихревого течения.

**Результаты измерений.** Как показали результаты визуальных исследований [11] и измерения осредненных скоростей внутри поперечно обтекаемой полуцилиндрической канавки [12] и в пограничном слое над ней [14], в зависимости от режима течения внутри нее формируются различные крупномасштабные вихревые структуры и мелкомасштабные вихри. Эти вихревые системы, совершая колебательные движения с низкой и высокой частотой, перемещаясь внутри лунки и выбрасываясь наружу из нее, генерируют интенсивные пульсации скорости и давления. При отрыве пограничного слоя с передней кромки полуцилиндрического углубления зарождается сдвиговый слой или слой смещения, который формируется вихревыми структурами, конвектирующими от передней стенки до кормовой стенки углубления. Совершая колебательные движения, вихревые структуры сдвигового слоя взаимодействуют с кормовой стенкой, периодически или квазипериодически проникая внутрь углубления и выбрасываясь наружу из него. Входящая внутрь углубления вдоль кормовой стенки жидкость, устремляется в его придонную часть, а далее вдоль передней стенки объединяется с внутренней (относительно углубления) частью сдвигового слоя. В результате внутри углубления формируется циркуляционная область в виде крупномасштабного вихря, который при взаимодействии с обтекаемой поверхностью и вихревыми структурами сдвигового слоя генерирует мелкомасштабные вихри. Как указано в работе [12], число мелкомасштабных вихрей, масштаб, местоположение, частота вращения и выброса когерентного крупномасштабного вихря и вихревых структур сдвигового слоя изменяются в зависимости от режима течения. Такие изменения влекут за собой изменения и поля скоростей, в том числе его осредненных и пульсационных составляющих внутри поперечно обтекаемого полуцилиндрического углубления и вблизи него.

На рис. 2 представлены линии равных пульсационных скоростей в виде нормальных рейнольдсовых напряжений, нормированных скоростью набегающего потока,  $((\bar{u}')^2/U_\infty^2)$ , измеренные в срединном сечении уг-

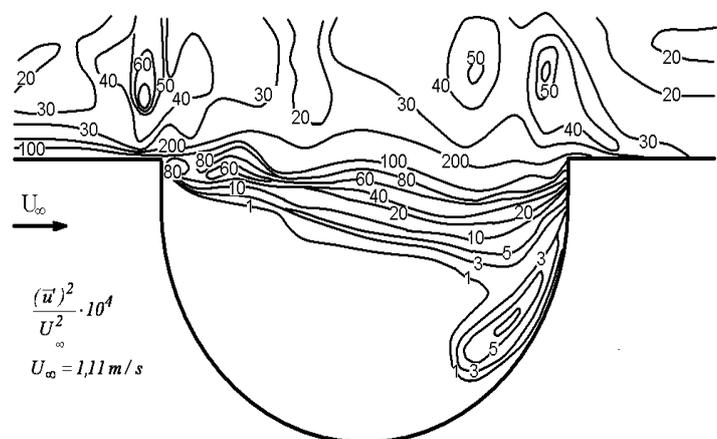


Рис. 2. Пульсации скорости внутри полуцилиндрического углубления и вблизи него для ламинарного режима течения со скоростью 1,11 м/с

лубления вдоль продольной оси пластины, для скорости течения  $U_\infty = 1,11$  м/с. Этот режим течения является ламинарным [14] и ему отвечают числа Рейнольдса  $Re_x = 37000$  и  $Re_d = 1360$ . Здесь на линиях равных пульсационных составляющих скорости цифрами обозначены значения  $(\bar{u}')^2 / U_\infty^2$ , умноженные на множитель 10000. Как следует из рис. 2, при ламинарном обтекании плоской поверхности с полуцилиндрическим углублением наибольшие уровни пульсационной энергии наблюдаются над отверстием углубления. Наряду с этим имеют место локальные очаги повышенных уровней пульсаций скорости над критическими краевыми зонами (отрывная и кормовая кромки углубления). В слое смешения, охватывающего верхнюю часть объема углубления, можно отметить волнообразное изменение изолиний пульсационных скоростей. Длина волны этого квазигармонического поведения изолиний меньше в отрывной области углубления, где происходит отрыв пограничного слоя и образуется слой смешения, чем в кормовой области углубления, где происходит взаимодействие слоя смешения с кормовой стенкой, что согласуется с результатами, представленными в работе [12] для линий равных средних скоростей. С продвижением вглубь канавки уровни пульсаций скорости резко уменьшаются и в большей части углубления наблюдается слабо пульсирующее течение, особенно в его передней части (см., рис. 2), где среднеквадратичные значения пульсаций скорости составляют менее 1 % от скорости набегающего потока. В области взаимодействия вихревых структур слоя смешения с кормовой стенкой углубления имеет место область локального повышения пульсационной энергии, которая совпадает с характерной зоной зарождения вторичных мелкомасштабных вихрей в углублении, обнаруженных в работе [12].

Для турбулентного режима течения со скоростью  $U_\infty = 10,1$  м/с поле пульсаций скорости внутри поперечно обтекаемого полуцилиндрического углубления показано на рис. 3. Для этого режима течения числа Рейнольдса составляют  $Re_x = 340000$  и  $Re_d = 13000$ . Увеличение скорости обтекания пластины с углублением приводит к значительному увеличению рейнольдсовых напряжений, особенно внутри полуцилиндрического углубления. Подобное увеличение наблюдалось и в распределении осредненных значений скоростей, что отмечалось в работе [12]. Хотя некоторые различия в поведении осредненных и пульсационных скоростей имеют место. Так, максимальные уровни средних скоростей регистрируются на внешней границе пограничного слоя, что вполне естественно, и падают с приближением к поверхности пластины и с продвижением внутрь углубления [12]. Уровни же пульсационных скоростей в углублении имеют максимальные значения в области взаимодействия слоя смешения с кормовой стенкой углубления (см., рис. 3). Следует отметить, что такое поведение поля пульсаций скорости не наблюдалось при ламинарном режиме течения (см., рис. 2).

Максимальное значение пульсации скорости на рис. 3 имеют место в расположении  $x \approx 0,7R$ ;  $y \approx -0,11R$  и  $z = 0$  и составляет порядка  $0,55 U_\infty$ . Вблизи точки отрыва выше уровня пластины наблюдается еще одна зона повышения пульсаций скорости в области торможения набегающего потока с координатами  $x \approx -1,1R$ ;  $y \approx 0,05R$  и  $z = 0$ , где пульсации скорости равны почти 40 % от  $U_\infty$ , что отмечалось в работе [14]. Кроме того, непосредственно у поверхности кормовой стенки углубления регистрируются области высоких значений пульсаций скорости, обусловленные взаимодействием вихревых структур сдвигового слоя со стенкой углубления. В ядре квазистойчивого крупномасштабного вихря, который обнаружен в работе [12], уровни нормальных рейнольдсовых напряжений понижены, что согласуется с исследованиями, проведенными в работах [13, 15, 16]. При приближении к передней стенке углубления пульсационные составляющие скорости убывают и в застойной области ниже отрыва пограничного слоя имеют минимальные значения (см. рис. 3).

Последующее увеличение скорости обтекания до 20 м/с приводит к повышению уровней пульсаций скорости внутри углубления (рис. 4), с возрастанием числа локальных источников пульсационной энергии в нем. Местоположение максимальных значений рейнольдсовых напряжений немного сместилось вверх по потоку и вглубь слоя смешения от кормового края углубления, зона наибольших пульсаций расположилась в точке  $x/R \approx 0,54$ ;  $y/R \approx -0,05$  и  $z/R = 0$  с уровнем порядка  $0,56 U_\infty$ . В отрывной области слоя смешения максимум пульсаций скорости также переместился ближе к центру углуб-

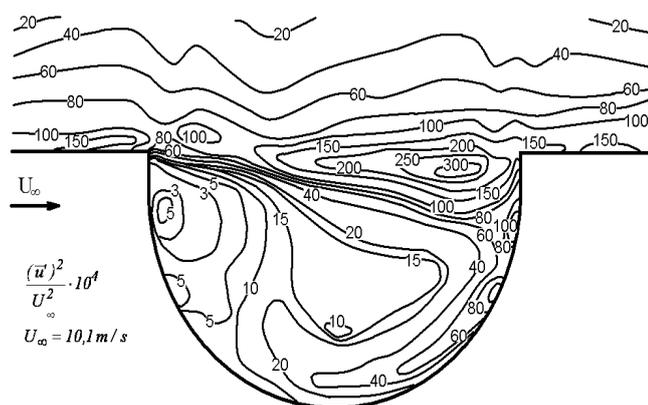


Рис. 3. Линии равных пульсационных скоростей в полуцилиндрическом углублении, расположенном поперек набегающего потока, для скорости течения 10,1 м/с составляющие скорости убывают и в застойной области ниже отрыва пограничного слоя имеют минимальные значения (см. рис. 3).

ления и расположился в  $x \approx 0,32R$ ;  $y \approx -0,05R$  и  $z = 0$ , его значение возросло до 54% от  $U_\infty$ . Это местоположение соответствует области слияния циркуляционного течения с нижней границей слоя смешения, о чем говорилось в работе [12]. Подобная область роста пульсаций скорости в месте объединения циркуляционного течения и слоя смешения наблюдается и на рис. 3, но несколько выше по потоку. Область повышенных уровней пульсационной энергии с увеличением  $U_\infty$  продвинулась глубже внутрь углубления, особенно в его кормовой части. В области прохождения струйного течения, образованного при взаимодействии вихревых структур сдвигового слоя с кормовой стенкой углубления, вдоль кормовой стенки и придонной части углубления появляются ряд источников с повышенным уровнем пульсаций скорости (см., рис. 4). В ядре крупномасштабного циркуляционного вихря, как и на рис. 3, отмечается понижение пульсационной энергии, и эта область имеет несколько вытянутую и наклонную относительно продольной оси форму, что также отмечалось и в работе [12]. С приближением к передней стенке углубления уровни пульсаций падают, подобно рис. 3, и их минимальное значение наблюдается непосредственно под точкой отрыва пограничного слоя в застойной зоне вихревого течения в углублении. В области ближнего следа углубления при высоких скоростях обтекания, и отчасти для  $U_\infty = 1,11$  м/с, появляются местоположения с повышенными уровнями пульсаций скорости, что согласуется с результатами, представленными в работе [14]. Особенно пульсации возросли в пристеночной области пограничного слоя над пластиной сразу же за углублением, хотя здесь имеет место и некоторое чередование зон увеличения и уменьшения пульсаций.

**Выводы.** Результаты экспериментальных исследований полей пульсационных скоростей, внутри и над полуцилиндрической канавкой, поперечно обтекаемой потоком, для разных режимов обтекания, дают возможность сделать следующие выводы:

Установлено, что для малой скорости обтекания, отвечающей ламинарному режиму течения, наибольшие уровни пульсационной энергии наблюдаются над углублением, а с увеличением скорости течения пульсации скорости внутри углубления возрастают заполняя всю кормовую половину полуцилиндрической канавки.

Показано, что при турбулентном обтекании пластины с полуцилиндрическим углублением максимальные уровни пульсационной энергии зарегистрированы в области взаимодействия слоя смешения с кормовой стенкой углубления. В ядре квазистойчивого крупномасштабного вихря уровни нормальных реингольдсовых напряжений понижены.

Обнаружено, что независимо от режима течения с приближением к передней стенке углубления уровни пульсаций скорости уменьшаются и их минимальное значение наблюдается под точкой отрыва пограничного слоя, в застойной зоне вихревого течения в углублении.

Установлено, что в ближнем следе полуцилиндрического углубления наблюдаются области повышенных пульсаций скорости, особенно в пристеночной области пограничного слоя, которые проявляются в большей степени для турбулентного течения.

## РЕЗЮМЕ

Наведено експериментальні результати дослідження поля пульсацій швидкості усередині поперечно обтічного напівциліндричного заглиблення на гідравлічно гладкій пластині та поблизу нього. Під час ламінарного режиму течії найбільші рівні пульсацій швидкості спостерігаються у верхній частині отвору заглиблення у зсувному шарі, який формується під час відриву прилежого шару з передньої кромки заглиблення. Під час турбулентного режиму течії максимальні рівні реингольдсових напруг спостерігаються в області взаємодії вихревих структур зсувного шару з кормовою стінкою заглиблення. Мінімальні пульсації швидкості спостерігаються в області ядра квазистійкого великомасштабного вихору, який формується циркуляційною течією усередині заглиблення.

*Ключові слова:* напівциліндричне заглиблення, поле пульсацій швидкості, реингольдсові напруги, когерентні вихрові структури.

## SUMMARY

Experimental results of research of the velocity fluctuation field are produced into the cross-streamlined half-cylindrical cavity on and near a hydraulically smooth plate. At the laminar flow regime the most velocity fluctuation levels are observed in top of cavity opening in a shear layer which is formed at boundary layer separation from the cavity front

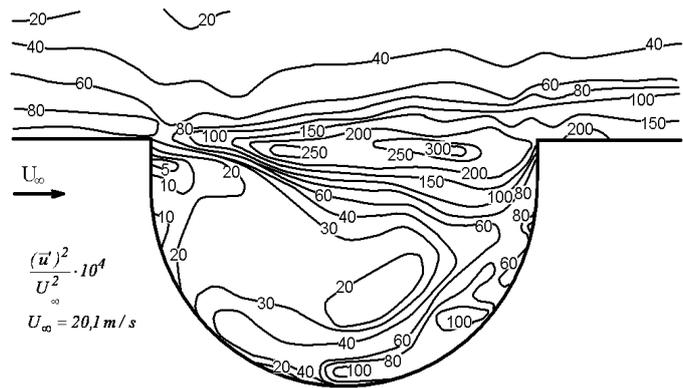


Рис. 4. Пульсации скорости внутри полуцилиндрического углубления и вблизи него для турбулентного режима течения со скоростью 20,1 м/с

edge. At the turbulent flow regime the maximum Reynolds stress levels are observed in junction area of vortical structures of the shear layer with the aft wall of the cavity. The minimum velocity fluctuations are observed in area of core of quasistable large-scale vortex which is formed by a circulation flow inside the cavity.

*Keywords:* half-cylindrical cavity, velocity fluctuation field, Reynolds stresses, coherent vortical structures.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ермишин А. В. Управление обтеканием тел с вихревыми ячейками в приложении к летательным аппаратам интегральной компоновки / Под ред. А. В. Ермишина, С. А. Исаева. – М.-СПб., 2001. – 360 с.
2. Самоорганизация смерчеобразных струй в потоках сплошной среды и технологии, сопровождающие это явление / Г. И. Кикнадзе, И. А. Гачечиладзе, В. Г. Олейников, А. Ю. Городков // Третья межд. конф. «Тепломассообмен и гидродинамика в закрученных потоках».– Москва, Россия.– 2008.– С. 1-3.
3. Смольяков А. В. Шум турбулентных потоков / А. В. Смольяков – С.-Пб.: ЦНИИ им. Акад. А. И. Крылова, 2005. – 312 с.
4. Теплогидравлическая эффективность перспективных способов интенсификации теплоотдачи в каналах теплообменного оборудования / Ю. Ф. Гортышов, И. А. Попов, В. В. Олимпиев и др. – Казань: Центр инновационных технологий, 2009. – 531 с.
5. Халатов А. Досягнення і перспективи промислового газотурбобудування / А. Халатов, К. Ющенко // Вісник НАНУ. – 2011. – № 3. – С. 45-57.
6. Халатов А. А. Теплообмен и гидродинамика около поверхностных углублений (лунок) / А. А. Халатов – К.: ИТТФ НАН Украины, 2005. – 76 с.
7. Визуализация обтекания полусферических углублений / В. В. Бабенко, В. П. Мусиенко, В. Н. Турик, Д. Е. Милоков // Прикладна гідромеханіка. – 2010. – Т. 12, № 4.– С. 3-25.
8. Коваленко Г. В. Границы режимов течения в углублениях на плоской поверхности, имеющих форму сферических сегментов / Г. В. Коваленко, А. А. Халатов // Прикладна гідромеханіка. – 2008. – Т. 10, № 1.– С. 23-32.
9. Influence of the Reynolds number and the spherical dimple depth on turbulent heat transfer and hydraulic loss in a narrow channel / S. A. Isaev, N. V. Kornev, A. I. Leontiev, E. Hassel // Int. Journal of Heat and Mass Transfer. – 2010. – Vol. 53, Iss. 1-3. – P. 178-197.
10. Воскобойник В. А. Пульсации пристеночного давления в низкоскоростном потоке вблизи овального углубления / В. А. Воскобойник // Акустичний вісник. – 2009. – Т. 12, № 2. – С. 3-15.
11. Генерация вихрей в локальных углублениях / В. В. Бабенко, В. А. Воскобойник, В. Н. Турик, А. В. Воскобойник // Вісник Донецького ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2009. – Вип. 2. – С. 33-40.
12. Воскобойник В. А. Циркуляційна течія у поперечно обтічній напівциліндричній траншеї / В. А. Воскобойник, А. В. Воскобойник // Вісник Донецького ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2012. – Вип. 1. – С. 45-50.
13. Повх И. Л. Аэродинамический эксперимент в машиностроении / И. Л. Повх – Л.: Машиностроение, 1974. – 480 с.
14. Кінематичні особливості примежового шару поблизу напівциліндричної каверни на пластині / В. М. Турик, В. В. Бабенко, В. А. Воскобойник, А. В. Воскобойник // Вісник НТУУ «КПІ». – Машинобудування. – 2010. – Вип. 59. – С. 110-117.
15. Брэдшоу П. Введение в турбулентность и ее измерение / П. Брэдшоу –М.: Мир, 1974. – 278 с.
16. Robinson S. K. Coherent motions in the turbulent boundary layer / S. K. Robinson // Annu. Rev. Fluid Mech. – 1991. – Vol. 23. – P. 601-639.

*Поступила в редакцію 06.06.2012 г.*

УДК 531.38

## ОБ ОДНОМ СЛУЧАЕ ИНТЕГРИРУЕМОСТИ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

А.В. Зыза, Т.В. Хомяк

В работе исследуются условия существования нового специального класса полиномиальных решений дифференциальных уравнений задачи о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Построено одно частное решение рассматриваемой задачи, которое зависит от пяти независимых параметров.

*Ключевые слова:* полиномиальное решение, первые интегралы, гиросгат, эффект Барнетта-Лондона, элементарные функции времени, теория последнего множителя Якоби.

**Введение.** Движение многих объектов недеформируемых конструкций современной техники (гироскопических систем, машин и механизмов, транспортных средств, земных и космических кораблей, устройств имитирующих живые организмы и других систем) моделируются как движение системы твердых тел типа гиростата в различных силовых полях.

Математическая сложность модели и практическая важность разработок в этой области определяют ряд научных направлений. Одним из них является направление, в котором изучаются классическая задача о движении гиростата в поле силы тяжести [1] и ее различные обобщения [2]. Особый интерес представляет задача о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона [3 – 5], поскольку уравнения движения допускают только два первых интеграла и к ним неприменима теория последнего множителя Якоби [1]. В связи с этим проводятся исследования по построению частных решений различных классов дифференциальных уравнений движения гиростата в магнитном поле на основе свойств полиномиальных решений, рассмотренных в [6 – 9].

В данной работе начато изучение нового класса полиномиальных решений уравнений движений гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона, который по своей структуре отличается от ранее полученных решений [6 – 9].

**Постановка задачи.** Рассмотрим движение гиростата с неподвижной точкой в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Эффект Барнетта-Лондона состоит в том, что первоначально немагнитные и сверхпроводящие твердые тела при движении в магнитном поле намагничиваются вдоль оси вращения. Возникающая при вращении намагниченность линейно зависит от угловой скорости тела. Магнитный момент тела при взаимодействии с внешним магнитным полем будет стремиться к направлению вектора напряженности магнитного поля. При этом взаимодействие вызванной вращением тела намагниченности с внешним магнитным полем приводит к прецессии вектора кинетического момента тела вокруг вектора поля [5].

Следуя работам [3, 4], запишем в векторном виде уравнения движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона

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

Первые интегралы уравнений (1) таковы

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = 1, \quad (A\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\lambda}) \cdot \mathbf{v} = k_0. \quad (2)$$

Изменение полной энергии гиростата определяется соотношением

$$[(A\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\omega}) - 2(\mathbf{s} \cdot \mathbf{v}) + (C\mathbf{v} \cdot \mathbf{v})]^{\bullet} = 2(B\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}) \cdot \boldsymbol{\omega}, \quad (3)$$

поэтому уравнения (1) не имеют интеграла энергии.

В уравнениях (1) – (3) обозначения таковы:  $A$  – тензор инерции гиростата в неподвижной точке;  $\boldsymbol{\omega}$  – угловая скорость гиростата;  $\mathbf{v}$  – единичный вектор, характеризующий направление магнитного поля;  $\boldsymbol{\lambda}$  – гиростатический момент;  $\mathbf{s}$  – вектор, коллинеарный вектору обобщенного центра масс;  $B$  и  $C$  – постоянные симметричные матрицы третьего порядка;  $k_0$  – постоянная интеграла площадей; точка над переменными означает относительную производную.

Поскольку для уравнений (1) в общем случае допустимы только два первых интеграла (2), то для этих дифференциальных уравнений неприменима теория последнего множителя Якоби [1]. Если же для динамического уравнения из (1) имеет место равенство  $B = \alpha^* \cdot E$  ( $E$  – единичная матрица,  $\alpha^*$  – некоторый параметр), то из соотношения (3) вытекает интеграл энергии для уравнений (1). Тогда уравнения (1) будут описывать задачу о движении гиростата в поле потенциальных и гироскопических сил [2].

Запишем уравнения (1) и первые интегралы (2) в скалярном виде

$$\begin{aligned} A_1 \dot{\omega}_1 &= (A_2 - A_3)\omega_2\omega_3 + \lambda_2\omega_3 + B_2\omega_2v_3 - B_3\omega_3v_2 + s_2v_3 + (C_3 - C_2)v_2v_3, \\ A_2 \dot{\omega}_2 &= (A_3 - A_1)\omega_1\omega_3 - \lambda_1\omega_3 + B_3\omega_3v_1 - B_1\omega_1v_3 - s_1v_3 + (C_1 - C_3)v_1v_3, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} A_3 \dot{\omega}_3 &= (A_1 - A_2)\omega_1\omega_2 + \lambda_1\omega_2 - \lambda_2\omega_1 + B_1\omega_1v_2 - B_2\omega_2v_1 + s_1v_2 - s_2v_1 + (C_2 - C_1)v_1v_2; \\ \dot{v}_1 &= \omega_3v_2 - \omega_2v_3, \quad \dot{v}_2 = \omega_1v_3 - \omega_3v_1, \quad \dot{v}_3 = \omega_2v_1 - \omega_1v_2; \end{aligned} \quad (5)$$

$$v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = 1, \quad (A_1\omega_1 + \lambda_1)v_1 + (A_2\omega_2 + \lambda_2)v_2 + A_3\omega_3v_3 = k_0. \quad (6)$$

Поставим задачу об исследовании условий существования решений уравнений (4), (5) вида

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \sigma^2, \quad \omega_2 = Q(\sigma) = \sum_{k=0}^n b_k \sigma^k, \quad \omega_3^2 = R(\sigma) = \sum_{i=0}^m c_i \sigma^i, \\ v_1 = \varphi(\sigma) &= \sum_{j=0}^l a_j \sigma^j, \quad v_2 = \psi(\sigma) = \sum_{i=0}^{n_1} g_i \sigma^i, \quad v_3 = \frac{\chi(\sigma)}{\sigma} \omega_3, \quad \chi(\sigma) = \sum_{j=0}^{m_1} f_j \sigma^j, \end{aligned} \quad (7)$$

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

Подставим выражения (7) в уравнения (4) – (6), получим

$$\dot{\sigma} = (\varphi'(\sigma))^{-1} \cdot (\psi(\sigma) - Q(\sigma)\chi(\sigma)\sigma^{-1})\sqrt{R(\sigma)}; \quad (8)$$

$$\psi'(\sigma)(\psi(\sigma)\sigma - Q(\sigma)\chi(\sigma)) = \varphi'(\sigma)\sigma\Phi(\sigma), \quad \Phi(\sigma) = \sigma\chi(\sigma) - \varphi(\sigma); \quad (9)$$

$$\left( R(\sigma)(\chi(\sigma)\sigma^{-1})^2 \right)' \sigma\Phi(\sigma) = 2\psi'(\sigma)\chi(\sigma)\left( Q(\sigma)\varphi(\sigma) - \psi(\sigma)\sigma^2 \right); \quad (10)$$

$$\begin{aligned} 2A_1\sigma^2\Phi(\sigma) &= \psi'(\sigma)\left\{ \chi(\sigma)\left[ (C_3 - C_2)\psi(\sigma) + B_2Q(\sigma) + s_2 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \left[ (A_2 - A_3)Q(\sigma) - B_3\psi(\sigma) + \lambda_2 \right] \sigma \right\}; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} A_2Q'(\sigma)\sigma\Phi(\sigma) &= \psi'(\sigma)\left\{ \chi(\sigma)\left[ (C_1 - C_3)\varphi(\sigma) - B_1\sigma^2 - s_1 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \left[ (A_3 - A_1)\sigma^2 + B_3\varphi(\sigma) - \lambda_1 \right] \sigma \right\}; \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} A_3R'(\sigma)\Phi(\sigma) &= 2\psi'(\sigma)\left\{ \chi(\sigma)\left[ (C_2 - C_1)\varphi(\sigma) + B_1\sigma^2 + s_1 \right] + \right. \\ &\quad \left. + Q(\sigma)\left[ (A_1 - A_2)\sigma^2 - B_2\varphi(\sigma) + \lambda_1 \right] - \lambda_2\sigma^2 - s_2\varphi(\sigma) \right\}; \\ (\varphi^2(\sigma) + \psi^2(\sigma) - 1)\sigma^2 + R(\sigma)\chi^2(\sigma) &= 0. \end{aligned} \quad (12)$$

В уравнениях (8) – (11) штрихом обозначена производная по вспомогательной переменной  $\sigma$ . После интегрирования уравнений (9) – (11) зависимость  $\sigma$  от времени  $t$  находим из уравнения (8).

**Новое частное решение.** Рассмотрим случай, когда максимальные степени полиномов (7) таковы:  $n = 2, m = 4, l = 2, n_1 = 2, m_1 = 1$ . Тогда полиномы (7) примут вид

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \sigma^2, \quad \omega_2 = Q(\sigma) = b_2\sigma^2 + b_1\sigma + b_0, \quad \omega_3^2 = R(\sigma) = c_4\sigma^4 + c_3\sigma^3 + c_2\sigma^2 + c_1\sigma + c_0, \\ v_1 = \varphi(\sigma) &= a_2\sigma^2 + a_1\sigma + a_0, \quad v_2 = \psi(\sigma) = g_2\sigma^2 + g_1\sigma + g_0, \\ v_3 &= \chi(\sigma)\sigma^{-1}\sqrt{R(\sigma)}, \quad \chi(\sigma) = f_1\sigma + f_0. \end{aligned} \quad (13)$$

Подставим значения  $\omega$  и  $v$  из (13) в уравнения (9) – (12). Из условия тождественности полученных равенств при  $g_1 \neq 0, f_0 \neq 0$  следует

$$\begin{aligned} \alpha &= C_3 - C_2, \quad \beta = C_1 - C_3, \quad d_1 = (\alpha g_2 + B_2 b_2) f_1 + (A_2 - A_3) b_2 - B_3 g_2, \\ d_0 &= (\alpha g_2 + B_2 b_2) f_0 + (\alpha g_1 + B_2 b_1) f_1 + (A_2 - A_3) b_1 - B_3 g_1, \\ b_0 &= 0, \quad c_1 = 0, \quad c_0 = 0, \quad \alpha g_0 + s_2 = 0, \quad A_1(f_1 - a_2) - g_2 d_1 = 0, \quad (\alpha g_1 + B_2 b_1) f_0 - B_3 g_0 + \lambda_2 = 0, \\ 2A_1(f_0 - a_1) &= 2g_2 d_0 + g_1 d_1, \quad g_1 d_0 + 2A_1 a_0 = 0, \quad A_1(g_2 - b_2 f_1) - a_2 d_1 = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & 2A_1(g_1 - b_2f_0 - b_1f_1) - 2a_2d_0 - a_1d_1 = 0, \quad 2A_1(g_0 - b_1f_0) - a_1d_0 = 0, \\
 & c_4f_1d_1 + A_1(g_2 - b_2a_2) = 0, \quad 4c_4f_1d_0 + (3c_3f_1 + 2c_4f_0)d_1 + 4A_1(g_1 - b_2a_1 - b_1a_2) = 0, \\
 & (2c_2f_1 + c_3f_0)d_0 - 4A_1b_1a_0 = 0, \quad (3c_3f_1 + 2c_4f_0)d_0 + \\
 & \quad + (2c_2f_1 + c_3f_0)d_1 + 4A_1(g_0 - b_2a_0 - b_1a_1) = 0, \tag{14} \\
 & A_2b_2d_1 - A_1((\beta a_2 - B_1)f_1 + B_3a_2 + (A_3 - A_1)) = 0, \quad \beta a_0 - s_1 = 0, \\
 & A_2(2b_2d_0 + b_1d_1) - 2A_1((\beta a_2 - B_1)f_0 + \beta a_1f_1 + B_3a_1) = 0, \\
 & A_2b_1d_0 - 2A_1(\beta a_1f_0 + B_3a_0 - \lambda_1) = 0, \\
 & A_3c_4d_1 + A_1(((\alpha + \beta)a_2 - B_1)g_2 + (B_2a_2 + (A_2 - A_1))b_2) = 0, \\
 & A_3(4c_4d_0 + 3c_3d_1) + 4A_1((\alpha + \beta)(g_2a_1 + g_1a_2) - B_1g_1 + \\
 & \quad + B_2(b_2a_1 + b_1a_2) + (A_2 - A_1)b_1) = 0, \\
 & A_3(3c_3d_0 + 2c_2d_1) + 4A_1((\alpha + \beta)(g_0a_2 + g_1a_1) - B_1g_0 + \\
 & \quad + \alpha a_0g_2 + (B_2a_0 - \lambda_1)b_2 + B_2b_1a_1 + \lambda_2 + s_2a_2) = 0, \\
 & A_3c_2d_0 + 2A_1((\alpha + \beta)(g_1a_0 + g_0a_1) - g_1s_1 + (B_2a_0 - \lambda_1)b_1 + s_2a_1) = 0, \quad a_0^2 + g_0^2 + c_2f_0^2 = 1.
 \end{aligned}$$

Запишем решение системы (14) при  $d_0 = 0$  в виде:

$$\begin{aligned}
 \alpha &= -(f_1pB_3 + A_2 - A_3)b_2g_2 - B_3g_2^2 + (a_2 - f_1)A_1/(g_2^2f_1), \\
 \beta &= (A_1 + A_2 - A_3 + f_1kB_3 - B_3a_2)g_2^2f_1 - ((a_2 - f_1)^2 + g_2^2)a_2A_2/((g_2f_1)^2a_2), \\
 \xi &= (A_2 - A_3)(A_2 - 2A_1)g_2^2 + (A_3 - A_1)(3A_2 - 2A_1)a_2^2, \quad a_0 = 0, \\
 a_1 &= g_1a_2 \left[ (A_1 - A_3)(A_1 - 2A_2)a_2^2 + (A_3 - A_2)(3A_1 - 2A_2)g_2^2 \right] / (\xi g_2), \\
 \eta &= \left( (A_1 - A_3)a_2^2 + (A_2 - A_3)g_2^2 \right) \left( (2A_2 - A_3)(A_1 - A_3)a_2^2 + (2A_1 - A_3)(A_2 - A_3)g_2^2 \right), \\
 b_2 &= a_2(A_3 - A_1)/(A_2 - A_3)/g_2, \quad b_0 = 0, \quad g_0 = \alpha_2g_1^2, \quad c_2 = \alpha_3 \cdot g_1^2, \\
 \gamma &= (A_3 - A_1)[(2A_3 - 3A_2)A_1 + (4A_2 - 3A_3)A_2]a_2^4 + (A_2 - 2A_1)(A_2 - A_3)^2g_2^4 + \\
 & \quad + 2(A_3 - A_2)[3(2A_2 - A_1)A_1 - (2A_2 + A_3)A_2](a_2g_2)^2, \quad f_0 = \alpha_1g_1, \\
 b_1 &= \frac{(A_1 - A_2)g_1a_2\eta}{2\xi(A_2 - A_3)^2(a_2^2 + g_2^2)g_2^2}, \quad f_1 = \frac{(A_3 - A_2)(a_2^2 + g_2^2)}{(A_1 - A_2)a_2}, \quad \alpha_1 = \frac{\gamma}{2(A_2 - A_1)\xi a_2g_2}, \\
 \alpha_2 &= -\frac{\eta \cdot \gamma}{(2\xi(A_2 - A_3))^2(a_2^2 + g_2^2)g_2^3}, \quad c_4 = -\frac{(A_1 - A_2)^2a_2^2}{(A_2 - A_3)^2(a_2^2 + g_2^2)}, \quad c_3 = \frac{g_1(A_1 - A_2)^2a_2^2}{(A_2 - A_3)^3\xi(a_2^2 + g_2^2)^2g_2} \times \\
 & \quad \times \left( (A_2 - A_3)g_2^2 + (A_1 - A_3)a_2^2 \right) \left( (A_1 - A_3)A_2a_2^2 + (A_3 - A_2)(A_2 - 2A_1)g_2^2 \right), \\
 \alpha_3 &= \left( (A_1 - A_2)a_2 \left( (A_1 - A_3)a_2^2 + (A_2 - A_3)g_2^2 \right) \right)^2 \left( 2(A_2 - A_3)^2\xi g_2 \right)^{-2} (a_2^2 + g_2^2)^{-3} \times \\
 & \quad \left\{ (A_1 - A_3) \left[ 5(A_1 + 3A_3)A_2^2 + 2(2A_1 - 3A_2)A_3^2 - 2(5A_1A_3 + 4A_2^2)A_2 \right] a_2^4 + \right. \\
 & \quad \left. + (A_2 - A_3)^2(A_2 - 2A_1)(2A_1 + A_2 - 2A_3)g_2^4 + \right. \\
 & \quad \left. + 2(A_2 - A_3) \left[ 2(A_2 - 2A_3)A_1^2 + (2A_2 - 7A_1 - A_3)A_2^2 + 2(5A_1 - A_3)A_2A_3 \right] (a_2g_2)^2 \right\}, \\
 c_1 &= 0, \quad c_0 = 0, \quad s_1 = 0, \quad s_2 = -\alpha b_1f_0, \quad \lambda_1 = \beta a_1f_0, \\
 \lambda_2 &= B_3g_0 - (\alpha g_1 + pB_3b_1)f_0, \quad B_1 = kB_3, \quad B_2 = pB_3, \\
 p &= - \left[ (A_3 - A_2 - 4A_1)g_1f_1^3 + 2(A_2 - A_3 - 2A_1)(f_0g_2 - g_1a_2)f_1^2 + (2(5A_3 + 2A_1 - 5A_2)f_0a_2g_2 + \right.
 \end{aligned}$$

$$+3(A_2 - A_3)g_1 a_2^2 - 4f_0 g_2^3 B_3) f_1 + 8(A_2 - A_3)(a_2^2 + g_2^2) f_0 g_2 \left[ (-g_1 f_1^3 + 2(f_0 g_2 - g_1 a_2) f_1^2 + 3(g_1 a_2 - 2f_0 g_2) a_2 f_1 + 4(a_2^2 + g_2^2) f_0 g_2) f_1 B_3 \right]^{-1}, \quad (15)$$

$$4k = -(2f_0 g_2 + (a_2 - f_1) g_1)^{-1} g_2^{-2} f_1^{-3} B_3^{-1} \left[ 3A_2 a_2 g_1 f_1^4 + (4(A_3 - A_2 - A_1) g_2^2 g_1 - 3(3a_2 g_1 + 2f_0 g_2) a_2 A_2) f_1^3 + (4(A_1 + A_2 - A_3)(2f_0 g_2 + a_2 g_1) g_2^2 + 9A_2 a_2^3 g_1) f_1^3 + (4(2A_1 + A_2 - 2A_3) f_0 g_2^3 + 3(6f_0 g_2 - a_2 g_1) A_2 a_2^2 - 8f_0 a_2 g_2^3 B_3) a_2 f_1 - 12A_2 f_0 a_2^2 g_2 (a_2^2 + g_2^2) \right],$$

$$B_3 = -\left\{ 2(a_2^2 + g_2^2)(A_2 - A_3)^2 (A_1 - A_2) \left[ (A_1 - A_3) a_2^2 + (A_2 - A_3) g_2^2 \right] \left[ (A_1 - A_3) \times \right. \right. \\ \times ((3A_3 - 4A_2) A_2 + (3A_2 - 2A_3) A_1) a_2^4 + 2(A_2 - A_3) \times \\ \times ((2A_2 + A_3) A_2 + 3(A_1 - 2A_2) A_1) (a_2 g_2)^2 + \\ \left. \left. + (A_2 - A_3)^2 (A_2 - 2A_1) g_2^4 \right] a_2 g_2^2 \right\}^{-1} \cdot \left\{ A_2 (A_1 - A_3)^3 ((5A_3 - 6A_2) A_2 + (4A_2 - 3A_3) A_1) \times \right. \\ \times ((3A_3 - 4A_2) A_2 + (3A_2 - 2A_3) A_1) a_2^{10} + 2(A_2 - A_3)(A_1 - A_3)^2 (2(8A_2^2 - 4A_2 A_3 - A_3^2) A_1^3 + \\ + (47A_1 A_2 - 12A_1 A_3 - 4A_2^2 - 19A_2 A_3 - 54A_1^2 + 17A_3^2) A_2^3 + \\ + (29A_1 A_2 + 7A_1 A_3 - 17A_2 A_3) A_1 A_2 A_3) a_2^8 g_2^2 + \\ + 2(A_2 - A_3)^2 (A_1 - A_3) ((2A_1 A_3 + 14A_1 A_2 - 65A_2^2 + 8A_2 A_3 - 6A_3^2) A_1^3 + \\ + (76A_1^2 + 10A_3^2 + 3A_2 A_3 - 37A_1 A_3 - \\ - 15A_1 A_2) A_2^3 + (4A_1 A_2 + 11A_1 A_3 - 5A_2 A_3) A_1 A_2 A_3) a_2^6 g_2^4 + \\ + 2(A_2 - A_3)^3 ((A_1 A_2 + 3A_2 A_3 - A_3^2 - 22A_1^2) A_2^3 + \\ + (63A_2^2 - 36A_1 A_2 - 16A_2 A_3 + 12A_1 A_3 - 2A_3^2 + 4A_1^2) A_1^3 + \\ + (9A_1 A_3 - 19A_1 A_2 + 4A_2 A_3) A_1 A_2 A_3) a_2^4 g_2^6 + \\ \left. + (A_2 - A_3)^4 (A_2 - 2A_1) (2(4A_1 - 11A_2 + 3A_3) A_1^2 + (4A_1 A_2 + A_1 A_3 + 3A_2 A_3) A_2) a_2^2 g_2^8 + \right. \\ \left. + 2A_1 (A_2 - A_3)^5 (2A_1 - A_2)^2 g_2^{10} \right\}.$$

Здесь  $g_1$  – действительный корень уравнения

$$g_1^4 (\alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3) = 1. \quad (16)$$

Решение (13) при условиях (15) будет действительным если  $c_3^2 > 4c_4 c_2$ . Зависимость  $\sigma$  от времени находим из (8):

$$\dot{\sigma} = d_1 \sigma^2 \sqrt{c_4 \sigma^2 + c_3 \sigma + c_2} / (2A_1). \quad (17)$$

Приведем численный пример решения (13), (15) – (17) уравнений (4), (6), если

$$A_2 = 3A_1/2, \quad A_3 = 2A_1, \quad A_1 = a, \quad a_2 = 2g_2, \quad g_2 = g \quad (a > 0, \quad g > 0). \quad (18)$$

Тогда параметры задачи и решение (13) примут вид

$$\alpha = \frac{346202}{95485} \frac{a}{g^2}, \quad \beta = -\frac{634937}{180800} \frac{a}{g^2}, \quad B_1 = \frac{129839}{7200} \frac{a}{g}, \quad B_2 = -\frac{11983}{7605} \frac{a}{g}, \quad B_3 = -\frac{37265}{2034} \frac{a}{g}, \quad (19)$$

$$\delta = \sqrt{2209037}, \quad \mathbf{s} = (0; -\frac{5539232}{845\delta} \frac{a}{g^2}; 0), \quad \vec{\lambda} = a(634937; -942454; 0)/(45\delta g);$$

$$\omega_1 = \sigma^2, \quad \omega_2 = -4\sigma(\sigma + 24\sqrt{5\delta g}/5\delta g), \quad \omega_3 = 2\sigma\sqrt{R^*(\sigma)}, \quad R^*(\sigma) = -(-h_2\sigma^2 + h_1\sigma + h_0), \\ h_0 = 747/(5\delta g), \quad h_1 = 6\sqrt{5\delta g}/(\delta g), \quad h_2 = 1/5,$$

$$v_1 = 2\sigma(g\sigma + 64\sqrt{5\delta g}/3\delta), v_2 = g\sigma^2 + \frac{82\sqrt{5\delta g}}{3\delta}\sigma + \frac{16\delta}{19549}, v_3 = -(5g\sigma + \frac{\delta\sqrt{5\delta g}}{58647})\sqrt{R^*(\sigma)}. \quad (20)$$

Функция  $\sigma(t)$  находится из уравнения

$$\dot{\sigma} = -9\sigma^2\sqrt{R^*(\sigma)}/2, \quad (21)$$

где

$$\sigma_2 < \sigma < \sigma_1, \quad \sigma_1 = -\frac{3\sqrt{\delta}(5\sqrt{5\delta} - 113\sqrt{7266})}{\delta^2\sqrt{g}}, \quad \sigma_2 = -\frac{3\sqrt{\delta}(5\sqrt{5\delta} + 113\sqrt{7266})}{\delta^2\sqrt{g}}.$$

Сведем решение (18)-(21) к квадратурам. Дифференциальное уравнение (21) запишем так

$$dt = -\frac{2}{9} \frac{d\sigma}{\sigma^2\sqrt{R^*(\sigma)}}. \quad (22)$$

Решение уравнения (22) дает зависимость  $\sigma$  от времени

$$\frac{h_1}{\sqrt{h_0}} \arcsin \frac{h_1\sigma + 2h_0}{\sigma\sqrt{h_1^2 - 4h_2h_0}} + \frac{2}{\sigma} \sqrt{R^*(\sigma)} = -9h_0(t - t_0).$$

Это позволяет получить зависимость от времени всех переменных задачи.

## РЕЗЮМЕ

У роботі досліджуються умови існування нового спеціального класу поліноміальних рішень диференціальних рівнянь задачі про рух гіростата в магнітному полі з урахуванням ефекту Барнетта-Лондона. Побудовано одне приватне рішення даної задачі, яке залежить від п'яти незалежних параметрів.

*Ключові слова:* поліноміальне рішення, перші інтеграли, гіростат, ефект Барнетта-Лондона, елементарні функції часу, теорія останнього множника Якобі.

## SUMMARY

The conditions of existence of the new special class of polynomial decisions of differential equalizations of task about motion of gyrostat in the magnetic field taking into account the effect of Barnetta-London are investigated. One particular solution of the task that depends on five independent parameters is built.

*Keywords:* polynomial decision, first integrals, gyrostat, effect of Barnetta-London, elementary functions of time, theory of the last multiplier of Jacobi.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Харламов П. В. Лекции по динамике твердого тела / П. В. Харламов. – Новосибирск: Изд-во Новосибир. ун-та. 1965. – 221 с.
2. Горр Г. В. Динамика гиростата, имеющего неподвижную точку / Г. В. Горр, А. В. Мазнев. – Донецк: ДонНУ, 2010. – 364 с.
3. Самсонов В. А. О вращении твердого тела в магнитном поле / В. А. Самсонов // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 1984. – №4. – С. 32-34.
4. Козлов В. В. К задаче о вращении твердого тела в магнитном поле // В. В. Козлов // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 1985. – №6. – С. 28-33.
5. Урман Ю. Н. Динамические эффекты, обусловленные вращательным движением сверхпроводника в магнитном подвесе / Ю. Н. Урман // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 276, № 6. – С. 1402-1404.
6. Зыза А. В. О полиномиальных решениях уравнений движения гиростата в магнитном поле / А. В. Зыза // Механика твердого тела. – 2003. – Вып. 33. – С. 61-70.
7. Зыза А. В. Об одном классе полиномиальных решений уравнений движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона / А. В. Зыза // Вісн. Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А. Природн. науки. – 2010. – Вип. 1. – С. 52-56.
8. Зыза А. В. Об одном классе полиномиальных решений движения тела в магнитном поле / А. В. Зыза // Вісник Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А. Природн. науки. – 2010. – Вип. 2. – С. 19-23.
9. Зыза А. В. Один случай полиномиальных решений дифференциальных уравнений движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона / А. В. Зыза, К. С. Бородкина // Вісн. Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А. Природн. науки. – 2012. – Вип. 1. – С. 64-67.

Поступила в редакцию 28.09.2012 г.

УДК 539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ОСОБЕННОСТЕЙ ВБЛИЗИ УГЛОВЫХ ТОЧЕК ЖЕСТКОГО ШТАМПА ПРИ ЕГО ВДАВЛИВАНИИ В ОРТОТРОПНУЮ ПЛАСТИНУ С ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ**

Т.С. Кагадий \*\*, А.В. Павленко \*, О.В. Белова \*

\*Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

\*\*Государственное высшее учебное заведение «Национальный горный университет», г. Днепропетровск

Решена новая задача о вдавливании жесткого штампа в ортотропную пластину с криволинейной анизотропией. Получено распределение напряжений в пластине и под штампом. Исследован характер особенностей в угловых точках штампа. Установлено, что указанное решение совпадает с разложенным в ряд точным решением Галина.

*Ключевые слова:* метод возмущений, малый параметр, ортотропная пластина, криволинейная анизотропия, передача нагрузки, контактное усилие взаимодействия, асимптотическое решение.

**Введение.** На протяжении длительного времени поиск подходов к решению контактных задач для тел с криволинейной анизотропией является актуальным, так как подобные задачи имеют обширную область применения. Анизотропия упругой среды обычно приводит к существенным трудностям при решении краевых задач. Однако для широкого класса конструкций характеристики анизотропии упругой среды могут быть использованы в качестве параметров асимптотического интегрирования [1, 2].

Цель данной статьи: на основании полученных результатов [2] исследовать характер особенностей вблизи угловых точек штампа.

**Постановка задачи.** Пусть упругая пластина ( $R_0 \leq r \leq \infty; -\gamma \leq \theta \leq \gamma$ ) закреплена по краям  $\theta = \pm\gamma$  (рис.1). На границу  $r = R_0$  действует жесткий штамп на участке  $-\lambda \leq \theta \leq \lambda$  с основанием, совпадающим с границей  $r = R_0$ . Штамп нагружен нормальным усилием  $P_0$  и касательным  $Q_0$ . При этом между штампом и пластиной учитывается трение, подчиняющееся закону Кулона (рассматривается состояние предельного равновесия штампа). На бесконечности ( $r \rightarrow \infty$ ) перемещения и деформации равны нулю. Пластина толщины  $\delta$  работает в условиях обобщенного плоского напряженного состояния. Материал пластины является ортотропным, главные направления анизотропии совпадают с полярными координатами  $r, \theta$ . Требуется найти распределение напряжений под штампом и в пластине.

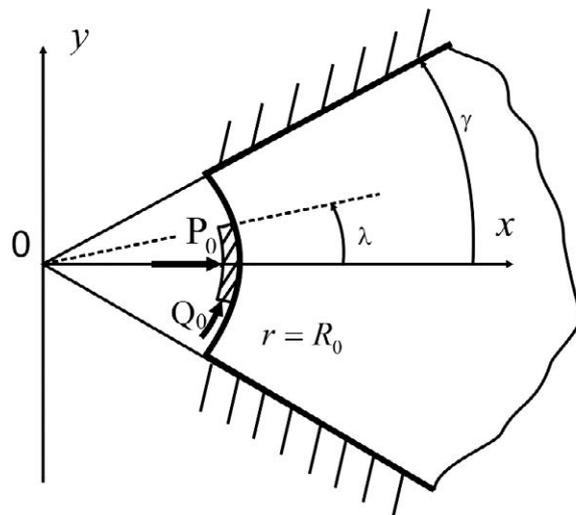


Рис. 1. Кольцевой полубесконечный сектор, на который действует жесткий штамп

**Метод решения.** Для решения задачи о контакте жесткого штампа с упругим кольцевым сектором, обладающим цилиндрической анизотропией, был применен асимптотический метод [1], позволяющий расщепить напряженно-деформированное состояние сектора на две составляющие, обладающие различными свойствами. Краевая задача теории упругости сводится к последовательному решению задач теории потенциала, и решение исходной задачи определяется как суперпозиция указанных составляющих.

Если вместо полярных координат  $r, \theta$  ввести безразмерные координаты  $\xi, \eta$  соотношениями  $r = R_0 e^\xi; \theta = \eta$ , то поставленная задача может быть сведена к интегрированию уравнений равновесия пластины в перемещениях

$$B_1 u_{\xi\xi} + G u_{\eta\eta} - B_2 (v_\eta + u) + G m v_{\xi\eta} - G v_\eta = 0,$$

$$G v_{\xi\xi} + B_2 v_{\eta\eta} + B_2 u_\eta + G m u_{\xi\eta} + G (u_\eta - v) = 0,$$

при следующих граничных условиях:

$$\sigma_1 = B_1 \left( R_0 e^\xi \right)^{-1} \left( u_\xi + \mathcal{G}_2 (v_\eta + u) \right) = 0,$$

$$\begin{aligned} \tau &= G \left( R_0 e^{\xi} \right)^{-1} (u_{\eta} + v_{\xi} - v) = 0 \quad (\xi = 0, \lambda \leq |\eta| \leq \gamma), \\ u &= v = 0 \quad (\eta = \pm \gamma), \quad u = C_0, \tau = \rho \sigma_1 \quad (\xi = 0, |\eta| < \lambda). \end{aligned}$$

На бесконечности перемещения и напряжения равны нулю. Кроме того, должны быть выполнены условия равновесия штампа

$$\int_{-\lambda}^{\lambda} \sigma_1(0, \eta) d\eta + P_0 = 0, \quad \int_{-\lambda}^{\lambda} \tau(0, \eta) d\eta + Q_0 = 0.$$

Так как рассматривается состояние предельного равновесия ( $\tau = \rho \sigma_1$ ), то второе условие сводится к

первому. Здесь  $u = u_r$ ;  $v = u_{\theta}$  – компоненты вектора перемещений пластины;  $B_1 = \frac{E_1 \delta}{1 - \vartheta_1 \vartheta_2}$ ;

$B_2 = \frac{E_2 \delta}{1 - \vartheta_1 \vartheta_2}$  – жесткости пластины на растяжение-сжатие;  $E_1, E_2$  – модули упругости вдоль главных направлений;  $G = G_* \delta$  – жесткость пластины на сдвиг;  $G_*$  – модуль сдвига;  $\sigma_1, \tau$  – нормальное (в направлении координаты  $\xi$ ) и касательное усилия в пластине;  $m = 1 + \vartheta_2 B_1 / G = 1 + \vartheta_1 B_2 / G$ ;  $\vartheta_1, \vartheta_2$  – коэффициенты Пуассона материала пластины ( $\vartheta_1 B_2 = \vartheta_2 B_1$ );  $\rho$  – коэффициент трения ( $\rho < 1$ ); индексы  $\xi, \eta$  обозначают дифференцирование по соответствующим координатам.

В результате решения задачи [2], в нулевом приближении получены формула для расчета давления под штампом

$$\sigma_1^0 = - \frac{P_0 \pi}{4\gamma K(l_1)} \frac{1}{\sqrt{l_1^2 - \eta_1^2}} \quad (1)$$

и выражение для определения осадки штампа

$$u^{1,0} = \frac{2\gamma}{\pi} A \frac{\ln \left( \sin(\pi \eta_1 / 2\gamma) + \sqrt{(\sin(\pi \eta_1 / 2\gamma))^2 - l_1^2} \right)}{\cos(\pi \eta_1 / 2\gamma)}. \quad (2)$$

Здесь  $A = - \frac{P_0 R_0 \pi}{4\gamma \sqrt{GB_1} K(l_1)}$ ,  $l_1 = \sin \frac{\pi \lambda}{2\gamma}$ ,  $K(l_1)$  – полный эллиптический интеграл первого рода.

Касательное напряжение  $\tau$  под штампом имеет вид  $\tau^0 = \rho \sigma_1^0$ . При  $\rho = 0$  получается решение для гладкого штампа. Влияние трения на давление под штампом сказывается лишь с третьего приближения. Поскольку в окрестности угловой точки штампа характер напряженного состояния такой же, как и для полуплоскости, то в этом случае имеется возможность сравнить известное решение для полуплоскости [1] с решением Л.А. Галина [3].

Согласно [3, 4] для нахождения функции напряжений следует решать дифференциальное уравнение четвертого порядка. Соответствующее ему характеристическое уравнение является биквадратным и имеет вид:

$$s^4 + (1 - 2\nu_1 GB_1^{-1}) B_1 G^{-1} s^2 + B_1 B_2^{-1} = 0.$$

Пусть  $a_1 = 2\nu_1$ , тогда получим уравнение

$$s^4 + (1 - a_1 \varepsilon) \varepsilon^{-1} s^2 + \varepsilon^{-1} B_2^{-1} G = 0.$$

Корни данного которого запишутся так

$$s_{1,2}^2 = - \frac{1}{2} (1 - a_1 \varepsilon) \varepsilon^{-1} \left( 1 \mp \sqrt{1 - 4\varepsilon GB_2^{-1} (1 - a_1 \varepsilon)^{-2}} \right).$$

Раскладывая корни  $s_1^2, s_2^2$  в ряд по  $\varepsilon$ , получим

$$s_1^2 = - \frac{G}{B_2} \left[ 1 + \frac{6a_1 - 1}{2} \varepsilon + \dots \right], \quad s_2^2 = - \varepsilon^{-1} \left[ 1 - \left( a_1 + \frac{G}{B_2} \right) \varepsilon + \dots \right].$$

Для ортотропного тела с осями упругой анизотропии, параллельными осям координат, корни би-квадратного уравнения являются мнимыми. Используя обозначений Галина получим

$$\mu_1 = s_1 = i \sqrt{\frac{G}{B_2}} \left[ 1 + \frac{1}{4} (6a_1 - 1) \varepsilon + \dots \right] = i v_1, \quad \mu_2 = s_2 = i \varepsilon^{-1/2} \left[ 1 - \frac{a_1 + G/B_2}{2} \varepsilon + \dots \right] = i v_2,$$

$$v_1 + v_2 = \sqrt{\frac{G}{B_2}} \left[ \varepsilon^{-1/2} \sqrt{\frac{B_2}{G}} + 1 - \sqrt{\frac{B_2}{G}} \frac{\left( a_1 + \frac{G}{B_2} \right)}{2} \varepsilon^{1/2} + \frac{6a_1 - 1}{4} \varepsilon + \dots \right],$$

$$v_1 v_2 = \sqrt{\frac{G}{B_2}} \left[ \varepsilon^{-1/2} + \frac{4a_1 - 2G/B_2 - 1}{4} \varepsilon^{1/2} - \frac{(6a_1 - 1)(a_1 + G/B_2)}{8} \varepsilon^{3/2} + \dots \right].$$

Давление  $p(x)$  под штампом определяется следующим образом

$$p(x) = -\frac{P}{\pi} \frac{1}{\sqrt{l^2 - x^2}} f(\theta),$$

Здесь

$$f(\theta) = \sin \pi \theta \left( \frac{l+x}{l-x} \right)^{1/2-\theta}, \quad \theta = \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \frac{-(v_1 + v_2)}{\rho}.$$

Разложим  $\theta$  в ряд по  $\varepsilon^{1/2}$

$$\theta(0) = \frac{1}{2},$$

$$\theta' = \frac{1}{\pi} \frac{1}{1 + (v_1 + v_2)^2 / \rho^2} \left( -\frac{1}{\rho} \right) \sqrt{\frac{G}{B_2}} \left[ -\sqrt{\frac{B_2}{G}} \varepsilon^{-1} - \sqrt{\frac{B_2}{G}} \frac{\left( a_1 + G/B_2 \right)}{2} + \frac{6a_1 - 1}{2} \varepsilon^{1/2} + O(\varepsilon) \right],$$

$$\theta'(0) = \frac{1}{\pi} \rho.$$

Тогда разложение  $\theta$  в ряд по  $\varepsilon^{1/2}$  будет представлено в виде

$$\theta = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \rho \varepsilon^{1/2} + O(\varepsilon),$$

а функция  $f(\theta) = \sin \pi \theta \left( \frac{l+x}{l-x} \right)^{1/2-\theta}$  примет следующий вид:

$$f(\theta) = \sin \left( \frac{\pi}{2} + \rho \varepsilon^{1/2} \right) \left( \frac{l-x}{l+x} \right)^{\frac{\rho}{\pi} \varepsilon^{1/2}}, \quad f(0) = 1,$$

$$f'(\varepsilon^{1/2}) = \rho \cos \left( \frac{\pi}{2} + \rho \varepsilon^{1/2} \right) \left( \frac{l-x}{l+x} \right)^{\frac{\rho}{\pi} \varepsilon^{1/2}} + \sin \left( \frac{\pi}{2} + \rho \varepsilon^{1/2} \right) \left( \frac{l-x}{l+x} \right)^{\frac{\rho}{\pi} \varepsilon^{1/2}} \frac{\rho}{\pi} \ln \frac{l-x}{l+x},$$

$$f'(0) = \frac{\rho}{\pi} \ln \left( \frac{l-x}{l+x} \right).$$

Тогда разложение  $f(\theta)$  в ряд по  $\varepsilon^{1/2}$  запишется в виде:

$$f(\theta) = 1 + \frac{\rho}{\pi} \ln \left( \frac{l-x}{l+x} \right) \varepsilon^{1/2} + O(\varepsilon),$$

а давление под штампом примет следующий вид

$$p(x) = -\frac{P}{\pi} \frac{1}{\sqrt{l^2 - x^2}} \left( 1 + \frac{\rho}{\pi} \ln \left( \frac{l-x}{l+x} \right) \varepsilon^{1/2} + O(\varepsilon) \right).$$

Коэффициент трения  $\rho$  имеет порядок  $\varepsilon^{1/2}$  ( $\rho = \rho_0 \varepsilon^{1/2}$ ). Тогда для контактного давления получим

$$\sigma_1^0 = -\frac{P_0}{\pi} \frac{1}{\sqrt{l_1^2 - \eta_1^2}} \left( 1 + \frac{\rho_0}{\pi} \ln \left( \frac{l - \eta_1}{l + \eta_1} \right) \varepsilon + O(\varepsilon^2) \right).$$

**Полученные результаты.** Таким образом, пригодное вблизи угловых точек штампа асимптотическое решение совпадает с разложенным в ряд точным решением Л.А. Галина. Учет первых двух приближений дает хорошую аппроксимацию точного решения и указывает на характер особенности вблизи угловой точки штампа ( $\eta_1 = l_1$ ). Как и в [3], эта особенность имеет вид:

$$\sigma = -B \left( 1 - \frac{\eta_1}{l_1} \right)^{\frac{1}{2} + \theta}.$$

**Выводы.** Для гладкого штампа особенность совпадает с точной. Полученное в исходной задаче решение (1), (2) может быть «подправлено» вблизи особых точек при помощи «сращивания» с указанным особым решением. Известно [1], что с уменьшением значения угла  $\gamma$  точка «сращивания» приближается к границе области контакта.

#### РЕЗЮМЕ

Розв'язано нову задачу про вдавлювання жорсткого штампу в ортотропну пластину з криволінійною анізотропією. Отримано розподіл напружень в пластині та під штампом. Досліджено характер особливості в околі кутових точок штампу. Встановлено, що вказаний розв'язок співпадає з розкладеним в ряд точним розв'язком Галіна.

*Ключові слова:* метод збурення, малий параметр, ортотропна пластина, криволінійна анізотропія, передача навантаження, контактне зусилля взаємодії, асимптотичний розв'язок.

#### SUMMARY

A new task is decided about pressing gesture who stamp in a orthotropi plate with a curvilinear anisotropy. Distributing of tensions is got in a plate and under. by a stamp. Character of features is investigational in the angular points of stamp. It is set that the indicated decision coincides with the exact decision decomposed by Galin.

*Keywords:* perturbation method, small parameter, orthotropic plate, curvilinear anisotropy, transmission of loading, contact effort of cooperation, asymptotic decision.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Маневич Л. И. Асимптотический метод в теории упругости ортотропного тела / Л. И. Маневич, А. В. Павленко, С. Г. Коблик. – К.: Вища школа, 1982. – 152 с.
2. Павленко А. В. Вдавливание жесткого штампа в ортотропную пластину с криволинейной анизотропией / А. В. Павленко, Т. С. Кагадий, О. В. Белова // Методи розв'язування прикладних задач механіки деформівного твердого тіла. – Дніпропетровськ, 2012. – Вип. 13. – С. 320-327.
3. Галин Л. А. Контактные задачи теории упругости и вязкоупругости / Л. А. Галин. – М.: Наука, 1980. – 303 с.
4. Лехницкий С. Г. Теория упругости анизотропного тела / С. Г. Лехницкий. – М.: Наука, 1977. – 463 с.

*Поступила в редакцию 26.06.2012 г.*

УДК 534.231

**ВЛИЯНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ НА РЕГИСТРАЦИЮ СЕЙСМОАКУСТИЧЕСКОГО ШУМА В НЕПРЕРЫВНО-СЛОИСТОМ ВОЛНОВОДЕ**

И.В. Калинюк\*, А.А. Ярошенко\*\*

\*КРП «Крымский экспертный совет по оценке сейсмической опасности и прогнозу землетрясений»

\*\*Севастопольский национальный технический университет, г. Севастополь

Статья посвящена исследованию аномальных профилей скорости звука в Черноморских акваториях, которые возникают вследствие выпадения атмосферных осадков при которых, происходит изменение фонового профиля скорости звука. Использован метод вычисления собственных значений и собственных функций, основанный на дискретизации спектральной задачи, методом конечных разностей. В качестве функции плотности для трёхслойного волновода, предложена непрерывная функция. Приведены примеры и сделаны выводы о влиянии атмосферных осадков на строение сейсмоакустического поля.

*Ключевые слова:* Поле давления, гидроакустический волновод, атмосферные осадки, акустическая эмиссия

**Введение.** Между морем и атмосферой существует постоянное взаимодействие, в процессе которого происходит обмен энергией, количеством движения и веществом. Осадки это наиболее изменчивая во времени и пространстве метеорологическая величина, которая оказывает воздействие на деятельный слой моря [1] и изменяет локально его гидрологическую структуру. Вертикальные аномалии [2] неоднородного волновода отображаются на профиле скорости звука в виде волноводов и антиволноводов, и как следствие влияют на распространение акустических волн [3]. Пространственные и временные вариации профиля скорости звука в Черном море после выпадения осадков приведены на рис. 1 и описаны в монографии [4]. Среди них интерес представляют только две стадии, на которых существенно изменяется поле акустического давления. Первая стадия наступает через 4 часа (рис. 1, кривая 4) после выпадения осадков. В результате заглупления прослойки холодной воды образуется приповерхностный волновод шириной 8-15 метров. В работах [4 – 6] показано, что наибольшее изменение звуковой энергии происходит именно в приповерхностном слое, где образуется приповерхностный подводный звуковой канал (ППЗК) и при этом происходит расширение зон конвергенции. На второй стадии (рис. 1, кривая 5) образуется антиволновод с максимальным положительным экстремумом, обусловленный термической составляющей профиля скорости звука. В перечисленных работах [4 – 7] основное внимание уделено структуре акустических полей, полученных по экспериментальным данным на физических моделях [4, 5] и рассчитанных [4, 6] для реальных волноводов. При этом результаты получены для глубин, на которых взаимодействие с дном несущественно, что позволяет не учитывать влияние дна. Расчет акустических полей давления является актуальным для задач обнаружения подводных объектов, обеспечения беспроводной связи [8], сейсмоакустического мониторинга для краткосрочного прогноза землетрясений [9, 10].

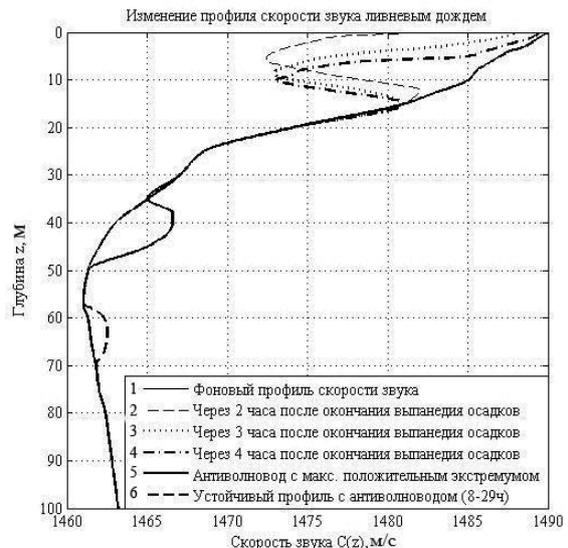


Рис. 1. Профили скорости звука

Из [9, 10] известно, что на стадии подготовки землетрясения возникает акустическая эмиссия в широком диапазоне частот от 0.1 до 10 кГц, которая предшествует землетрясению за час и более. Мониторинг акустической эмиссии позволит составить краткосрочный прогноз возможного землетрясения. При этом возникновение высокочастотных источников в волноводе может привести к регистрации ложных сигналов акустической эмиссии (АЭ), особенно в условиях локальной аномалии такой, как атмосферные осадки.

В данной статье моделируются акустические поля для шельфа Черного моря с различными профилями скорости звука и учетом влияния дна.

**Постановка и решение задачи.** В задачах акустики мелкого моря используются горизонтально-слоистые модели с переменным по глубине профилем скорости звука. На формирование акустического поля в мелководной части моря влияют физико-механические параметры дна. При многократном отражении звукового сигнала от слоя осадков усложняется структура звукового поля, происходит рассеива-

ние энергии дном [11]. Верхние слои дна в основном составляют неконсолидированные осадки, которые учитываются в модели в виде жидкого слоя с поглощением, при этом не принимаются во внимание сдвиговые волны [12]. Среди геоакустических моделей морского дна встречаются непрерывно – слоистые модели с переходным слоем, в которых наблюдается градиент скорости звука и плотности [13] (рис. 2). Такая модель с одним переходным слоем была рассмотрена в статье [14], в которой определен входной импеданс слоя. В качестве среды рассмотрим трехслойную модель мелкого моря в цилиндрической системе координат с плоскопараллельными границами (рис. 2). Вертикальная ось  $z$  направлена в сторону жидкого полупространства, а радиальная ось  $r$  – вдоль поверхности моря. Под первым неоднородным водным слоем глубины  $H_1$  расположен однородный слой жидких осадков глубиной  $H_2$ , который подстилает однородное жидкое полупространство  $H_3$ . Толщины промежуточных слоев равны  $L_1, L_2$  соответственно модели. Для каждого слоя заданы плотности –  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$ , скорости –  $c_1(z), c_2, c_3$  и тангенсы углов потерь –  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  (поглощение в каждом слое).

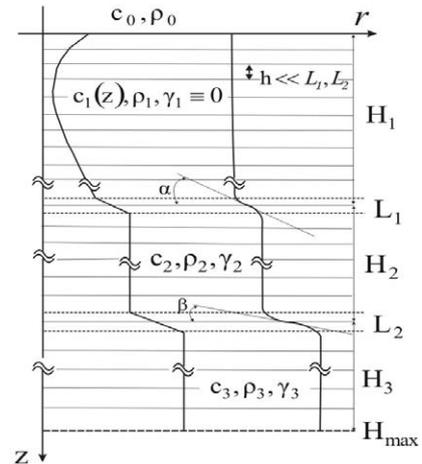


Рис. 2. Модель среды

Альтернативным вариантом дискретной среды с постоянными параметрами плотности в каждом слое будет непрерывная среда с профилем скорости звука  $c(z)$  и функцией плотности  $\rho(z)$  вида

$$\rho(z) = \frac{\rho_3 + \rho_1}{2} + \frac{1}{\pi} \left[ (\rho_2 - \rho_1) \arctg \left( \frac{\pi}{L_1} (H_1 - z) \right) + (\rho_3 - \rho_2) \arctg \left( \frac{\pi}{L_2} (H_1 + H_2 - z) \right) \right]. \quad (1)$$

Задача распространения звуковых волн в непрерывно-слоистых средах сводится к решению уравнения звукового поля в неоднородной среде (рис. 2), которое получается путём линеаризации уравнений гидродинамики [15]. В цилиндрической системе координат уравнение звукового поля  $p$  можно представить в виде:

$$\nabla \cdot \left( \frac{1}{\rho(z)} \nabla p \right) - \frac{1}{\rho(z) c^2(z)} p = -Q \frac{e^{-j\omega t} \delta(z - z_0) \delta(r)}{2\pi r}, \quad (2)$$

где  $z_0$  – глубина расположения точечного источника с циклической частотой  $\omega$  и амплитудой  $Q$ ,  $\delta(\cdot)$  – функция Дирака. В уравнении (2) произведем замену  $p = R(r) \cdot Z(z) \cdot e^{-j\omega t}$ .

После подстановки и разделения переменных получаем уравнение

$$\rho(z) \frac{d}{dz} \left[ \frac{1}{\rho(z)} \frac{dZ}{dz} \right] + [k^2(z) - \xi_n^2] Z = 0, \quad (3)$$

с краевыми условиями

$$Z(0) = 0, \quad Z(z)|_{z=H_{\max}} = 0, \quad H_{\max} \rightarrow \infty. \quad (4)$$

Волновое число в (3) имеет вид  $k(z) = \omega/c(z) - j\gamma(z)$ , где скорость звука  $c(z)$  и тангенсы углов потерь  $\gamma(z)$  в модели аппроксимируются линейным сплайном. Уравнение (3) с краевыми условиями (4) можно рассматривать, как спектральную задачу для многослойных поглощающих волноводов. Для нахождения собственных значений  $\xi_n$  спектральной задачи (3-4) используется экономичный высокоточный алгоритм [16], основанный на методе Нумерова и состоящий из трех этапов: 1) дискретизация задачи (3-4) методом конечных разностей; 2) решение сеточной спектральной задачи с помощью QL-алгоритма; 3) уточнение сеточных собственных значений и собственных функций путем применения экстраполяции по Ричардсону. Собственные функции  $Z(z)$  должны удовлетворять условию:

$$\int_0^{H_{\max}} \frac{Z_m(z) Z_n(z)}{\rho(z)} dz = \delta_{m,n}, \quad (5)$$

где  $\delta_{m,n}$  – символ Кронекера. Тогда функцию давления  $p$  можно разложить на сумму нормальных мод по ортонормированному базису собственных функций задачи (3), (4):

$$p(r, z) = e^{-j\omega t} \sum_{n=1}^{\infty} R_n(r) Z_n(z). \quad (6)$$

Если произвести подстановку (6) в (2), после несложных преобразований получим уравнение:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial R_n}{\partial r} \right) + \xi_n^2 R_n = - \frac{Q \delta(r) Z_n(z_0)}{2\pi r \rho(z_0)}. \quad (7)$$

Решение уравнения (7) записывается через функцию Ханкеля  $H_0^{(1)}$  следующим образом

$$4R_n(r) = jQ\rho^{-1}(z_0) Z_n(z_0) H_0^{(1)}(\xi_n r). \quad (8)$$

Тогда

$$p(r, z, t) = \frac{jQ}{4\rho(z_0)} \sum_{n=1}^{\infty} Z_n(z_0) Z_n(z) H_0^{(1)}(\xi_n r) \quad (9)$$

**Результаты.** На рис. 1 (кривые 1, 4, 5) показаны профили скорости звука, для которых рассчитаны акустические поля, характерные для Черного моря в летний период. Профиль (1) – фоновый, (4) – аномальный, с приповерхностным узким волноводом, образованный синоптическими условиями и (5) – аномальный, с антиволноводом. Физико-механические параметры модели взяты из [17]. Глубина первого слоя 100м, слоя верхних осадков 50 м и поглощающего полупространства 100-150 м. В первом слое взят фоновый профиль скорости звука с нулевым поглощением и плотностью равной 1 г/см<sup>3</sup>. Во втором слое скорость звука изменяется в пределах от 1450 м/с до 1530 м/с. с тангенсом угла потерь  $\gamma_2 = 0,005$  и плотностью 1,6 г/см<sup>3</sup>. В третьем слое скорость звука взята постоянной равной 1600 м/с с коэффициентом поглощения равным  $\gamma_3 = 0,02$  и плотностью равной 2 г/см<sup>3</sup>. Моделирование акустических полей проведено с использованием формулы (9), для которой найдены волновые числа методом конечных разностей. На рис.3 приведено сравнение зависимостей для трех первых мод циклической частоты от значений горизонтальных волновых чисел, построенных для профилей скорости звука рис. 1 (кривые 1, 4). Видно, что зависимости для мод фонового профиля ниже аналогичных зависимостей для профиля с ППЗК.

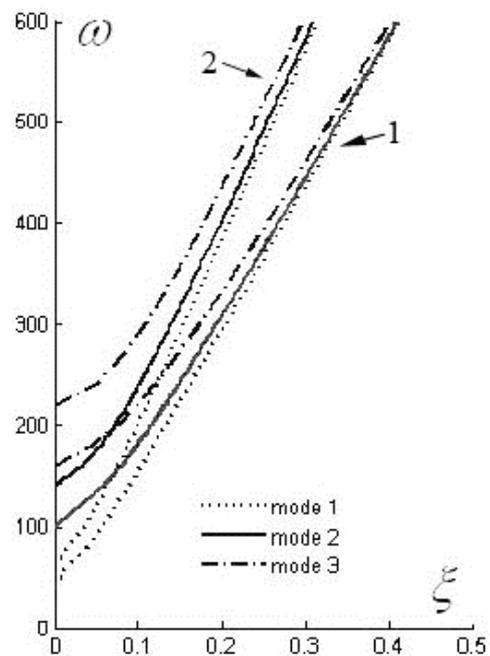


Рис.3. Зависимость циклической частоты от горизонтальных волновых чисел. 1 – для фонового профиля и 2 – для профиля с ППЗК

На рис. 4, 5 приведены зависимости мнимой части горизонтальных волновых чисел первых девяти мод от скорости звука в эффективном слое для  $f=150$  Гц и  $f=300$  Гц соответственно. Мнимая часть первой моды имеет наименьшее значение. С увеличением номера мод до 9-той, увеличивается и значение мнимой ее части. Из рисунков видно, что при увеличении частоты и скорости звука во втором слое уменьшаются модальные коэффициенты потерь мод с малыми номерами. Сравнительно большой вклад в формирова-

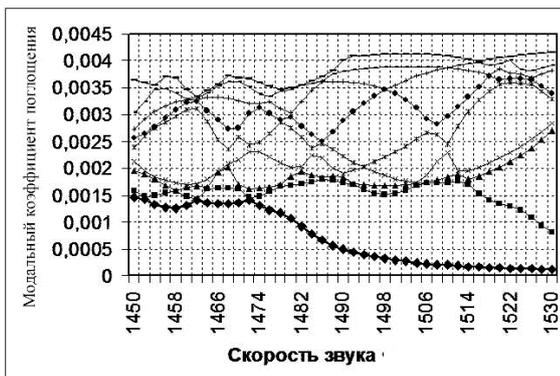


Рис. 4

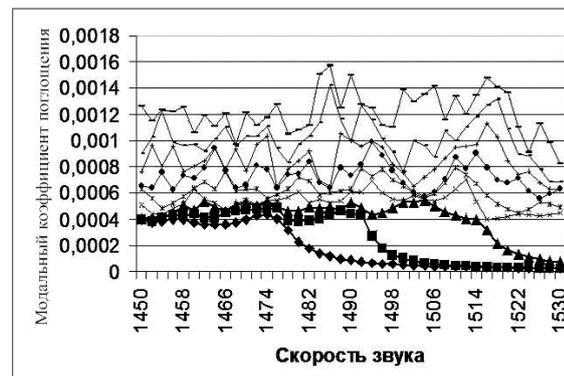


Рис. 5

ние структуры акустического поля в мелком море вносит дно. Для описанной модели Черного моря основными характеристиками дна, являются плотность среды, скорость звука и коэффициент поглощения. Нормальные волны с модальными коэффициентами поглощения близкими к нулю, участвуют в формировании звуковой структуры поля давления на сравнительно больших расстояниях от источника. Наибольший вклад в поле вносит первая мода, которая в зависимости от параметров дна определяет дальность распространения акустических волн. Основной спад мнимой части собственного значения первой моды в диапазоне частот от 150 – 300 Гц попадает на интервал 1474 – 1490 м/с.

На рис. 6, 7 показаны горизонтальные разрезы поля спада акустического давления, рассчитанные для частоты  $f = 150$  Гц по профилю рис. 1, кривая 1. Графики 1 и 4 на рис.6, построены для скоростей звука в осадочном слое соответственно равными 1490 м/с и 1480 м/с которые показывают, что для постоянной частоты при увеличении скорости звука в осадочном слое интерференционная картина ослабевает. Графики 2 и 3 на рис. 6 иллюстрируют промежуточные изменения поля акустического давления в диапазоне скоростей от 1480 м/с до 1490 м/с. На относительно малых частотах акустическое поле, рассчитанное для профилей 1 и 4 (рис.1) без учета дна совпадают во всех случаях.

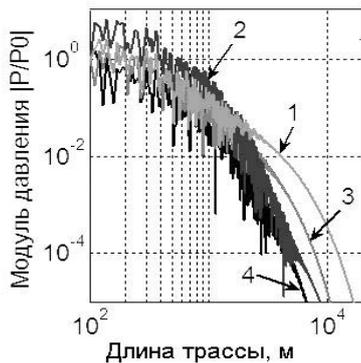


Рис. 6. Поле давления  $f=150$  Гц

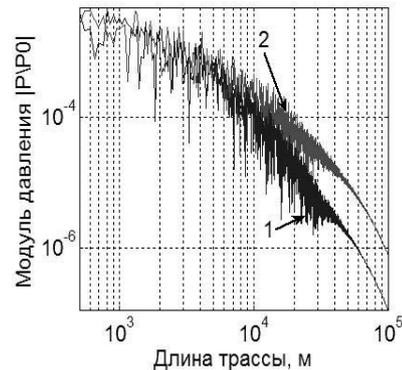


Рис. 7. Поле давления  $f=300$  Гц

На рис. 7 показаны графики 1 и 2- акустические поля, рассчитанные соответственно для графиков рис. 1. профилей 1 и 4 на частоте 300 Гц и количеством мод равным 72. Это повышение является следствием увеличения горизонтальных волновых чисел (рис. 3).

После выпадения осадков профиль скорости звука в процессе изменения проходит две основные фазы, которые рассматриваются отдельно.

**Приповерхностный волновод.** В отличие от наземных сейсмических станций, при сейсмоакустическом мониторинге в море необходимо учитывать влияние атмосферных осадков на деятельный слой моря. Изменения скорости звука представленные на рис.1(1,2,3) можно рассматривать, как приповерхностный звуковой канал (ППЗК). Для источника, расположенного на глубине порядка 10м-15м с частотой около 100Гц и более неоднородность верхнего слоя концентрирует акустическую энергию вблизи оси ППЗК на расстоянии более 10км. При расположении источника на оси основного ПЗК волноводное распределение звука становится ярко выраженным на расстоянии около 10км. По профилю скорости звука сформировавшемуся через 4 часа после окончания ливневого дождя, рассчитан модуль акустического давления, представленный на рис. 8.

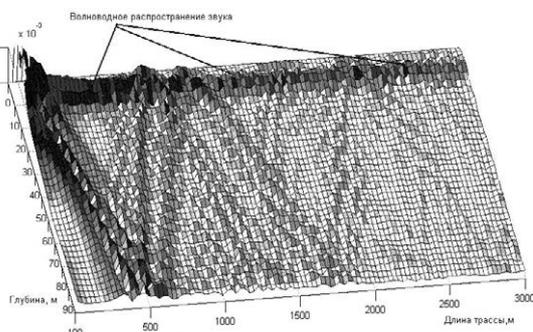


Рис. 8. Волновод с источником на оси канала

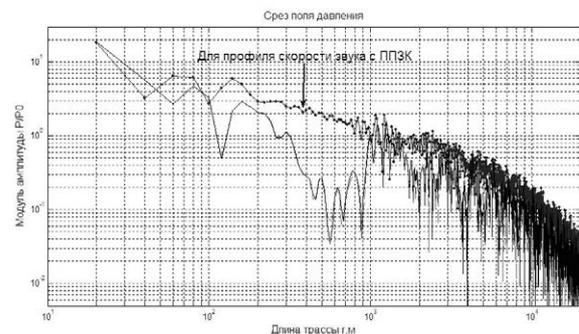


Рис. 9. Горизонтальный разрез

Канализации акустических волн способствует высокий градиент изменения скорости звука и циклическая частота. Но в реальных условиях ППЗК может вести себя не стабильно, так как выбранная математическая модель не предусматривает флуктуации моря и поверхностного Черноморского течения. По мере заглубления холодной прослойки воды, происходит заглубление ППЗК. При этом изменяется ми-

нимальное значение скорости звука и градиент. При расположении источника на оси основного Черноморского ПЗК для данного профиля на глубине 57 м моды, которые не были захвачены ПЗК, также не могут быть захваченными ППЗК из-за сравнительно малой неоднородности и большого градиента скорости звука. На рис. 9 приведен горизонтальный разрез акустического поля для источника и приемника, расположенного на оси ППЗК. Из рисунка видно, что волноводное распространение сигнала значительно превышает значения, полученные для фонового профиля скорости звука и профиля с антиволноводом.

**Глубинный антиволновод.** Более стабильная акустическая структура образуется на второй стадии при образовании антиканала на глубине 38 м. При переформировании волновода в антиволновод (рис. 1, кривая 5), возможен ещё один случай волноводного распространения звука, кроме основного ПЗК. На расстоянии 10 км от поверхностного источника с частотой 500 Гц и более акустическое поле равномерно распределяется в области ниже оси ПЗК, а с увеличением расстояния канализируется в ПЗК. При расположении источника непосредственно над антиканалом, на глубине около 38 м, начинают фокусироваться лучи и на расстоянии 50 км формируется каналное распределение звука (рис. 9). При расположении источника на оси основного ПЗК, отдельные моды могут распространяться над антиволноводом. Такое распространение возможно из-за нулевого градиента скорости звука на верхней границе антиволновода (рис. 10). При расположении источника примерно на 80 м на частоте 500 Гц для антиканала уже на расстоянии 10 км формируются зоны максимума амплитуд в ПЗК и возле поверхности.

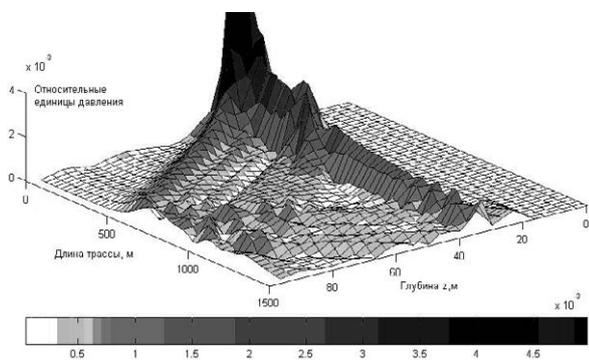


Рис. 10. Антиволновод с источником на оси канала

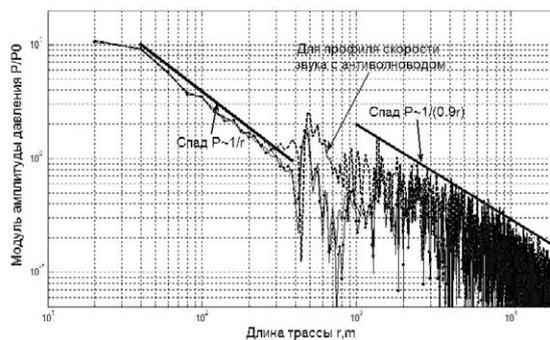


Рис. 11. Горизонтальный разрез

На рис. 11 приведен горизонтальный разрез акустического поля для источника и приемника, расположенных на оси антиканала. Из рисунка видно, что так же возможно волноводное распространение сигнала и спад акустического поля происходит по сферическому закону. Сформированный антиволновод в течение суток опускается ниже оси ПЗК, застывает на месте и рассеивается. На рис. 1 этот случай соответствует устойчивому профилю с антиволноводом. Данный случай не оказывает влияние на формирование акустического поля, так как перепад скорости звука не велик, а толщина неоднородности составляет около 2,5 м.

**Заключение.** В формирование акустического поля основной вклад вносит первая мода с наименьшим модальным коэффициентом поглощения. В зависимости от частоты и скорости в донном осадочном слое у нормальных волн уменьшаются модальные коэффициенты поглощения в связи с изменением угла полного внутреннего отражения. Для профиля скорости звука с узким волноводом волновые числа значительно отличаются от волновых чисел для фонового профиля на частотах выше 100 Гц, что приводит к амплитудному увеличению акустического поля. В периоды сезонной изменчивости или атмосферных воздействий образуется приповерхностный антиволновод. Распространение звука в антиволноводах рассматривалось в работах [4, 7]. В случае источника, расположенного ниже оси антиволновода большая часть лучей отражается от поверхности. Экспериментально показано, что на уровне максимума и ниже образуется область геометрической тени, которая переходит в пространство со сферическим законом ослабления звука. Выше максимума скорости звука образуется приповерхностный канал, в котором изменение интенсивности звука при удалении от излучателя следует цилиндрическому закону. Так же ПЗК образуются в случае наличия узкого волновода (ППЗК) или антиволновода. В отличие от ППЗК антиволновод более стабильный и менее подвержен волнениям моря. Кроме этого возможен случай, когда антиволновод захватывает и лучи, которые распространяются в основном ПЗК под достаточно большими углами. Для узкого волновода и антиволновода ослабление звука также происходит по цилиндрическому закону.

Также можно отметить, что высокочастотные сигналы от источников, расположенных вблизи оси ПЗК, узких волноводов и антиволноводов – канализируются. В зависимости от расположения гидрофонов возможно повышение уровня акустических шумов, обусловленных атмосферными воздействиями, морскими шумами, различной природы, в том числе и воздушными источниками. Подобные кратковременные воздействия могут быть интерпретированы как сигналы АЭ. Продолжением исследования аномальных профилей скорости звука, а также моделирование акустических полей, может быть рассмотрение течений в Черном море, вызванных различными физико-механическими процессами.

**РЕЗЮМЕ**

Стаття присвячена дослідженню аномальних профілів швидкості звуку в Чорноморських акваторіях, які виникають внаслідок випадання атмосферних опадів при яких, відбувається зміна фонового профілю швидкості звуку. Використано метод обчислення власних значень і власних функцій, заснований на дискретизації спектральної задачі, методом кінцевих різниць. В якості функції щільності для тришарового хвилеводу, запропонована безперервна функція. Наведені приклади та зроблені висновки про вплив атмосферних опадів на будову сейсмоакустичного поля.

*Ключові слова:* поле тиску, гідроакустичний хвилевід, атмосферні опади, акустична емісія.

**SUMMARY**

The article is devoted to the study of anomalous sound velocity profiles in the Black Sea waters, which are caused by rainfall during which changes the background sound speed profile. The method of computing the eigenvalues and eigenfunctions, based on a sampling of the spectral problem, the finite difference method. As the density function for the three-layer waveguide is proposed continuous function. Examples and conclusions on the effect of precipitation on the structure of seismo-acoustic field.

*Keywords:* field pressure, hydroacoustic waveguide, precipitation, acoustic emission.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Чернявская С. А. Основы физической модели акустической структуры Черного моря / С. А. Чернявская // 36. наук. пр. СГУЯЕтаП. – 2010. – Вып. 3 (35). – С. 277-279.
2. Шумейко И. П. Характеристика аномалий и неоднородностей скорости звука Черного моря. / И. П. Шумейко // 36. наук. пр. СГУЯЕтаП. – 2010. – Вып. 3 (35). – С. 280-283.
3. О влиянии профиля скорости звука и течений на распространение акустических волн в море / А. А. Ярошенко, О. Р. Ластовенко, В. А. Лисютин, И. В. Калинюк // Вісник СумДУ. Сер. Фізика, математика, механіка. – 2007. – № 1. – С. 178-186.
4. Дивизинюк М. М. Изменение структуры скорости звука верхнего слоя Черного моря атмосферными осадками. Книга четвёртая / М. М. Дивизинюк–Севастополь: СНИГ.– Серия: Акустика Черного моря. – 1997. – 73 с.
5. Горская И. В. Экспериментальное исследование звукового поля в неоднородном приповерхностном канале / И. В. Горская // Акустический журнал. – 1973. – Т. 19, № 6. – С. 819-823.
6. Буслаев В. С. Влияние вида профиля скорости вблизи поверхности на структуру акустического поля в глубоком море. / В. С. Буслаев, М. В. Перель // Акустический журнал. – 1986. – Т. 32. – № 3. – С. 296-301.
7. Бархатов А. Н. Экспериментальные исследования поля в одном из случаев антиканального распределения звука / А. Н. Бархатов, С. П. Мясников // Акустический журнал. – 1961. – Т. 7, № 1. – С. 18-20.
8. Гулин Э. П. Резонансный прием гидроакустических сигналов по результатам экспериментов в Черном море / Э. П. Гулин // Акуст. журн. – 2010. – Т. 56, № 6. – С. 781-794.
9. Выделение гидроакустических сигналов, индуцированных подводными землетрясениями в Тихом океане / Б. В. Левин, В. Е. Морозов, Е. В. Сасорова и др. // Отчет ИО РАН за 1999-2002г.г. по теме 4.4.2. – С. 47-56.
10. Ларионов И. А. Отклик геоакустической эмиссии на процесс подготовки землетрясений в разных пунктах наблюдений / И. А. Ларионов, А. О. Щербина, М. А. Мищенко // Вестник КРАУНЦ. Серия Науки о Земле. – 2005. – № 2-6. – С. 108–115.
11. Агеева Н. С. Влияние толщины слоя грунта на частотные характеристики мод в мелком море./ Н. С. Агеева, В. Д. Крупин // Акустический журнал. – 1983. – Т. 29, № 6.– С.721-727.
12. Агеева Н. С. Частотные характеристики нормальных волн в мелком море со слоистым поглощающим дном / Н. С. Агеева, В. Д. Крупин // Акустический журнал.– 1981.– Т. 27. – № 5. – С. 669-677.
13. Гамильтон Э. Л. Геоакустические модели морского дна / Э. Л. Гамильтон // Акустика морских осадков / Под ред. Л. Хэмптона. – М.: Мир, 1977. – С.176-211.
14. Воловов В. И. Отражение звука от дна с градиентами скорости звука и плотности / В. И. Воловов, А. Н. Иванкин // Акустический журнал. – 1980. – Т. 26, № 2. – С.194-199.
15. Бреховских Л. М. Волны в слоистых средах / Л. М. Бреховских. – М.: Наука, 1973. – 344 с.
16. Алексеев Г. В. Быстрый алгоритм вычисления собственных значений для многослойного поглощающего волновода / Г. В. Алексеев, Е. Г. Комаров // Акустический журнал. – 1990. – Т.36, № 10. – С. 965-971.
17. Замаренова Л. Н. Акустическая модель квазистационарных трасс. Часть 1 Концепция исследований / Л. Н. Замаренова, М. И. Скипа // Гідроакустичний журнал. – 2009. – № 6. – С. 10-23.

*Поступила в редакцию 07.05.2012 г.*

УДК 531.36, 532.595

**ОБ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОМЕРНОГО ВРАЩЕНИЯ ВОЛЧКА ЛАГРАНЖА С КООКСИАЛЬНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТЬЮ, ЗАПОЛНЕННОЙ ДВУХСЛОЙНОЙ ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТЬЮ**

Ю.Н. Кононов, Н.В. Антоньева

Рассмотрена задача об устойчивости равномерного вращения волчка Лагранжа с коаксиальной цилиндрической полостью, полностью заполненной двухслойной идеальной жидкостью разной плотности. В предположении, что внутренняя поверхность раздела двухслойной жидкости при достаточно большой величине угловой скорости вращения близка к цилиндрической, выведено частотное уравнение. Получены и исследованы необходимые условия устойчивости равномерного вращения для массивного твердого тела и малого количества жидкости.

*Ключевые слова:* вращающееся твердое тело, коаксиальная цилиндрическая полость, двухслойная идеальная жидкость.

**Введение.** Под действием центробежных и гравитационных сил во вращающейся однородной жидкости может произойти стратификация, то есть разделение жидкости на слои различной плотности. Это приводит к появлению внутренней поверхности раздела и к увеличению степеней свободы системы, а также к изменению параметров механической системы (моментов инерции, центра масс). В итоге вращение твердого тела с однородной жидкостью может быть устойчивым, а после стратификации стать неустойчивым [1, 2].

В статье [3] исследована задача об аустойчивости равномерного вращения волчка Лагранжа с цилиндрической полостью, частично заполненной идеальной жидкостью, в предположении, что при большой угловой скорости свободная поверхность вращения близка к цилиндрической. Получено характеристическое уравнение, выписаны необходимые условия для массивного твердого тела и малого количества жидкости. В работе [4] обобщена рассматриваемая в [3] задача на случай струнного подвеса. В [5] рассмотрена задача [3] на случай двухслойной идеальной жидкости, а в [6] обобщена [5] на случай частичного заполнения цилиндрической полости двухслойной идеальной жидкостью.

В данной работе проведены исследования необходимых условий устойчивости равномерного вращения волчка Лагранжа с коаксиальной цилиндрической полостью, полностью заполненной двухслойной идеальной жидкостью. Проведены численные исследования необходимых условий устойчивости для массивного твердого тела и малого количества жидкости.

**Постановка задачи.** Рассмотрим тяжелый осесимметричный волчок с коаксиальной цилиндрической полостью высотой  $2c$  и диаметром основания  $2a$ , полностью заполненной двумя идеальными не смешивающимися жидкостями плотности  $\rho_1$  и  $\rho_2$  ( $\rho_1 \leq \rho_2$ )

В невозмущенном движении волчок и жидкость совершают вращение вокруг вертикали как одно твердое тело с угловой скоростью  $\Omega$ . Исследуем устойчивость равномерного вращения твердого тела.

Линеаризованные уравнения возмущенного движения твердого тела имеют вид [3, 4].

$$\begin{aligned} A\ddot{\alpha} + C\Omega\dot{\beta} &= -mgd + M_X \cos \phi - M_Y \sin \phi, \\ A\ddot{\beta} + C\Omega\dot{\alpha} &= -mgd + M_X \sin \phi - M_Y \cos \phi. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь  $A, C$  – главные моменты инерции твердого тела относительно неподвижной точки  $O$ ;  $m$  – масса твердого тела;  $\alpha, \beta, \phi$  – углы Эйлера - Крылова;  $d$  – расстояние от неподвижной точки до центра масс твердого тела;  $OXYZ$  – система координат, связанная с твердым телом;  $OZ$  – ось симметрии твердого тела и полости;  $M_X, M_Y$  – проекции на оси  $OXYZ$  момента, действующего на твердое тело со стороны жидкости.

Линеаризованные уравнения движения и граничные условия для жидкостей будем записывать в системе координат  $Oxyz$  в которой ось  $Oz$  направлена вертикально вверх, а оси  $Ox$  и  $Oy$  вращаются вокруг оси  $Oz$  с угловой скоростью  $\Omega$  [3, 4]

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_i}{\partial t} - 2\Omega v_i &= -\frac{\partial P_i}{\partial x}, \quad \frac{\partial v_i}{\partial t} + 2\Omega u_i = -\frac{\partial P_i}{\partial y}, \quad \frac{\partial w_i}{\partial t} = -\frac{\partial p_i}{\partial z}, \quad \frac{\partial u_i}{\partial x} + \frac{\partial v_i}{\partial y} + \frac{\partial w_i}{\partial z} = 0, \\ w_i &= -(\dot{l}x + \dot{m}y) \text{ при } z = c \pm h, \quad u_i x + v_i y = z(\dot{l}x + \dot{m}y) \text{ при } x^2 + y^2 = a^2 \quad i = 1, 2, \\ \rho_1 \left[ \frac{\partial P_1}{\partial t} + \Omega^2 (u_1 x + v_1 y) \right] &= \rho_2 \left[ \frac{\partial P_2}{\partial t} + \Omega^2 (u_2 x + v_2 y) \right] \text{ при } x^2 + y^2 = b^2, \end{aligned} \tag{2}$$

$$\bar{v}_1 \cdot \bar{n} = \bar{v}_2 \cdot \bar{n} \text{ при } x^2 + y^2 = b^2,$$

где  $l, m, n$  – направляющие косинусы оси симметрии полости и твердого тела по отношению к осям  $Oxyz$ ;  $\bar{v}_i = (u_i, v_i, w_i)$ ;  $h$  – расстояние от неподвижной точки до центра масс жидкости;  $\bar{n}$  – нормаль к внутренней поверхности раздела жидкостей;  $P_i = \rho_i[p_i + (x^2 + y^2) \Omega^2 / 2]$ ;  $p_i$  – давление в  $i$ -ой жидкости.

**Построение решения задачи.** Для изучения устойчивости невозмущенного движения волчка Лагранжа предполагаем, что все функции времени можно представить в виде  $u(x, y, z, t) = u_s(x, y, z, s)e^{st}$ .

После перехода к новым функциям  $Q_{is} = P_{is} - s^2(l_s x + m_s y)z$  и цилиндрическим координатам  $z, r, \theta$  получаем краевую задачу для определения  $Q_{is}$ ;

$$\frac{\partial^2 Q_{is}}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 Q_{is}}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial Q_{is}}{\partial r} = \alpha^2 \frac{\partial Q_{is}}{\partial z^2}, \quad \left. \frac{\partial Q_{is}}{\partial r} \right|_{z=h \pm c} = 0, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} sa \frac{\partial Q_{2s}}{\partial r} + 2\Omega \frac{Q_{2s}}{\partial \theta} &= 2asz \left[ \Omega^2 s(l_s \sin \theta - m_s \cos \theta) - (s^2 + 2\Omega^2)(l_s \cos \theta + m_s \sin \theta) \right], \quad r = a, \\ s(\rho_1 Q_{1s} - \rho_2 Q_{2s}) + \Omega^2 b [(\rho_1 u_{1s} - \rho_2 u_{2s}) \cos \theta + (\rho_1 v_{1s} - \rho_2 v_{2s}) \sin \theta] &= \\ = \Delta \rho s^3 z b (l_s \cos \theta + m_s \sin \theta), \quad u_{1s} \cos \theta + v_{1s} \sin \theta = u_{2s} \cos \theta + v_{2s} \sin \theta, \quad r = b, \end{aligned} \quad (4)$$

$$sR_0 \frac{\partial Q_{1s}}{\partial r} + 2\Omega \frac{Q_{1s}}{\partial \theta} = 2R_0 z s \left[ \Omega^2 s(l_s \sin \theta - m_s \cos \theta) - (s^2 + 2\Omega^2)(l_s \cos \theta + m_s \sin \theta) \right], \quad r = R_0.$$

Здесь  $\alpha^2 = -(s^2 + 4\Omega^2) / s^2$ ,  $\Delta \rho = \rho_2 - \rho_1$ .

Разложим функции  $Q_{is}$  и  $z$  в ряд Фурье по косинусам на отрезке  $c - h \leq z \leq c + h$

$$Q_{is} = \sum_{k=0}^{\infty} C_k [A_{ik}(r) \cos \theta + B_{ik}(r) \sin \theta] \times \cos k(z - h + c), \quad (5)$$

$$z = h - \frac{8c}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^2} \cos k(z - c + h) = \sum_k C_k \cos k(z - c + h), \quad (6)$$

Здесь

$$\begin{aligned} C_0 &= h, \quad C_k = -2 / (ck^2), \quad k \neq 0, \quad k = \pi(2j+1) / (2c), \quad (j = 0, 1, 2, \dots); \\ A_{ik} + iB_{ik} &= (l_s + im_s) b_{1i}(\alpha kz), \quad b_{1i}(\alpha kz) = X_{ik} J_1(\alpha kz) + Z_{ik} Y_1(\alpha kz), \\ b_{0i}(\alpha kz) &= X_{ik} J_0(\alpha kz) + Z_{ik} Y_0(\alpha kz), \quad A_{i0} + iB_{i0} = (l_s + im_s)(X_{i0} r + Z_{i0} / r), \end{aligned}$$

$J_1(\alpha kz)$ ,  $Y_1(\alpha kz)$  – функции Бесселя.

В виду удобства записи следует отличать нижний индекс суммирования от мнимой единицы. Имеются иные решения уравнения (3), но ни одно из них не может создать момента, действующего со стороны жидкости на оболочку волчка [3, 4]. Подставляя (5) и (6) в граничные условия (4), получим

$$\begin{aligned} \left( sR_0 \frac{d}{dr} - 2i\Omega \right) (A_{1k} + iB_{1k}) &= -2as(s + i\Omega)(s - 2i\Omega)(l_s + im_s), \quad r = R_0, \\ \left( sa \frac{d}{dr} - 2i\Omega \right) (A_{2k} + iB_{2k}) &= -2as(s + i\Omega)(s - 2i\Omega)(l_s + im_s), \quad r = a, \\ \left[ \Omega^2 \left( sb \frac{d}{dr} - 2i\Omega \right) - s(s^2 + 4\Omega^2) \right] \times [\rho_2 (A_{2k} + iB_{2k}) - \rho_1 (A_{1k} + iB_{1k})] &= \\ = \Delta \rho s^2 b (s - 2i\Omega)^2 (l_s + im_s), \quad r = b, \\ \left( sb \frac{d}{dr} - 2i\Omega \right) (A_{1k} + iB_{1k}) &= \left( sb \frac{d}{dr} - 2i\Omega \right) (A_{2k} + iB_{2k}), \quad r = b. \end{aligned} \quad (7)$$

В начале рассмотрим случай  $k=0$ . Пусть

$$(A_{10} + iB_{10}) = (l_s + im_s)(X_{10} r + Z_{10} / r), \quad (A_{20} + iB_{20}) = (l_s + im_s)(X_{20} r + Z_{20} / r). \quad (8)$$

Из граничных условий (7) получим систему уравнений для определения неизвестных  $X_{10}$ ,  $X_{20}$  и  $Z_{10}$ ,  $Z_{20}$

$$\begin{aligned}
 (s - 2i\Omega) X_{10} - (s + 2i\Omega) Z_{10} / R_0^2 &= -2s (s + i\Omega) (s - 2i\Omega), \\
 (s - 2i\Omega) X_{20} - (s + 2i\Omega) Z_{20} / a^2 &= -2s (s + i\Omega) (s - 2i\Omega), \\
 (s - 2i\Omega) (s + i\Omega) (\rho_1 X_{10} - \rho_2 X_{20}) - \rho_2 (s + 2i\Omega) (s^2 - 2i\Omega s + \Omega^2) Z_{20} / b^2 + \\
 + Z_{10} \rho_1 (s + 2i\Omega) (s^2 - 2i\Omega s + \Omega^2) / b^2 &= \Delta \rho s^2 (s - 2i\Omega) (s + i\Omega)^2, \\
 (s - 2i\Omega) X_{10} - (s - 2i\Omega) X_{20} + (s + 2i\Omega) Z_{20} / b^2 - (s + 2i\Omega) Z_{10} / b^2 &= 0.
 \end{aligned} \tag{9}$$

Решение системы (9) при  $R_0 \neq 0$  имеет вид

$$\begin{aligned}
 X_{10} &= \frac{ss_1 \left( -2(\rho_1(a^2 - b^2)(s_1^2 b^2 + \tilde{s} R_0^2) + \rho_2(R_0^2 + b^2)(s_1^2 b^2 + \tilde{s} a^2)) + (s + 2i\Omega)(b^2 - a^2) \Delta \rho s_1 b^2 \right)}{\Delta_0}, \\
 X_{20} &= \frac{-ss_1 \left( 2(\rho_1(a^2 - b^2)(s_1^2 b^2 + \tilde{s} R_0^2) + \rho_2(R_0^2 + b^2)(s_1^2 b^2 + \tilde{s} a^2)) + (s + 2i\Omega)(R_0^2 + b^2) \Delta \rho s_1 b^2 \right)}{\Delta_0}, \\
 Z_{20} &= \frac{\Delta \rho ss_1^2 (s - 2i\Omega) (R_0^2 + b^2) a^2 b^2}{\Delta_0}, \quad Z_{10} = \frac{R_0^2 (b^2 - a^2) \Delta \rho s s_1^2 (s - 2i\Omega) b^2}{\Delta_0},
 \end{aligned} \tag{10}$$

где  $\Delta_0 = \rho_1(a^2 - b^2)(s_1^2 b^2 + \tilde{s} R_0^2) + \rho_2(R_0^2 + b^2)(s_1^2 b^2 + \tilde{s} a^2)$ ,  $s_1 = s + i\Omega$ ,  $\tilde{s} = s^2 - 2is\Omega + \Omega^2$ .

Если  $R_0 = 0$ , тогда из (10) следует

$$\begin{aligned}
 X_{10} &= \frac{-s^2 s_1}{\Delta_0} \left\{ s_1 (a^2 - b^2) \rho_1 + \left[ (3s - i\omega_0) a^2 + s_1 b^2 \right] \rho_2 \right\}, \\
 X_{20} &= \frac{-ss_1}{\Delta_0} \left\{ s_1 (2s_1 a^2 - sb^2) \rho_1 + \left[ 2\tilde{s} a^2 + ss_1 b^2 \right] \rho_2 \right\}, \\
 Z_{10} = 0, Z_{20} &= \frac{ss_1^2}{\Delta_0} (s - 2i\Omega_0) a^2 b^2 b_1^2 \Delta \rho, \quad \Delta_0 = s_1^2 (a^2 - b^2) \rho_1 + (\tilde{s} a^2 + s_1^2 b^2) \rho_2.
 \end{aligned} \tag{11}$$

Далее рассмотрим общий случай, когда  $k \neq 0$ . Тогда из выражений (5) следует

$$\begin{aligned}
 A_{ik} + iB_{ik} &= (I_s + im_s) b_{1i}, (\alpha kr), \quad b_{1i}(\alpha kr) = X_{ik} J_1(\alpha kr) + Z_{ik} Y_1(\alpha kr), \\
 b_{0i}(\alpha kr) &= X_{ik} J_0(\alpha kr) + Z_{ik} Y_0(\alpha kr).
 \end{aligned} \tag{12}$$

Из условий (7) с учетом (12) получим систему уравнений относительно неизвестных  $X_{1k}, X_{2k}, Z_{2k}, Z_{1k}$ .

$$\begin{aligned}
 J_a X_{2k} + Y_a Z_{2k} &= \tilde{b}_1, \quad \tilde{J}_b X_{1k} + \tilde{Y}_b Z_{1k} + J_{1b} X_{2k} + Y_{1b} Z_{2k} = \tilde{b}_2, \\
 J_b X_{1k} + Y_b Z_{1k} - J_b X_{2k} - Y_b Z_{2k} &= 0, \quad \tilde{J}(R_0) X_{1k} + \tilde{Y}(R_0) Z_{1k} = \tilde{b}_4.
 \end{aligned} \tag{13}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 J_a &= \alpha s k a J_0(\alpha k a) - (s + 2i\Omega) J_1(\alpha k a), \quad J_b = \alpha s k b J_0(\alpha k b) - (s + 2i\Omega) J_1(\alpha k b), \\
 Y_a &= \alpha s k a Y_0(\alpha k a) - (s + 2i\Omega) Y_1(\alpha k a), \quad Y_b = \alpha s k b Y_0(\alpha k b) - (s + 2i\Omega) Y_1(\alpha k b), \\
 J_{1b} &= -\rho_2 s^* J_1(\alpha k b), \quad Y_{1b} = -\rho_2 s^* Y_1(\alpha k b), \quad \tilde{J}_b = \Delta \rho \Omega^2 J_b + s^* \rho_1 J_1(\alpha k b), \\
 \tilde{Y}_b &= \Delta \rho \Omega^2 Y_b + s^* \rho_1 Y_1(\alpha k b), \quad \tilde{J}_{R_0} = \Delta \rho \Omega^2 J_{R_0} + s^* \rho_1 J_1(\alpha k R_0), \quad \tilde{Y}_{R_0} = \Delta \rho \Omega^2 Y_{R_0} + s^* \rho_1 Y_1(\alpha k R_0), \\
 s^* &= s(s^2 + 4\Omega^2), \quad \tilde{b}_1 = -2as(s + i\Omega)(s - 2i\Omega), \quad \tilde{b}_2 = \Delta \rho s^2 b(s + i\Omega)^2 (s - 2i\Omega), \\
 \tilde{b}_4 &= R_0 s^2 (s - 2i\Omega)(s + i\Omega)^2.
 \end{aligned}$$

Решение системы (13) имеет вид

$$\begin{aligned}
 X_{1k} &= \left( \tilde{Y}_{R_0} (-Y_a J_b \tilde{b}_2 + \tilde{b}_1 J_b Y_{1b} - Y_b J_{1b} \tilde{b}_1 + Y_b J_a \tilde{b}_2) - \tilde{b}_4 Y_b (J_a Y_{1b} + J_{1b} Y_a - \tilde{Y}_b J_a) + Y_a \tilde{Y}_b J_b \tilde{b}_4 \right) / \Delta, \\
 X_{2k} &= \left( \tilde{b}_4 (Y_a \tilde{Y}_b J_b - Y_b \tilde{J}_b Y_a) + \tilde{b}_2 Y_a (Y_b \tilde{J}_{R_0} - J_b \tilde{Y}_{R_0}) - \tilde{J}_{R_0} \tilde{b}_1 (Y_{1b} Y_b + \tilde{Y}_b Y_b) + \tilde{b}_1 \tilde{Y}_{R_0} (Y_{1b} J_b + Y_b \tilde{J}_b) \right) / \Delta, \\
 Z_{1k} &= -\left( \tilde{b}_4 (Y_a \tilde{J}_b J_b + J_b J_{1b} Y_a - J_b J_a Y_{1b} - Y_b \tilde{J}_b J_a) + \tilde{J}_{R_0} (-J_b Y_a \tilde{b}_2 + J_b Y_{1b} \tilde{b}_1 - J_{1b} Y_b \tilde{b}_1 + Y_b J_a \tilde{b}_2) \right) / \Delta,
 \end{aligned}$$

$$Z_{2k} = -\left(\tilde{J}_{R_0} \tilde{b}_1(-Y_b J_{1b} - \tilde{Y}_b J_b) + \tilde{b}_4 J_a(\tilde{Y}_b J_b - \tilde{J}_b Y_b) + \tilde{Y}_{R_0} \tilde{b}_1(\tilde{J}_b J_b + J_b J_{1b}) + \tilde{b}_2 J_a(Y_b \tilde{J}_{R_0} + \tilde{Y}_{R_0} J_b)\right) / \Delta, \quad (14)$$

где  $\Delta = \tilde{J}_{R_0}(-Y_b J_a Y_{1b} + Y_b J_{1b} Y_a + \tilde{Y}_b Y_a J_b - \tilde{Y}_b Y_b J_a) + \tilde{Y}_{R_0}(J_b J_a Y_{1b} - J_b J_{1b} Y_a - \tilde{J}_b J_b Y_a + \tilde{J}_b Y_b J_a)$ .

При  $R_0 = 0$  решение система (13) имеет вид:

$$X_{2k} = \left(\tilde{b}_1(\tilde{J}_b(Y_b J_a - 2J_b Y_a) + J_b Y_{1b} J_a) - \tilde{b}_2 Y_a J_a J_b\right) / \Delta_0, \quad Z_{2k} = \left(\tilde{b}_2 J_a - (J_{1b} - \tilde{J}_b) \tilde{b}_1\right) J_b / \Delta_0, \quad (15)$$

$$X_{1k} = \left(\tilde{b}_2 J_a (J_a Y_b - J_b Y_a) - \tilde{b}_1 (J_{1b} (Y_b J_a - 1J_b Y_a) + Y_{1b} J_a J_b)\right) / \Delta_0.$$

Здесь  $\Delta_0 = (J_a Y_b - Y_a J_b) \tilde{J}_b + (J_a Y_{1b} - Y_a J_{1b}) J_b$ . Уравнение  $\Delta_0 = 0$  совпадает с известным [1].

С учетом ранее введенных обозначений  $u(x, y, z, t) = u_s(x, y, z, s)e^{st}$ , перепишем уравнение (1)

$$A_0(s + i\Omega_0)^2 - iC_0\Omega_0(s + i\Omega_0) = \frac{\Omega_0^2 C_0^2}{4A_0} \beta - i \frac{M_X + iM_Y}{l_s + im_s}.$$

Вычислим момент, действующий со стороны двухслойной жидкости на твердое тело

$$M_x = \sum_{i=1}^2 \int_{\Sigma_i} P_i [y \cos(z\nu) - z \cos(y\nu)] dS, \quad M_y = \sum_{i=1}^2 \int_{\Sigma_i} P_i [z \cos(x\nu) - y \cos(z\nu)] dS. \quad (16)$$

Здесь  $\Sigma_i$  – поверхность контакта  $i$ -ой жидкости с твердым телом;  $\cos(x\nu)$ ,  $\cos(y\nu)$ ,  $\cos(z\nu)$  – косинусы внешней нормали  $\nu$  к поверхности  $\Sigma_i$ .

Как и в работе [3], с точностью до малых первого порядка получим

$$M_X^s + iM_Y^s = M_x^s + iM_y^s, \quad \frac{M_x^s + iM_y^s}{l_s + im_s} = \pi i h \left\{ 2d^2 a \rho_m (X_{m0} a + Z_{m0} / a) + (\omega_0^2 + s^2) \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{2}{3} a^2 (3d^2 + h^2) \rho_m - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \rho_i \tilde{b}_{0i} \right] + \sum_{j=0}^{\infty} C_k^2 \sum_{i=1}^m (\tilde{J}_{ik} X_{ik} + \tilde{Y}_{ik} Z_{ik}) \right\}, \quad (17)$$

где

$$\beta = 4mgdA / (C^2 \Omega^2), \quad s = i(\tau - 1)\Omega, \quad \tilde{J}_{ik} = \rho_1 \tilde{s} J_{1k}, \quad \tilde{s} = s^2 / (s^2 + 4\Omega^2).$$

$$J_{1k} = 2bJ_1(\alpha kb) - \alpha kb^2 J_0(\alpha kb), \quad \tilde{J}_{2k} = \rho_2 [\alpha J_1(\alpha ka) + \tilde{s} J_{2k}], \quad \tilde{Y}_{2k} = \rho_2 [\alpha Y_1(\alpha ka) + \tilde{s} Y_{2k}],$$

$$J_{2k} = 2[aJ_1(\alpha ka) - bJ_1(\alpha kb)] - \alpha k [a^2 J_0(\alpha ka) - b^2 J_0(\alpha kb)],$$

$$Y_{2k} = 2[aY_1(\alpha ka) - bY_1(\alpha kb)] - \alpha k [a^2 Y_0(\alpha ka) - b^2 Y_0(\alpha kb)].$$

Тогда частотное уравнение с учетом (17) и  $s = i(\tau - 1)\Omega$  при  $R_0 \neq 0$  имеет вид

$$A_0 \tau^2 - C_0 \tau + \frac{C_0^2}{4A_0} \beta = \pi h \left\{ \frac{2d^2}{\Omega^2} [R_0 \rho_1 (X_{10} R_0 + Z_{10} / R_0) - a \rho_2 (X_{20} a + Z_{20} / a)] + \tau(\tau - 2) \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{2}{3} (3d^2 + h^2) (R_0 \rho_1 + a^2 \rho_2) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \rho_i \tilde{b}_{0i} \right] - \frac{1}{\Omega^2} \sum_{l=0}^{\infty} C_k^2 \sum_{i=1}^2 (\tilde{J}_{ik} X_{ik} + \tilde{Y}_{ik} Z_{ik}) \right\}. \quad (18)$$

Если  $R_0 = 0$ , то из (17) следует

$$A_0 \tau^2 - C_0 \tau + \frac{C_0^2}{4A_0} \beta = \pi h \left\{ -\frac{2d^2 a \rho_2}{\Omega^2} (X_{20} a + Z_{20} / a) + \tau(\tau - 2) \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{2}{3} (3d^2 + h^2) a^2 \rho_2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \rho_i \tilde{b}_{0i} \right] - \frac{1}{\Omega^2} \sum_{l=0}^{\infty} C_k^2 \sum_{i=1}^2 (\tilde{J}_{ik} X_{ik} + \tilde{Y}_{ik} Z_{ik}) \right\}. \quad (19)$$

Таким образом, получено частотное уравнение (18) малых колебаний равномерно вращающегося твердого тела, содержащего двухслойную идеальную жидкость. Спектр частот малых колебаний описы-

вається множеством действительных корней этого уравнения. Необходимое условие устойчивости равномерного вращения волчка состоит в требовании, чтобы все корни уравнение (18) были действительными. Следует отметить, это уравнение является довольно сложным для аналитического исследования. При  $\rho_1 = 0$  уравнение (18) совпадают с [3]. По аналогии с работами [3, 4] будем предполагать, что масса жидкости мала по сравнению с массой твердого тела. В этом случае правая часть уравнение (18) мала всюду за исключением окрестности полюсов, т.е. корней определителя системы уравнений для неизвестных  $X_{1k}, X_{2k}, Z_{2k}, Z_{1k}$ . Если корень уравнение (18) не является близким к полюсу правой части этого уравнения, то правой частью можно пренебречь и записать решение в виде

$$\tau_{pr} = C(1 - \sqrt{1 - \beta}) / (2A), \quad \tau_{nu} = C(1 + \sqrt{1 - \beta}) / (2A).$$

Следовательно, волчок неустойчив, если

$$\beta > 1 \left( \Omega^2 < 4mgdA / C^2 \right).$$

Предположим, что корень уравнение (18) лежит вблизи полюса  $\tau = \tau_0$ . В окрестности  $\tau_0$  это уравнение можно представить следующим образом

$$A\tau^2 - C\tau + C^2\beta / (4A) = D(\tau_0) / (\tau - \tau_0).$$

Здесь  $D(\tau_0)$  – известный малый параметр (вычет в полюсе  $\tau_0$ ).

На основании результата работы [4] можно показать, что при  $\beta < 1$  волчок неустойчив, когда  $D < 0$  и

$$|\tau_0 - \tau_{nu}| \leq 2\sqrt{-D(\tau_0) / C\sqrt{1 - \beta}}. \quad (20)$$

Опасность потери устойчивости имеется всегда, когда первые собственные частоты колебаний многослойной жидкости близки к частоте нутации твердого тела. Частота прецессии твердого тела не имеет прямого отношения к неустойчивости. При  $R_0 = 0$  аналогичные условия устойчивости были проведены в [5].

## РЕЗЮМЕ

Розглянуто задачу про стійкість рівномірного обертання дзиги Лагранжа з коаксіальної циліндричної порожниною, повністю заповненою двошаровою ідеальною рідиною різної щільності. У припущенні, що внутрішня поверхня розділу двошаровою рідини при досить великій величині кутовий швидкості обертання близька до циліндричної виведено частотне рівняння. Отримано та досліджено необхідні умови стійкості рівномірного обертання для масивного твердого тіла і малої кількості рідини.

*Ключові слова:* обертове тверде тіло, коаксіальна циліндрична порожнина, двошарова ідеальна рідина.

## SUMMARY

The problem of the stability of the uniform rotation of the Lagrange top with a coaxial cylindrical cavity is completely filled with two-layer ideal fluid with different densities. Under the assumption that the inner surface of the two-layer fluid with a sufficiently large value of the angular velocity is close to the cylinder is derived frequency equation. Obtained and investigated the necessary conditions for the stability of uniform rotation for bulk solids and small amounts of fluid.

*Keywords:* rotating rigid body, coaxial cylindrical cavity, two-layer ideal fluid.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кононов Ю. Н. О свободных колебаниях вращающейся идеальной стратифицированной жидкости / Ю. Н. Кононов // Вісник Донецького ун-ту. Серія А. – 1998. – № 2. – С. 56-61.
2. Иванова А. А. Вибрационная динамика центрифугированного слоя жидкости / А. А. Иванова, В. Г. Козлов, Ф. А. Полежаев // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 2005. – № 2. – С. 133-142.
3. Stewartson R. On the stability of a spinning top containing liquid / Stewartson R. // J.Fluid Mechanics. – 1959. – Vol. 5. pt. 4. – P. 577-592.
4. Куликов В. П. О малых колебаниях около тривиального вращения на струне твердого тела с полостью, частично заполненной жидкостью / В. П. Куликов, В. А. Самсонов // Механика твердого тела. – 1985. – № 4. – С. 33-37.
5. Кононов Ю. Н. О колебаниях и устойчивости вращения твердого тела, содержащего двухслойную стратифицированную жидкость / Ю. Н. Кононов, С. В. Дрын // Изв. высш. учеб. заведений Северо-Кавказский регион. Матем. моделирование. Естественные науки. Спецвыпуск. – 2001. – С. 102-104.
6. Кононов Ю. Н. Об устойчивости вращения волчка Лагранжа, содержащего двухслойную идеальную жидкостью / Ю. Н. Кононов, Н. В. Шулдякова // Сборник материалов международной научной школы-конференции “Тараповские чтения” (21-25 апреля 2008 г.). – Харьков: ХНУ, 2008. – С. 149-151.

Поступила в редакцию 01.06.2012 г.

УДК 539.3

## СТРУКТУРЫ РЕШЕНИЙ ЗАДАЧ О КОЛЕБАНИЯХ ПОЛОГИХ МНОГОСЛОЙНЫХ ОБОЛОЧЕК СИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Л.В. Курпа, Г.Н. Тимченко, Н.А. Будников

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

В работе предложен метод решения задач о нелинейных вынужденных колебаниях многослойных пологих оболочек симметричного строения, опирающихся на план сложной формы. Математическая постановка задачи выполнена в рамках классической теории. Разработанный метод существенно использует теорию R-функций, вариационный метод Ритца и проекционный метод Бубнова-Галеркина. Для решения последовательности промежуточных линейных задач построены новые структуры решения, удовлетворяющие всем условиям шарнирно опертой оболочки (неподвижный и классический шарнир). В работе получены в аналитическом виде выражения для коэффициентов системы обыкновенных дифференциальных уравнений, к которой сведена исходная задача. Предложенный подход и построенные структуры решений апробированы на тестовых и новых задачах.

*Ключевые слова:* колебания, многослойные пологие оболочки, теория R-функций, структуры решения.

**Введение.** Широкое применение композитных материалов для изготовления многих элементов современных тонкостенных конструкций ставит на повестку дня разработку эффективных методов расчета многослойных пологих оболочек и пластин на прочность, устойчивость и колебания. В частности, большой интерес вызывают методы исследования динамического поведения композитных многослойных оболочек с учетом их геометрически нелинейного деформирования.

Достаточно полный обзор существующих работ по данной тематике за последние годы выполнен, например, в статьях [1 – 4]. Одним из наиболее используемых методов решения данного класса задач является численный метод конечных элементов (МКЭ). В работах [5 – 7] был предложен новый численно-аналитический метод, базирующийся на применении теории R-функций и вариационных методов. Этот подход позволяет выполнять исследования многослойных пологих оболочек со сложной формой плана и различными видами граничных условий. Однако при решении конкретных задач авторами были использованы системы координатных функций, удовлетворяющие только главным (кинематическим) граничным условиям.

Настоящая работа посвящена построению структур решения, а следовательно, и построению систем координатных функций, удовлетворяющих всем граничным условиям.

**Постановка задачи.** Рассмотрим тонкую многослойную пологую оболочку, составленную из  $n$  слоев постоянной толщины, расположенных симметрично относительно срединной поверхности оболочки. Прокляльзование между слоями отсутствует. Для постановки задачи воспользуемся классической геометрически нелинейной теорией [8], основывающейся на гипотезах Кирхгоффа-Лява. Система уравнений движения в операторной форме имеет вид [5 – 7]

$$\begin{aligned} L_{11}u + L_{12}v + L_{13}w &= -Nl_1(w) + m_1u''_{tt}, \\ L_{21}u + L_{22}v + L_{23}w &= -Nl_2(w) + m_1v''_{tt}, \\ L_{31}u + L_{32}v + L_{33}w &= -Nl_3(u, v, w) + F(t) + m_1w''_{tt}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $u$ ,  $v$  и  $w$  – компоненты вектора перемещений  $\{U\}$  в направлениях осей  $Ox$ ,  $Oy$  и  $Oz$  соответственно. Величина  $m_1$ , линейные дифференциальные операторы  $L_{ij}$ ,  $i, j = \overline{1, 3}$ , и нелинейные дифференциальные операторы  $Nl_i$ ,  $i = \overline{1, 3}$  определяются так же, как и в работе [7]. Функция  $F(t)$  представляет собой поперечную нагрузку, периодическую во времени. Система (1) дополняется соответствующими граничными условиями. В настоящей работе рассмотрены следующие виды граничных условий:

– классический шарнир:

$$v_n = 0, \quad N_n = 0, \quad M_n = 0, \quad w = 0, \quad (2)$$

– неподвижный шарнир:

$$u = 0, \quad v = 0, \quad w = 0, \quad M_n = 0. \quad (3)$$

Выражения для  $N_n$ ,  $M_n$  и  $v_n$  определяются известными формулами [8]:

$$N_n = N_{11}l^2 + N_{22}m^2 + 2N_{12}lm, \quad (4)$$

$$M_n = M_{11}l^2 + M_{22}m^2 + 2M_{12}lm, \quad (5)$$

$$v_n = -um + vl, \tag{6}$$

где  $l = \cos \alpha$ ,  $m = \cos \beta$  – направляющие косинусы вектора внешней нормали к границе области.

Начальные условия примем в виде

$$w|_{t=0} = w_{\max}, \quad \partial_t w|_{t=0} = 0.$$

Компоненты  $N_{ij}$  и  $M_{ij}$ , ( $i, j = 1, 2$ ) вектора усилий  $\{N\}$  и моментов  $\{M\}$  для оболочек симметричного строения в матричной форме могут быть записаны как

$$\{N\} = \{N_{11}; N_{22}; N_{12}\}^T = [C] \cdot \{\varepsilon\}, \tag{7}$$

$$\{M\} = \{M_{11}; M_{22}; M_{12}\}^T = [D] \cdot \{\chi\}. \tag{8}$$

Здесь

$$\{\varepsilon\} = \{\varepsilon_{11}; \varepsilon_{22}; \varepsilon_{12}\}^T, \quad \{\chi\} = \{\chi_{11}; \chi_{22}; \chi_{12}\}^T, \tag{9}$$

$$\varepsilon_{11} = \partial_x u + k_1 w + \frac{1}{2}(\partial_x w)^2, \quad \varepsilon_{22} = \partial_y v + k_2 w + \frac{1}{2}(\partial_y w)^2, \quad \varepsilon_{12} = \partial_y u + \partial_x v + (\partial_x w \cdot \partial_y w),$$

$$\chi_{11} = -\partial_{xx} w, \quad \chi_{22} = -\partial_{yy} w, \quad \chi_{12} = -2\partial_{xy} w,$$

$k_1, k_2$  – кривизны оболочки.

Матрицы жесткости  $[C]$  и  $[D]$  имеют вид:

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{26} \\ C_{16} & C_{26} & C_{66} \end{bmatrix}, \quad [D] = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix}.$$

Приведенные жесткостные характеристики  $C_{ij}$ ,  $D_{ij}$  ( $ij = 1, 2, 6$ ) определяются как:

$$(C_{ij}, D_{ij}) = \sum_{s=1}^n \int_{h_{s-1}}^{h_s} B_{ij}^s(1, z^2) dz, \quad (ij = 11, 22, 12, 16, 26, 66).$$

**Построение решения задачи.** Согласно методу, предложенному в [5 – 7], прежде всего, найдем решение соответствующей линейной задачи, т.е. задачи о свободных колебаниях многослойных пологих оболочек. Вариационная постановка данной задачи представляет собой задачу о нахождении минимума функционала

$$J = \Pi_{\max} - \omega_L^2 T_{\max}, \tag{10}$$

где  $\Pi_{\max}$  и  $T_{\max}$  – максимальная потенциальная и кинетическая энергия оболочки, определяемые следующими выражениями

$$\Pi_{\max} = \frac{1}{2} \iint_{\Omega} (N_{11}^{(L)} \varepsilon_{11}^{(L)} + N_{22}^{(L)} \varepsilon_{22}^{(L)} + N_{12}^{(L)} \varepsilon_{12}^{(L)} + M_{11} \chi_{11} + M_{22} \chi_{22} + M_{12} \chi_{12}) d\Omega,$$

$$T_{\max} = \frac{1}{2} m_1 \iint_{\Omega} (u^2 + v^2 + w^2) d\Omega.$$

$$\{N^{(L)}\} = \{N_{11}^{(L)}; N_{22}^{(L)}; N_{12}^{(L)}\}^T = [C] \{\varepsilon^{(L)}\}, \tag{11}$$

$$\varepsilon_{11}^{(L)} = \partial_x u + k_1 w, \quad \varepsilon_{22}^{(L)} = \partial_y v + k_2 w, \quad \varepsilon_{12}^{(L)} = \partial_y u + \partial_x v. \tag{12}$$

Для минимизации функционала (10) воспользуемся методом Ритца. Для получения системы координатных функций, построим необходимые структурные формулы [9, 10], удовлетворяющие заданным граничным условиям.

*Классический шарнир.* В случае классического шарнира граничные условия имеют вид (2). Чтобы удовлетворить первому граничному условию ( $v_n = 0$ ), функции  $u$  и  $v$  будем искать в виде

$$u = \Phi_1 \partial_x \omega + \omega \Phi_2, \quad v = \Phi_1 \partial_y \omega + \omega \Phi_3. \tag{13}$$

Здесь  $\Phi_i$  ( $i = \overline{1, 3}$ ) – неопределенные компоненты структуры решения, при любом выборе которых граничные условия будут удовлетворены. Функция  $\omega(x, y)$  является нормализованной функцией до первого

порядка и удовлетворяет условиям [9]

$$\omega(x, y) > 0, \forall (x, y) \in \Omega, \omega(x, y)|_{\partial\Omega} = 0, \partial_n \omega|_{\partial\Omega} = -1.$$

Тогда, если (13) подставить в выражение (6) и учесть равенства

$$l = -\partial_x \omega, m = -\partial_y \omega, \quad (14)$$

то легко проверить, что условие  $v_n = 0$  выполняется. Чтобы удовлетворить второму условию

$$N_n = 0, \quad (15)$$

воспользуемся выражением (4) для  $N_n$ . Нормальные усилия  $N_n^{(L)}$  для линейной задачи определяются формулой

$$N_n^{(L)} = N_{11}^{(L)} l^2 + N_{22}^{(L)} m^2 + 2N_{12}^{(L)} lm. \quad (16)$$

В силу граничных условий для функции прогиба ( $w = 0$ ), компоненты  $N_{ij}$  будут иметь вид

$$\{N_{11}^{(L)}; N_{22}^{(L)}; N_{12}^{(L)}\}^T = [C] \{\partial_x u; \partial_y v; \partial_y u + \partial_x v\}^T.$$

Учитывая эти соотношения, выразим  $N_n^{(L)}$  через производные по внешней нормали и касательной к границе области. Можно показать, что формула (16) преобразуется к виду

$$N_n^{(L)} = A_1^0 \partial_n u + B_1^0 \partial_\tau u + K_1^0 \partial_n v + L_1^0 \partial_\tau v,$$

где

$$\begin{aligned} A_1^0 &= C_{11} l^3 + 3C_{16} l^2 m + (C_{12} + 2C_{66}) l m^2 + C_{26} m^3, \\ B_1^0 &= C_{16} l^3 + (2C_{66} - C_{11}) l^2 m + (C_{26} - 2C_{16}) l m^2 - C_{12} m^3, \\ K_1^0 &= C_{16} l^3 + (C_{12} + 2C_{66}) l^2 m + 3C_{26} l m^2 + C_{22} m^3, \\ L_1^0 &= C_{12} l^3 + (2C_{66} - C_{11}) l^2 m + (C_{22} - 2C_{66}) l m^2 - C_{26} m^3. \end{aligned}$$

Тогда второе граничное условие (15) можно записать в форме

$$A_1^0 \partial_n u + B_1^0 \partial_\tau u + K_1^0 \partial_n v + L_1^0 \partial_\tau v = 0. \quad (17)$$

Как и в работах [9, 10], построим продолжения функций  $A_i^0, B_i^0, K_i^0, L_i^0$  внутрь области с помощью формул (14)

$$A_i = EC(A_i^0), B_i = EC(B_i^0), K_i = EC(K_i^0), L_i = EC(L_i^0), i = \overline{1, 2}.$$

Производные по нормали и касательной могут быть продолжены внутрь области с помощью дифференциальных операторов  $D_m$  и  $T_m$ , при  $m = 1$ , которые определяются формулами [9]

$$D_m f(x, y) = (\nabla \omega, \nabla)^m f = (\partial_x \omega \cdot \partial_x + \partial_y \omega \cdot \partial_y)^m f, \quad (18)$$

$$T_m f(x, y) = (\partial_x \omega \cdot \partial_y - \partial_y \omega \cdot \partial_x)^m f. \quad (19)$$

В результате продолжение граничного условия (15) можно представить в форме

$$(A_1 \partial_n u + B_1 \partial_\tau u + K_1 \partial_n v + L_1 \partial_\tau v) = \omega \Psi_1. \quad (20)$$

Подставляя соотношения (13) в (20), получим

$$\begin{aligned} A_1 D_1 (\Phi_1 \partial_x \omega + \omega \Phi_2) + B_1 T_1 (\Phi_1 \partial_x \omega + \omega \Phi_2) + K_1 D_1 (\Phi_1 \partial_y \omega + \omega \Phi_3) + \\ + L_1 T_1 (\Phi_1 \partial_y \omega + \omega \Phi_3) = \omega \Psi_1. \end{aligned}$$

Пользуясь свойствами операторов  $D_1$  и  $T_1$ , имеем

$$\begin{aligned} \Phi_1 (A_1 D_1 (\partial_x \omega) + B_1 T_1 (\partial_x \omega) + K_1 D_1 (\partial_y \omega) + L_1 T_1 (\partial_y \omega)) + \\ + (A_1 \partial_x \omega + K_1 \partial_y \omega) D_1 \Phi_1 + (B_1 \partial_x \omega + L_1 \partial_y \omega) T_1 \Phi_1 - A_1 \Phi_2 - K_1 \Phi_3 = \omega \Psi_2. \end{aligned}$$

Из последнего уравнения выразим  $\Phi_3$

$$\begin{aligned} \Phi_3 = \frac{K_1}{K_1^2 + \omega^2} (\omega \Psi_2 - \Phi_1 (A_1 D_1 (\partial_x \omega) + B_1 T_1 (\partial_x \omega) + K_1 D_1 (\partial_y \omega) + L_1 T_1 (\partial_y \omega))) - \\ - (A_1 \partial_x \omega + K_1 \partial_y \omega) D_1 \Phi_1 - (B_1 \partial_x \omega + L_1 \partial_y \omega) T_1 \Phi_1 - A_1 \Phi_2. \end{aligned}$$

Тогда

$$u = \Phi_1 \partial_x \omega + \omega \Phi_2, \quad (21)$$

$$v = \frac{\omega K_1}{K_1^2 + \omega^2} \left( \omega \Psi_2 - \Phi_1 \left( A_1 D_1 (\partial_x \omega) + B_1 T_1 (\partial_x \omega) + K_1 D_1 (\partial_y \omega) + L_1 T_1 (\partial_y \omega) \right) - \right. \\ \left. - \left( A_1 \partial_x \omega + K_1 \partial_y \omega \right) D_1 \Phi_1 - \left( B_1 \partial_x \omega + L_1 \partial_y \omega \right) T_1 \Phi_1 - A_1 \Phi_2 \right) + \Phi_1 \partial_y \omega. \quad (22)$$

Аналогично можно построить структуру решения, удовлетворяющую третьему и четвертому граничным условиям ( $M_n = 0, w = 0$ ) для функции  $w$ . Приведем только окончательную форму для этой структуры решения

$$w = \omega \Phi_3 - \frac{\omega^2 S_1}{2(S_1^2 + \omega^2)} [S_1(2D_1\Phi_3 + \Phi_3 D_2 \omega) + 2S_2 T_1 \Phi_3 + S_3 \Phi_3 T_2 \omega - \omega \Psi_3]. \quad (23)$$

Здесь

$$S_1 = -D_{11}(\partial_x \omega)^4 - 4D_{16}(\partial_x \omega)^3 \partial_y \omega - 2(D_{12} + 2D_{66})(\partial_x \omega)^2 (\partial_y \omega)^2 - \\ - 4D_{26} \partial_x \omega (\partial_y \omega)^3 - D_{22} (\partial_y \omega)^4, \quad (24)$$

$$S_2 = -D_{16}(\partial_x \omega)^4 + (D_{11} - D_{12} - 2D_{66})(\partial_x \omega)^3 \partial_y \omega + 3(D_{16} - D_{26})(\partial_x \omega)^2 (\partial_y \omega)^2 + \\ + (D_{12} - D_{22} + 2D_{26}) \partial_x \omega (\partial_y \omega)^3 + D_{26} (\partial_y \omega)^4, \quad (25)$$

$$S_3 = -D_{12}(\partial_x \omega)^4 + 2(D_{16} - D_{26})(\partial_x \omega)^3 \partial_y \omega - (D_{11} + D_{22} - 4D_{66})(\partial_x \omega)^2 (\partial_y \omega)^2 - \\ - 2(D_{16} - D_{26}) \partial_x \omega (\partial_y \omega)^3 - D_{12} (\partial_y \omega)^4. \quad (26)$$

Формула (23) содержит дифференциальные операторы второго порядка  $D_2$  и  $T_2$ , которые определяются формулами (18) – (19) при  $m = 2$ .

*Неподвижный шарнир.* Аналогично можно показать, что граничным условиям неподвижного шарнира (3) удовлетворяют следующие структуры решения:

$$u = \omega \Phi_1, \quad (27)$$

$$v = \omega \Phi_2, \quad (28)$$

$$w = \omega \Phi_3 - \frac{\omega^2 S_1}{2(S_1^2 + \omega^2)} [S_1(2D_1\Phi_3 + \Phi_3 D_2 \omega) + 2S_2 T_1 \Phi_3 + S_3 \Phi_3 T_2 \omega - \omega \Psi]. \quad (29)$$

Здесь  $S_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) имеют вид (24) – (26).

Для получения последовательностей координатных функций достаточно неопределенные компоненты в структурных формулах разложить в ряды по полным системам функций (тригонометрические полиномы, степенные, Чебышева, сплайны). Для решения нелинейной задачи неизвестные функции  $u, v, w$  представим в виде:

$$u(x, y, t) = \sum_{i=1}^n y_i(t) \cdot u_i^{(c)}(x, y) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n y_i(t) \cdot y_j(t) \cdot u_{ij}(x, y), \\ v(x, y, t) = \sum_{i=1}^n y_i(t) \cdot v_i^{(c)}(x, y) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n y_i(t) \cdot y_j(t) \cdot v_{ij}(x, y), \quad (30) \\ w(x, y, t) = \sum_{i=1}^n y_i(t) \cdot w_i^{(c)}(x, y),$$

где  $u_i^{(c)}(x, y)$ ,  $v_i^{(c)}(x, y)$  и  $w_i^{(c)}(x, y)$  – собственные функции линейной задачи. Функции  $u_{ij}(x, y)$  и  $v_{ij}(x, y)$  являются решениями следующей системы уравнений:

$$L_{11} u_{ij} + L_{12} v_{ij} = -Nl_1^{(2)} \left( w_i^{(c)}, w_j^{(c)} \right), \\ L_{12} u_{ij} + L_{22} v_{ij} = -Nl_2^{(2)} \left( w_i^{(c)}, w_j^{(c)} \right). \quad (31)$$

Операторы  $Nl_1^{(2)}$  и  $Nl_2^{(2)}$  определяются формулами

$$\begin{aligned}
 NI_1^{(2)}(w_i^{(c)}, w_j^{(c)}) &= \partial_x w_i^{(c)} \left( C_{11} \partial_{xx} w_j^{(c)} + 2C_{16} \partial_{xy} w_j^{(c)} + C_{66} \partial_{yy} w_j^{(c)} \right) + \\
 &+ \partial_y w_i^{(c)} \left( C_{16} \partial_{xx} w_j^{(c)} + (C_{12} + C_{66}) \partial_{xy} w_j^{(c)} + C_{26} \partial_{yy} w_j^{(c)} \right), \\
 NI_2^{(2)}(w_i^{(c)}, w_j^{(c)}) &= \partial_x w_i^{(c)} \left( C_{16} \partial_{xx} w_j^{(c)} + (C_{12} + C_{66}) \partial_{xy} w_j^{(c)} + C_{26} \partial_{yy} w_j^{(c)} \right) + \\
 &+ \partial_y w_i^{(c)} \left( C_{66} \partial_{xx} w_j^{(c)} + 2C_{26} \partial_{xy} w_j^{(c)} + C_{22} \partial_{yy} w_j^{(c)} \right)
 \end{aligned}$$

Система (31) доповнюється відповідними граничними умовами. Наприклад, для класического шарнира эти условия определяются как:

$$v_{ij}^{(n)} = 0; N_n = -F_1^0, \quad (32)$$

где

$$\begin{aligned}
 F_1^0 &= N_{11}^{(N)} l^2 + N_{22}^{(N)} m^2 + 2N_{12}^{(N)} lm, \\
 \{N^{(N)}\} &= \{N_{11}^{(N)}; N_{22}^{(N)}; N_{12}^{(N)}\}^T = [C] \{ \mathcal{E}^{(N)}(u_{ij}, v_{ij}) \}, \\
 \{ \mathcal{E}^{(N)}(u_{ij}, v_{ij}) \} &= \frac{1}{2} \left\{ \partial_x w_i^{(c)} \cdot \partial_x w_j^{(c)}; \partial_y w_i^{(c)} \cdot \partial_y w_j^{(c)}; \partial_x w_i^{(c)} \cdot \partial_y w_j^{(c)} + \partial_x w_j^{(c)} \cdot \partial_y w_i^{(c)} \right\}^T.
 \end{aligned}$$

Решение задачи (31) – (32) будем выполнять с помощью вариационного метода Ритца, а соответствующие последовательности координатных функций получим с помощью полученных структурных формул. Можно показать, что если пренебречь силами инерции в первых двух уравнениях системы (1), то при таком выборе функций  $u_{ij}(x, y)$  и  $v_{ij}(x, y)$  эти уравнения удовлетворяются тождественно. Тогда применяя процедуру Бубнова-Галёркина к третьему уравнению системы (1), получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$y_r''(t) + \omega_{Lr}^2 y_r(t) + \sum_{i,j=1}^n \beta_{ij}^{(r)} y_i(t) y_j(t) + \sum_{i,j,k=1}^n \gamma_{ijk}^{(r)} y_i(t) y_j(t) y_k(t) = \tilde{F}_r(t) \quad (33)$$

Здесь  $r = \overline{1, n}$ , а коэффициенты системы (33) определяются соотношениями:

$$\begin{aligned}
 \beta_{ij}^{(r)} &= \frac{-1}{m_1 \|w_r^{(c)}\|^2} \iint_{\Omega} \left[ N_{11}^{(L)}(u_i^{(c)}, v_i^{(c)}, w_i^{(c)}) \partial_{xx} w_j^{(c)} + N_{22}^{(L)}(u_i^{(c)}, v_i^{(c)}, w_i^{(c)}) \partial_{yy} w_j^{(c)} + \right. \\
 &+ 2N_{12}^{(L)}(u_i^{(c)}, v_i^{(c)}, w_i^{(c)}) \partial_{xy} w_j^{(c)} - k_1 N_{11}^{p(N)} - k_2 N_{22}^{p(N)} \left. \right] w_r^{(c)} d\Omega, \quad (34)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \gamma_{ijk}^{(r)} &= -\frac{1}{m_1 \|w_r^{(c)}\|^2} \iint_{\Omega} \left( N_{11}^{(Np)}(u_{ij}, v_{ij}, w_i^{(c)}, w_j^{(c)}) \partial_{xx} w_k^{(c)} + N_{22}^{(Np)}(u_{ij}, v_{ij}, w_i^{(c)}, w_j^{(c)}) \partial_{yy} w_k^{(c)} + \right. \\
 &+ 2N_{12}^{(Np)}(u_{ij}, v_{ij}, w_i^{(c)}, w_j^{(c)}) \partial_{xy} w_k^{(c)} \left. \right) w_r^{(c)} d\Omega, \quad (35)
 \end{aligned}$$

$$\tilde{F}_r(t) = P_r \cos \Omega t, \quad P_r = \frac{P_0}{m_1 \|w_r^{(c)}\|^2} \iint_{\Omega} w_r^{(c)} d\Omega. \quad (36)$$

Ниже представлены выражения для  $N_{ij}^{(L)}, N_{ij}^{(Np)}$  в формулах (34-35):

$$\begin{aligned}
 \{N^{(L)}(u_i^{(c)}, v_i^{(c)}, w_i^{(c)})\} &= [C] \{ \mathcal{E}^{(L)}(u_i^{(c)}, v_i^{(c)}, w_i^{(c)}) \}, \\
 \{N^{(Np)}(u_{ij}, v_{ij}, w_i^{(c)}, w_j^{(c)})\} &= [C] \{ \mathcal{E}^{(Np)}(u_{ij}, v_{ij}, w_i^{(c)}, w_j^{(c)}) \}, \\
 \{ \mathcal{E}^{(L)}(u_i^{(c)}, v_i^{(c)}, w_i^{(c)}) \} &= \left\{ \partial_x u_i^{(c)} + k_1 w_i^{(c)}; \partial_y v_i^{(c)} + k_2 w_i^{(c)}; \left( \partial_y u_i^{(c)} + \partial_x v_i^{(c)} \right) \right\}^T, \\
 \{ \mathcal{E}^{(Np)}(u_{ij}, v_{ij}, w_i^{(c)}, w_j^{(c)}) \} &= \left\{ \partial_x u_{ij} + \frac{1}{2} \partial_x w_i^{(c)} \cdot \partial_x w_j^{(c)}; \partial_y v_{ij} + \frac{1}{2} \partial_y w_i^{(c)} \cdot \partial_y w_j^{(c)}; \right. \\
 &\left. \partial_y u_{ij} + \partial_x v_{ij} + \partial_x w_i^{(c)} \partial_y w_j^{(c)} \right\}^T.
 \end{aligned}$$

Полученная система уравнений (33) может быть исследована с помощью методов Рунге-Кутты, гармонического баланса, метода многих масштабов и др. В частности, если ограничиться только одной модой ( $r = 1$ ), то можно получить [11] достаточно простую зависимость между амплитудой  $A = w_{\max}/h$  и отношением  $\Omega/\omega_L$

$$(\Omega/\omega_L)^2 = 1 + \frac{8}{3\pi} \beta A + \frac{3}{4} \gamma A^2 \pm \frac{P_1}{A}. \tag{37}$$

**Численные результаты.** Предложенный алгоритм был апробирован на тестовых задачах и применен к исследованию нелинейных вынужденных колебаний пологих оболочек, опирающихся на план сложной формы (рис. 1). Во всех представленных ниже задачах рассмотрены пятислойные сферические

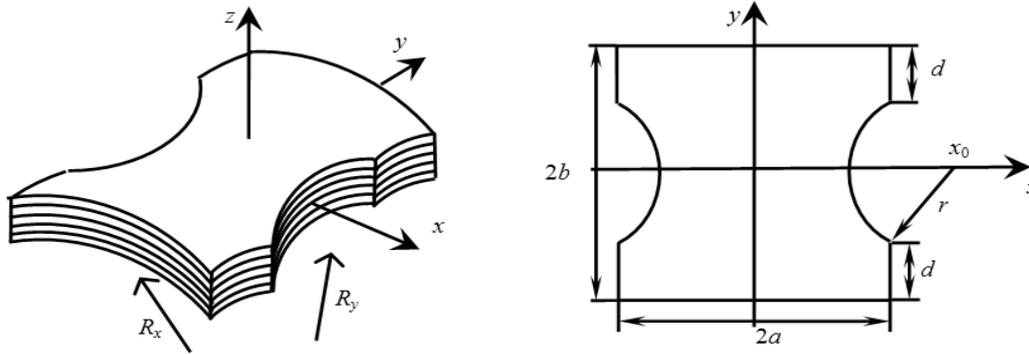


Рис. 1. Геометрическая форма оболочки

оболочки или пластины с граничными условиями, соответствующими неподвижному шарниру. Механические характеристики материала слоев соответствуют углепластику со следующими значениями упругих постоянных

$$E_1/E_2 = 40; G_{12}/E_2 = 0,6; \nu_{12} = 0,25.$$

Укладка слоев соответствует закону  $(0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ/0^\circ)$ . Радиусы кривизн принимались равными:  $R_1 = R_2 = 0,1a$ , все слои имеют одинаковую толщину и общая толщина оболочки равна  $h = 0,01a$ . Для решения задач была использована одномодовая аппроксимация неизвестных функций. В табл. 1 представлены амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) для пятислойной пластины, полученные при использовании двух различных структурных формул: структуры (27) – (29), удовлетворяющей всем граничным условиям и структуры решения

$$u = \omega\Phi_1, v = \omega\Phi_2, w = \omega\Phi_3, \tag{38}$$

удовлетворяющей только главным (кинематическим) граничным условиям.

Таблица 1  
Отношения  $\omega_{NL}/\omega_L$  для свободных колебаний квадратной пятислойной пластины

$\frac{w_{\max}}{h}$	[12], FSDT	RFM (38)	RFM (27)–(29)
0,2	1,03147	1,03126	1,03129
0,4	1,12099	1,11983	1,11991
0,6	1,25723	1,25361	1,25378
0,8	1,42805	1,41988	1,42015
1,0	1,62368	1,60860	1,60897
1,2	1,83697	1,81277	1,81325

Таблица 2  
Линейные частоты колебаний пологих оболочек

Форма оболочки	Структуры	$\omega_{L_{11}}$ , Гц	$\omega_{L_{12}}$ , Гц	$\omega_{L_{21}}$ , Гц	$\omega_{L_{22}}$ , Гц
$k_1 = k_2 = 0$ Вариант А	(38)	0,03008	0,06248	0,10459	0,12034
	(27)–(29)	0,02993	0,06216	0,10441	0,11972
$k_1 = k_2 = 0,1a$ Вариант А	(38)	0,09631	0,09516	0,12025	0,12463
	(27)–(29)	0,09630	0,09514	0,12024	0,12456
$k_1 = k_2 = 0,1a$ Вариант В	(38)	0,09708	0,11246	0,14490	0,15581
	(27)–(29)	0,09707	0,11246	0,14490	0,15581
$k_1 = k_2 = 0,1a$ Вариант С	(38)	0,10049	0,11369	0,16565	0,16496
	(27)–(29)	0,10049	0,11369	0,16565	0,16496

В этой же таблице значения АЧХ сравниваются с результатами работы [12], полученными в рамках уточненной теории первого порядка. Как видно из таблицы, АЧХ, полученные с помощью RFM практически совпадают между собой и достаточно близки к данным работы [12]. В табл. 2 для пластин и сферических оболочек, опирающихся на квадратный план – вариант А (соответствует значениям параметров:  $d = b$ ), а также для сферических пятислойных оболочек, опирающихся на сложный план (вариант В соответствует:  $d = b/2, x_0/a = 1,5$ , вариант С соответствует:  $d = b/2, x_0/a = 5$ ), приведены значения собст-

венных частот, полученные с помощью этих же структурных формул. Заметим, что при увеличении параметра  $x_0/a$ , собственные частоты оболочек со сложной формой плана стремятся к частотам оболочек с квадратным планом. Что является подтверждением правильности полученных результатов.

В табл. 3 приведены АЧХ для оболочек с планом, представленном на рис. 1 для различной глубины выреза оболочки.

Таблица 3  
Отношения  $\omega_{NL}/\omega_L$  для свободных колебаний сферических оболочек

$\frac{w_{max}}{h}$	Вариант А		Вариант В		Вариант С	
	RFM (38)	RFM (27)–(29)	RFM (38)	RFM (27)–(29)	RFM (38)	RFM (27)–(29)
0,5	0,81952	0,81974	0,81911	0,81911	0,80069	0,80069
1,0	0,64525	0,64563	0,64596	0,64596	0,62404	0,62404
1,5	0,48391	0,48433	0,48884	0,48884	0,49494	0,49494
2,0	0,35369	0,35382	0,36885	0,36885	0,45577	0,45577
2,5	0,29854	0,29781	0,32942	0,32942	0,52698	0,52698
3,0	0,35532	0,35366	0,39544	0,39544	0,67447	0,67447
3,5	0,48630	0,48408	0,52878	0,52878	0,85984	0,85984
4,0	0,64794	0,64535	0,69154	0,69154	1,06347	1,06347

На рис. 2 изображены резонансные кривые при исследовании вынужденных колебаний оболочки под действием периодической нагрузки (36) при значениях  $P_0 = 0,1$ .

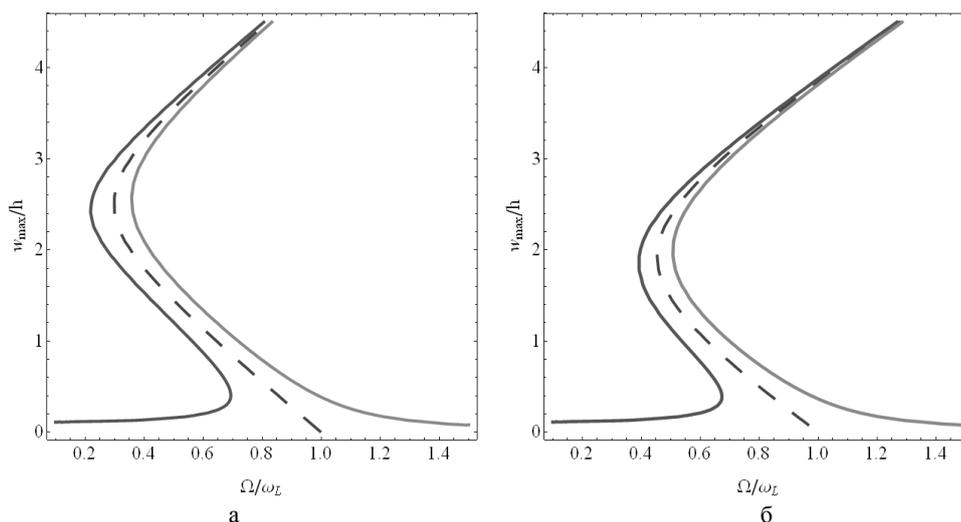


Рис. 2. Резонансные кривые вынужденных колебаний сферических пологих оболочек  
а) вариант А; б) вариант С

**Выводы.** В работе впервые построены структуры решения, соответствующие шарнирному способу закрепления (неподвижный и классический шарнир) многослойной пологой оболочки симметричного строения. Полученные структурные формулы служат базой для построения системы координатных функций, используемых при решении последовательности линейных задач, к которым сведена исходная нелинейная задача. Выполненные численные исследования показали, что во многих случаях нет необходимости удовлетворять всем граничным условиям, а можно использовать более простые координатные последовательности, удовлетворяющие только главным граничным условиям. Тем не менее, в каждом конкретном случае желательно при решении нелинейной задачи использовать оба варианта, поскольку метод Бубнова-Галеркина требует построения базисных функций, удовлетворяющих всем граничным условиям.

**РЕЗЮМЕ**

У роботі запропоновано метод розв'язання задач про нелінійні вимушені коливання багатослоєвих пологих оболонок симетричної будови, що спираються на план складної форми. Математична постановка задачі виконана в рамках класичної теорії. Розроблений метод істотно використовує теорію R-функцій, варіаційний метод Рітца і проєкційний метод Бубнова-Гальоркіна. Для вирішення послідовності допоміжних лінійних задач побудовані нові структури розв'язку, що задовольняють всім умовам шарнірно опертої оболонки (нерухомий і класичний шарнір). В роботі отримані в аналітичному вигляді вирази для коефіцієнтів системи звичайних диференціальних рівнянь, до якої зведена вихідна задача. Запропонований підхід і побудовані структури розв'язку апробовані на тестових і нових задачах.

*Ключові слова:* коливання, багатослоєві пологі оболонки, теорія R-функцій, структури розв'язку.

## SUMMARY

The method for solving nonlinear forced vibrations problems of the shallow laminated shells with symmetric structure is proposed. Method allows consideration of the shells with complex planform. The mathematical formulation of the problem is made in the framework of classical theory. The developed method uses essentially the theory of R-functions, the variational Ritz method and the projection of the Bubnov-Galerkin method. In order to solve a sequence of intermediate linear problems the new structures solutions that satisfy all the conditions of simply supported shells (fixed and classic type) are constructed. By proposed method the initial nonlinear problem is reduced to nonlinear system of the ordinary differential equations. The analytical expressions for the coefficients of the system of ordinary differential equations are obtained. The proposed approach and built the structure of solutions have been tested on the test and new problems.

*Keywords:* vibrations, laminated shallow shells, R-functions theory, solution structure.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Abe A. Nonlinear dynamic behaviors of clamped laminated shallow shells with one-to-one internal resonance / A. Abe, Y. Kobayashi, G. Yamada // Journal of Sound and Vibration – 2007. – Vol. 304. – P.957-968.
2. Amabili M. Nonlinear vibrations and stability of shells and plates / M. Amabili. – Cambridge: Cambridge University Press, 2008. – 374 p.
3. Zhang Y. X. Recent developments in finite element analysis for laminated composite plates / Y. X. Zhang, C. H. Yang // Composite Structures. – 2009. – Vol. 88. – P. 147-157.
4. Sharma A. K. Review on stress and vibration analysis of composite plates / A. K. Sharma, N. D. Mittal // Journal of applied sciences. – 2010. – No 10 (23). – P. 3156-3166.
5. Курпа Л. В. Нелинейные свободные колебания многослойных пологих оболочек симметричного строения со сложной формой плана / Л. В. Курпа // Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 2008. – Т. 51, № 2. – С. 75-85.
6. Курпа Л. В. Дослідження нелінійних вимушених коливань багатошарових пластин складної форми / Л. В. Курпа, М. А. Будніков // Вісн. нац. тех. ун-ту «ХПІ» – 2011. – № 13. – С. 124-133.
7. Курпа Л. В. Исследование вынужденных геометрически нелинейных колебаний многослойных пологих оболочек несимметричной структуры / Л. В. Курпа, Н. А. Будников // Проблеми обчислювальної механіки і міцності конструкцій. – 2012. – Вип. 20. – С. 208-216.
8. Амбарцумян С. А. Общая теория анизотропных оболочек / С. А. Амбарцумян – М.: Наука, 1974. – 446 с.
9. Рвачев В. Л. Теория R-функций и некоторые ее приложения / В. Л. Рвачев. – К.: Наук. думка, 1982. – 552 с.
10. Курпа Л. В. Метод R-функций для решения линейных задач изгиба и колебаний пластин и пологих оболочек / Л. В. Курпа – Харків: НТУ «ХПІ», 2009. – 408 с.
11. Вольмир А. С. Нелинейная динамика пластинок и оболочек / А. С. Вольмир – М.: Наука, 1972. – 432 с.
12. Singha M. K. Nonlinear vibration and dynamic stability analysis of composite plates / M. K. Singha, R. Daripa // Journal of Sound and Vibration. – 2009. – Vol. 328. – P. 541-554.

*Поступила в редакцію 12.09.2012 г.*

УДК 531.38

ЛИНЕЙНОЕ ИНВАРИАНТНОЕ СООТНОШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ ГИРОСТАТА С ПЕРЕМЕННЫМ ГИРОСТАТИЧЕСКИМ МОМЕНТОМ

А.В. Мазнев

В работе получены условия существования линейного инвариантного соотношения уравнений движения гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил с учетом переменности гиростатического момента. На их основе проведена редукция исходных уравнений к системе третьего порядка и указано новое решение этой системы.

*Ключевые слова:* гиростат, гиростатический момент, инвариантное соотношение.

**Введение.** Задачи динамики твердого тела и гиростата находят широкое применение в моделировании движений системы связанных твердых тел не только в случае постоянного гиростатического момента [1 – 4], но и в случае, когда гиростатический момент зависит от времени [5 – 9].

Следует отметить, что задача о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом отличается от задачи с постоянным гиростатическим моментом, тем, что для уравнений движения первой задачи отсутствует интеграл энергии. В силу актуальности задачи о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом для решения проблем стабилизации и управления движением механических систем в настоящее время в ней проводятся интенсивные исследования и получены многочисленные результаты. В работах [10-12] изучены маятниковые и равномерные движения гиростата, в [13 – 17] рассмотрены условия существования определенных классов прецессионных движений гиростата, в [18 – 21] исследованы движения гиростата в случаях, когда уравнения движения допускают два или три инвариантных соотношения.

В данной статье рассмотрены вопросы интегрирования уравнений движения гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил при условии, что они допускают одно линейное инвариантное соотношение.

**Постановка задачи.** Пусть гиростат [9, 22, 23] намагничен, несет на себе электрические заряды и находится под действием электрических, магнитных, ньютоновских и лоренцевых сил. Тогда уравнения движения гиростата можно записать в виде

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

$$\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{v} \times a \mathbf{x}, \quad \dot{\lambda} = L, \tag{2}$$

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3), \quad \boldsymbol{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3), \quad \boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3), \quad \mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3), \quad \mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$$

где  $\mathbf{x}$  – момент количества движения тела-носителя;  $\mathbf{v}$  – единичный вектор оси симметрии силовых полей;  $L$  – проекция момента сил, действующих на носимое тело, на ось его вращения;  $\boldsymbol{\alpha}$  – постоянный единичный вектор, характеризующий направление гиростатического момента  $\lambda(t) \boldsymbol{\alpha}$ ;  $\lambda(t)$  – ограниченная дифференцируемая функция времени;  $\mathbf{s}$  – постоянный вектор, сонаправленный с вектором обобщенного центра масс гиростата;  $a = (a_{ij})$  – гирационный тензор гиростата;  $B = (B_{ij})$ ,  $C = (C_{ij})$  – постоянные матрицы третьего порядка; точкой обозначена производная по времени.

Уравнения (1), (2) допускают два первых интеграла

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = 1, \quad (\mathbf{x} + \lambda \boldsymbol{\alpha}) \cdot \mathbf{v} - (B \mathbf{v} \cdot \mathbf{v})/2 = k. \tag{3}$$

Здесь  $k$  – произвольная постоянная.

Поставим задачу об исследовании условий существования для уравнений (1), (2) линейного инвариантного соотношения (ИС)

$$x_1 - (b_0 + b_1 v_1 + b_2 v_2 + b_3 v_3) = 0. \tag{4}$$

Обозначим  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  – компоненты угловой скорости гиростата. Тогда  $\boldsymbol{\omega} = a \mathbf{x}$  или

$$\omega_1 = a_{11} x_1 + a_{12} x_2 + a_{13} x_3, \quad \omega_2 = a_{12} x_1 + a_{22} x_2 + a_{23} x_3, \quad \omega_3 = a_{13} x_1 + a_{23} x_2 + a_{33} x_3, \tag{5}$$

где в силу (4)  $x_1 = b_0 + b_1 v_1 + b_2 v_2 + b_3 v_3$ .

С помощью выражений (5) уравнения Пуассона из (2) запишем так

$$\dot{v}_1 = \omega_3 v_2 - \omega_2 v_3, \quad \dot{v}_2 = \omega_1 v_3 - \omega_3 v_1, \quad \dot{v}_3 = \omega_2 v_1 - \omega_1 v_2. \tag{6}$$

При исследовании ИС (4) будем применять подход Т. Леви-Чивиты [24]. На его основе вычислим производную от ИС (4) в силу первого скалярного уравнения, вытекающего из векторного уравнения (1) и уравнений (6)

$$x_2\omega_3 - x_3\omega_2 + \lambda(t)(\alpha_2\omega_3 - \alpha_3\omega_2) - [(\alpha_1\lambda_1 + b_1)(\omega_3v_2 - \omega_2v_3) + (\alpha_1\lambda_2 + b_2)(\omega_1v_3 - \omega_3v_1) + (\alpha_1\lambda_3 + b_3)(\omega_2v_1 - \omega_1v_2)] + \omega_2(Bv)_3 - \omega_3(Bv)_2 + s_2v_3 - s_3v_2 + v_2(Cv)_3 - v_3(Cv)_2 = 0, \quad (7)$$

где

$$(Bv)_2 = B_{12}v_1 + B_{22}v_2 + B_{23}v_3, \quad (Bv)_3 = B_{13}v_1 + B_{23}v_2 + B_{33}v_3, \\ (Cv)_2 = C_{12}v_1 + C_{22}v_2 + C_{23}v_3, \quad (Cv)_3 = C_{13}v_1 + C_{23}v_2 + C_{33}v_3.$$

Потребуем, чтобы уравнение (7) становилось тождеством на ИС (4). Поскольку в уравнение (7) входит функция  $\lambda(t)$ , то необходимо задать ее свойства в зависимости от остальных переменных задачи:  $x_2, x_3, v_1, v_2, v_3$ . При этом естественно считать, что  $\lambda(t)$  не зависит от  $x_2$  и  $x_3$ , а зависит от переменных  $v_1, v_2, v_3$ . В силу этого будем считать, что функция  $\lambda(t)$  является многочленом по  $v_1, v_2, v_3$ , а уравнение (7) выполняется для любых значений величин  $x_2, x_3$  и  $v_1, v_2, v_3$ . Тогда можно показать, что  $\lambda(t)$  имеет вид

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1v_1 + \lambda_2v_2 + \lambda_3v_3. \quad (8)$$

Учитывая указанные выше предположения, а также формулу (8), из уравнения (7) получим систему уравнений на параметры задачи,  $b_i$  ( $i = \overline{0,3}$ ) инвариантного соотношения (4) и  $\lambda_i$  ( $i = \overline{0,3}$ )

$$a_{23} = 0, \quad a_{12} = 0, \quad a_{33} = a_{22}, \quad (9)$$

$$\alpha_2\lambda_0 = 0, \quad ab_0 - \alpha_3\lambda_0 = 0, \quad (10)$$

$$ab_2 + B_{23} - \alpha_3\lambda_2 = 0, \quad b_2 - B_{12} + \alpha_1\lambda_2 + \alpha_2\lambda_1 = 0, \quad (11)$$

$$a(b_2 + \alpha_1\lambda_2) + B_{23} - \alpha_2\lambda_3 = 0, \quad (12)$$

$$ab_1 + B_{13} - b_3 - \alpha_1\lambda_3 - \alpha_3\lambda_1 = 0, \quad ab_3 + B_{33} + b_1 + \alpha_1\lambda_1 - \alpha_3\lambda_3 = 0, \quad (13)$$

$$a(b_3 + \alpha_1\lambda_3) - b_1 - B_{22} + \alpha_2\lambda_2 - \alpha_1\lambda_1 = 0, \quad (14)$$

$$s_2 = b_0\mu_2, \quad s_3 = b_0\mu_3, \quad (15)$$

$$C_{23} + b_2\mu_3 = 0, \quad C_{23} + b_3\mu_2 = 0, \quad C_{12} + b_1\mu_2 = 0, \quad C_{13} + b_1\mu_3 = 0, \quad (16)$$

$$C_{22} - C_{33} + b_3\mu_3 - b_2\mu_2 = 0, \quad (17)$$

где

$$\mu_2 = a_{11}(b_2 + \alpha_1\lambda_2) + a_{13}(B_{23} - \alpha_2\lambda_3), \quad a = a_{13}/a_{22}, \quad (18)$$

$$\mu_3 = a_{11}(b_3 + \alpha_1\lambda_3) - a_{13}(b_1 + \alpha_1\lambda_1 + B_{22} - \alpha_2\lambda_2).$$

Условия (9) – (17) – необходимые условия существования ИС (4) уравнений (1),(2) в предположении (8). Основными задачами данной статьи являются: исследование условий (9) – (17), редукция системы (1), (2) на ИС (4) при выполнении (8), интегрирование полученной системы дифференциальных уравнений, нахождение зависимости исходных переменных  $x_i, v_i$  от времени.

**Исследование системы (9) – (17).** Из равенств (9) вытекает, что ИС (4) имеет место только в случае, когда первая координатная ось, относительно которой задано соотношение (4), ортогональна круговому сечению гирационного эллипсоида.

Преобразуем систему (9) – (17), в которой приняты обозначения (18), в общем случае. Из системы уравнений (11), (12)имеем

$$b_2 = B_{12} - \alpha_1\lambda_2 - \alpha_2\lambda_1, \quad \lambda_2(a\alpha_1 + \alpha_3) - \alpha_2\lambda_3 = 0, \quad \alpha_2(a\lambda_1 + \lambda_3) - (aB_{12} + B_{23}) = 0. \quad (19)$$

Систему (12), (14) используем для определения параметров  $b_1, b_3$  и условия на параметры  $\lambda_i$

$$b_1 = [\lambda_3(a\alpha_1 + \alpha_3) - 2\alpha_1\lambda_1 + \alpha_2\lambda_2 - (B_{22} + B_{33})]/2, \quad (20)$$

$$b_3 = [\lambda_3(\alpha_3 - a\alpha_1) - \alpha_2\lambda_2 + (B_{22} - B_{33})]/(2a), \quad (21)$$

$$(a\alpha_1 + \alpha_3)[\lambda_3(a^2 - 1) - 2a\lambda_1] + 2aB_{13} + \alpha_2\lambda_2(1 + a^2) - B_{22}(1 + a^2) + B_{33}(1 - a^2) = 0. \quad (22)$$

Уравнения (15)–(17) в силу обозначений (18) и системы равенств из (12) и (14) представим виде

$$s_2 = \beta_0(b_2 + \alpha_1\lambda_2), \quad s_3 = \beta_0(b_3 + \alpha_1\lambda_3), \quad (\beta_0 = (a_{11}a_{22} - a_{13}^2)/a_{22}); \quad (23)$$

$$\begin{aligned} C_{23} + b_2\beta_0(b_3 + \alpha_1\lambda_3) = 0, \quad C_{23} + b_3\beta_0(b_2 + \alpha_1\lambda_2) = 0, \\ C_{12} + b_1\beta_0(b_2 + \alpha_1\lambda_2) = 0, \quad C_{13} + b_1\beta_0(b_3 + \alpha_1\lambda_3) = 0; \end{aligned} \quad (24)$$

$$C_{33} - C_{22} + \beta_0[b_3(b_3 + \alpha_1\lambda_3) - b_2(b_2 + \alpha_1\lambda_2)] = 0. \quad (25)$$

Разность левых частей первых двух равенств из (24) позволяет определить уравнение, которое не содержит параметра  $C_{23}$

$$\alpha_1(b_2\lambda_3 - b_3\lambda_2) = 0. \quad (26)$$

**Случай движения гири под действием силы тяжести.** Положим в системе (19)–(25)

$$B_{ij} = 0, \quad C_{ij} = 0, \quad (i, j = \overline{1,3})$$

$$\begin{aligned} b_2 = -\alpha_1\lambda_2 - \alpha_2\lambda_1, \quad \lambda_2(a\alpha_1 + \alpha_3) - \alpha_2\lambda_3 = 0, \quad \alpha_2(a\lambda_1 + \lambda_3) = 0, \\ b_1 = [\lambda_3(a\alpha_1 + \alpha_3) - 2\alpha_1\lambda_1 + \alpha_2\lambda_2]/2, \quad b_3 = [\lambda_3(\alpha_3 - a\alpha_1) - \alpha_2\lambda_2]/(2a), \\ (a\alpha_1 + \alpha_3)[\lambda_3(a^2 - 1) - 2a\lambda_1] + \alpha_2\lambda_2(1 + a^2) = 0, \\ b_1(b_2 + \alpha_1\lambda_2) = 0, \quad b_1(b_3 + \alpha_1\lambda_3) = 0, \quad b_2(b_3 + \alpha_1\lambda_3) = 0, \\ b_3(b_2 + \alpha_1\lambda_2) = 0, \quad b_3(b_3 + \alpha_1\lambda_3) - b_2(b_2 + \alpha_1\lambda_2) = 0. \end{aligned} \quad (27)$$

Если в последних пяти уравнениях системы (27) считать  $b_2 + \alpha_1\lambda_2 \neq 0$  или  $b_3 + \alpha_1\lambda_3 \neq 0$ , то получим  $b_i = 0$  ( $i = \overline{1,3}$ ) и

$$\begin{aligned} \alpha_1\lambda_2 + \alpha_2\lambda_1 = 0, \quad \lambda_2(a\alpha_1 + \alpha_3) - \alpha_2\lambda_3 = 0, \quad \alpha_2(a\lambda_1 + \lambda_3) = 0, \\ \lambda_3(a\alpha_1 + \alpha_3) - 2\alpha_1\lambda_1 + \alpha_2\lambda_2 = 0, \quad \lambda_3(\alpha_3 - a\alpha_1) - \alpha_2\lambda_2 = 0, \\ (a\alpha_1 + \alpha_3)[\lambda_3(a^2 - 1) - 2a\lambda_1] + \alpha_2\lambda_2(1 + a^2) = 0. \end{aligned} \quad (28)$$

Пусть в системе (28)  $\alpha_2 = 0$ ,  $a\alpha_1 + \alpha_3 = 0$ . Тогда нетрудно установить, что  $\lambda_i = 0$  ( $i = \overline{1,3}$ ). Когда  $\alpha_2 = 0$ ,  $a\alpha_1 + \alpha_3 \neq 0$  и  $\lambda_3(a^2 - 1) - 2a\lambda_1 = 0$ , то из (28) также следует  $\lambda_i = 0$  ( $i = \overline{1,3}$ ).

В случае  $\alpha_2 \neq 0$ ,  $\lambda_3 = -a\lambda_1$  из системы (28) имеем  $\alpha_1\lambda_2 + \alpha_2\lambda_1 = 0$ ,  $\lambda_3(a\alpha_1 + \alpha_3) + \alpha_2\lambda_2 = 0$ ,  $\alpha_1\lambda_1 = 0$ . Поэтому для этого варианта система (27) при  $b_i = 0$  ( $i = \overline{1,3}$ ) не имеет решения, для которого  $\lambda_i \neq 0$  ( $i = \overline{1,3}$ ).

Положим в системе (27)  $b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 \neq 0$ . Тогда из (10), (23)–(25), (27) найдем решение

$$\alpha_2 = 0, \quad a\alpha_1 + \alpha_3 = 0, \quad b_i = -\lambda_i\alpha_1 \quad (i = \overline{0,3}), \quad s_2 = s_3 = 0. \quad (29)$$

Из (29) вытекает, что направление гири статического момента, определяемое вектором  $\alpha = (\alpha_1, 0, \alpha_3)$  зависит от компонент гирационного тензора  $a_{13}, a_{22}$ . При этом  $x_1 = -\alpha_1\lambda$ .

**Случай**  $b_2 + \alpha_1\lambda_2 = 0$ ,  $b_3 + \alpha_1\lambda_3 = 0$ ,  $a\alpha_1 + \alpha_3 \neq 0$ . Из уравнений (23)–(25) получим

$$s_2 = 0, \quad s_3 = 0, \quad C_{ij} = 0 \quad (i \neq j), \quad C_{33} = C_{22}, \quad (30)$$

Система уравнений (10), (19) – (22) имеет решение

$$\begin{aligned} \alpha_2 = 0, \quad B_{12} = 0, \quad B_{23} = 0, \quad b_0 = \alpha_3\lambda_0/a, \quad b_1 = -\alpha_1\lambda_1 - B_{22}, \quad b_2 = 0, \quad b_3 = -\alpha_1\lambda_3, \\ \lambda_1 = (B_{13} - aB_{22})/(a\alpha_1 + \alpha_3), \quad \lambda_2 = 0, \quad \lambda_3 = (B_{33} - B_{22})/(a\alpha_1 + \alpha_3). \end{aligned} \quad (31)$$

В условиях (31) отсутствует второе равенство из (29), параметры  $\lambda_1, \lambda_3$  выражаются через параметры  $\alpha_1, \alpha_3, a, B_{13}, B_{22}, B_{33}$ , нет линейной зависимости величин  $x_1$  и  $\lambda$ .

**Случай**  $b_2 + \alpha_1\lambda_2 = 0$ ,  $b_3 + \alpha_1\lambda_3 = 0$ ,  $a\alpha_1 + \alpha_3 = 0$ . Условия (30) в этом случае не изменяются. Остальные условия получим из формул (10), (19)–(22)

$$\begin{aligned} \alpha_2 = 0, \quad \lambda_3 = -a\lambda_1, \quad B_{12} = 0, \quad B_{23} = 0, \quad B_{13} = aB_{22}, \quad B_{33} = B_{22}, \\ b_0 = -\alpha_1\lambda_0, \quad b_1 = -\alpha_1\lambda_1 - B_{22}, \quad b_2 = -\alpha_1\lambda_2, \quad b_3 = -\alpha_1\lambda_3. \end{aligned} \quad (32)$$

Отличие варианта (32) от варианта (31) состоит в том, что при выполнении равенств (32) значение параметров  $\lambda_i$  ( $i = \overline{0,3}$ ) остаются произвольными.

**Замечание.** Приведенные случаи решений системы уравнений (10), (19) – (26) позволяют в общем случае охарактеризовать разрешимость указанных условий. Равенство  $\alpha_2\lambda_0 = 0$  приводит к рассмотрению двух вариантов:  $\alpha_2 = 0$  и  $\lambda_0 = 0$ . Первый вариант приводит к результату, из которого можно получить предельный случай постоянства гиростатического момента. Второй вариант – к анализу случая  $b_0 = 0$ . Из второго и третьего уравнений системы (19), равенства (22) можно определить значения параметров  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  через параметры  $a, \alpha_i (i = \overline{1,3}), B_{13}, B_{23}, B_{22}, B_{33}$ . При этом найденные значения  $\lambda_i$  позволяют определить величины  $b_i (i = \overline{1,3})$  из уравнений (19)–(21). Из системы (23)–(25) определяем значение параметров  $s_2, s_3, C_{12}, C_{13}, C_{23}$  и разность  $C_{33} - C_{22}$ . На основании установленных выше результатов уравнение (26) может служить для нахождения условий на параметры  $\alpha_i$ .

Таким образом, получение условий существования ИС (4) уравнений (1), (2) при наличии дополнительного соотношения (8) возможно не только в частных случаях, которые представляют определенный интерес, но и в общем случае.

**Редукция системы (1), (2).** Пусть уравнения (1), (2) допускают ИС (4) и дополнительное соотношение (8). Выполним редукцию системы (1), (2) к системе относительно переменных  $x_2, x_3, v_1, v_2, v_3$ . При этом вместо переменных  $v_1, v_2, v_3$  удобно ввести переменные  $\theta$  и  $\varphi$

$$v_1 = \cos \theta, \quad v_2 = \sin \theta \cos \varphi, \quad v_3 = \sin \theta \sin \varphi, \quad (33)$$

так как при выполнении равенств (33) геометрический интеграл из (3) становится тождеством. На основании условий (9) соотношения (5) таковы

$$\omega_1 = a_{11}x_1(\theta, \varphi) + a_{13}x_3, \quad \omega_2 = a_{22}x_2, \quad \omega_3 = a_{13}x_1(\theta, \varphi) + a_{22}x_3. \quad (34)$$

Здесь в силу (4), (33) введены обозначения

$$x_1(\theta, \varphi) = b_0 + b_1 \cos \theta + b_2 \sin \theta \cos \varphi + b_3 \sin \theta \sin \varphi. \quad (35)$$

Вместо переменных  $x_2, x_3$  введем переменные  $\rho, \beta$

$$x_2 = \rho \cos \beta, \quad x_3 = \rho \sin \beta. \quad (36)$$

На основании соотношений (33)–(36) из интеграла моментов (3) получим

$$\begin{aligned} \rho(\theta, \varphi, \beta) = & [k - (b_0 + \alpha_1\lambda_0) \cos \theta - \alpha_2\lambda_0 \sin \theta \cos \varphi - \alpha_3\lambda_0 \sin \theta \sin \varphi + \\ & + (B_{11}/2 - b_1 - \alpha_1\lambda_1) \cos^2 \theta + (B_{22}/2 - \alpha_2\lambda_2) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \\ & + (B_{33}/2 - \alpha_3\lambda_3) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi - ab_1 \sin \theta \cos \theta \sin \varphi + \\ & + (B_{23} - \alpha_2\lambda_3 - \alpha_3\lambda_2) \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi] / [\sin \theta \cos(\varphi - \beta)]. \end{aligned} \quad (37)$$

С помощью равенств (33) – (36) из уравнений (6) найдем

$$\dot{\theta} = a_{22}\rho(\theta, \varphi, \beta) \sin(\varphi - \beta) - a_{13}x_1(\theta, \varphi) \cos \varphi, \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \dot{\varphi} = & [x_1(\theta, \varphi)(a_{13} \cos \theta \sin \varphi - a_{11} \sin \theta) + \\ & + \rho(\theta, \varphi, \beta)(a_{22} \cos \theta \cos(\varphi - \beta) - a_{13} \sin \beta \sin \theta)] / \sin \theta. \end{aligned} \quad (39)$$

При нахождении уравнения на  $\dot{\beta}$  введем следующие обозначения

$$\begin{aligned} \lambda(\theta, \varphi) = & \lambda_0 + \lambda_1 \cos \theta + \lambda_2 \sin \theta \cos \varphi + \lambda_3 \sin \theta \sin \varphi, \\ h_1(\beta) = & (a_{13}\alpha_1 - a_{11}\alpha_3) \sin \beta - \alpha_2 a_{11} \cos \beta, \\ h_2(\beta) = & \alpha_2 \sin \beta - \alpha_3 \cos \beta, \quad h_3(\beta) = s_2 \cos \beta + s_3 \sin \beta, \\ g_1(\theta, \varphi) = & (\lambda_1 a_{13} - \lambda_3 a_{11}) \sin \theta \cos \varphi + \lambda_2 (a_{11} \sin \theta \sin \varphi - a_{13} \cos \theta), \\ H_1(\theta, \varphi, \beta) = & [B_{12} \cos \theta + (B_{22} \cos \varphi + B_{23} \sin \varphi) \sin \theta] \cos \beta + \\ & + [B_{13} \cos \theta + (B_{23} \cos \varphi + B_{33} \sin \varphi) \sin \theta] \sin \beta, \\ H_2(\beta) = & \alpha_1 a_{22} - a_{13} (\alpha_2 \cos \beta + \alpha_3 \sin \beta) \sin \beta, \\ H_3(\theta, \varphi, \beta) = & \lambda_1 a_{22} \sin \theta \sin(\beta - \varphi) + \lambda_2 (a_{13} \sin \theta \cos \varphi - \\ & - a_{22} \cos \theta) \sin \beta + \lambda_3 (a_{22} \cos \theta \cos \beta - a_{13} \sin \theta \sin \beta \cos \varphi), \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned}
 H_4(\theta, \varphi, \beta) &= a_{22} [B_{11} \cos \theta + (B_{12} \cos \varphi + B_{13} \sin \varphi) \sin \theta] \cos \beta, \\
 H_5(\theta, \varphi, \beta) &= [C_{12} \cos \theta + (C_{22} \cos \varphi + C_{23} \sin \varphi) \sin \theta] \cos \beta + \\
 &+ [C_{13} \cos \theta + (C_{23} \cos \varphi + C_{33} \sin \varphi) \sin \theta] \sin \beta.
 \end{aligned}$$

В силу обозначений (35), (40) из уравнения (1) получим

$$\begin{aligned}
 \rho(\theta, \varphi, \beta) \dot{\beta} &= -a_{13} \rho^2(\theta, \varphi, \beta) \sin \beta + x_1(\theta, \varphi) [\rho(\theta, \varphi, \beta)(a_{22} - a_{11}) + \\
 &+ a_{13} x_1(\theta, \varphi) + h_1(\beta) \lambda(\theta, \varphi) + h_2(\beta) g_1(\theta, \varphi) + a_{11} H_1(\theta, \varphi, \beta)] + \\
 &+ \rho(\theta, \varphi, \beta) [h_2(\beta) H_3(\theta, \varphi, \beta) + a_{13} H_1(\theta, \varphi, \beta) \sin \beta - H_4(\theta, \varphi, \beta) + \\
 &+ H_2(\beta) \lambda(\theta, \varphi)] - h_3(\beta) \cos \beta + s_1 \sin \theta \cos(\varphi - \beta) + H_5(\theta, \varphi, \beta) \cos \theta.
 \end{aligned} \tag{41}$$

Таким образом, система уравнений (1), (2) на ИС (4) и равенстве (8) редуцирована к уравнениям (38), (39), (41), которые в силу обозначений (35), (40) представляют собой нелинейную систему трех дифференциальных уравнений относительно функций  $\theta(t), \varphi(t), \beta(t)$ . Отметим, что для одного ИС класса Гесса [25] в задаче о движении тяжелого твердого тела с неподвижной точкой редукция исходных уравнений приводила к двум дифференциальным уравнениям [26]. Аналогичное свойство имеет место и в задаче об исследовании одного ИС для уравнений класса Кирхгофа–Пуассона [27].

**Один случай разрешимости уравнений (38), (39), (41).** Положим в условиях (19)-(26)

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 = 1, \alpha_2 = 0, \alpha_3 = 0, b_i = 0 \ (i = \overline{0,3}), \lambda_0 = 0, \lambda_1 = B_{11}, \lambda_2 = 0, \lambda_3 = 0, \\
 B_{22} = -B_{11}, B_{33} = -B_{11}, B_{ij} = 0 \ (i \neq j), s_2 = s_3 = 0, C_{ij} = 0 \ (i \neq j), C_{22} = C_{33}.
 \end{aligned} \tag{42}$$

Уравнение (27) рассмотрим в предположении  $\varphi - \beta = \pi/2$ , то есть в силу (42) считаем, что оно выполняется для любых значений  $\rho$ . При условиях (42) уравнения для  $x_2, x_3$  из (1) таковы

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_2 &= a_{13} x_3^2 - a_{13} B_{11} x_3 v_3 + (C_{11} - C_{22}) v_1 v_3 - s_1 v_3, \\
 \dot{x}_3 &= -a_{13} x_2 x_3 - a_{13} B_{11} x_3 v_2 + (C_{22} - C_{11}) v_1 v_2 + s_1 v_2.
 \end{aligned} \tag{43}$$

Поскольку мы имеем особый случай, то вместо уравнения (41) удобно исследовать уравнения (43). Для этой цели положим

$$x_2 = \eta(t) \sin \theta \sin \varphi, \quad x_3 = -\eta(t) \sin \theta \cos \varphi. \tag{44}$$

Запишем уравнения (38), (39) при условии  $x_1 = 0$  с учетом (44)

$$\dot{\theta} = a_{22} \eta(t) \sin \theta, \quad \dot{\varphi} = a_{13} \eta(t) \sin \theta \cos \varphi. \tag{45}$$

Подставив выражения (44) в уравнения (43), найдем

$$\dot{\eta}(t) = -a_{22} \eta^2(t) \cos \theta - a_{13} B_{11} \eta(t) \sin \theta \cos \varphi + (C_{11} - C_{22}) \cos \theta - s_1. \tag{46}$$

Из уравнений (45) вытекает

$$\int_{\varphi_0}^{\varphi} \frac{d\varphi}{\cos \varphi} = \frac{a_{13}}{a_{22}} (\theta - \theta_0). \tag{47}$$

Интегрируя уравнение (47), имеем

$$\cos \varphi = \frac{2\mu_0 e^w}{\mu_0^2 e^{2w} + 1}, \quad w = \frac{a_{13}}{a_{22}} (\theta - \theta_0), \quad \mu_0 = \operatorname{tg} \left( \frac{\varphi_0}{2} + \frac{\pi}{4} \right). \tag{48}$$

Преобразуем уравнение (46), используя замену  $u = \eta(\theta) \sin \theta$ , и с учетом (48) получим

$$u(u'(\theta) + F_1(\theta)) + F_2(\theta) = 0, \tag{49}$$

где

$$F_1(\theta) = \frac{a_{13} B_{11} \sin \theta}{a_{22} \operatorname{ch} \frac{a_{13}}{a_{22}} (\theta - \theta_0)}, \quad F_2(\theta) = \frac{1}{a_{22}} \sin \theta [s_1 - (C_{11} - C_{22}) \cos \theta]. \tag{50}$$

В формулах (50) для простоти записи положено  $\mu_0 = 1$  ( $\varphi_0 = 0$ ). Уравнение (49) относится к уравнению класса Абеля и поэтому не интегрируется в квадратурах.

Если через  $u(\theta)$  обозначить решение уравнения (49), то зависимость  $\theta = \theta(t)$  можно определить подстановкой  $u(\theta)$  в уравнение  $\dot{\theta} = a_{22}u(\theta)$ , полученное из системы (45)

$$\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta}{u(\theta)} = a_{22}(t - t_0). \quad (51)$$

Обозначим решение уравнения (51) через  $\theta(t)$ , тогда  $\varphi(t)$  найдем из (48)

$$\varphi(t) = \arccos \frac{1}{\operatorname{ch} w}, \quad w = \frac{a_{13}}{a_{22}}(\theta(t) - \theta_0). \quad (52)$$

Компоненты  $x_2, x_3$  определим на основании (44), замены  $u = \eta(t) \sin \theta$  и функции  $\theta = \theta(t)$

$$x_2(t) = u(t) \sin \varphi(t), \quad x_3(t) = -u(t) \cos \varphi(t). \quad (53)$$

Примером решения уравнения (49) в квадратурах может служить случай, когда  $s_1 = 0$ ,  $C_{22} = C_{11}$ . Тогда

$$u(\theta) = - \int_{\theta_0}^{\theta} F_1(\theta) d\theta. \quad (54)$$

Функции  $v_i(t)$  установим из формул (33), (48). Они позволяют определить из (4) величину  $x_1$ .

Таким образом, приведен пример, когда система (38), (39), (41) интегрируема в квадратурах. Этот пример можно охарактеризовать как некоторый аналог решения Гесса [27] для задачи о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил.

В общем случае существования одного линейного инвариантного соотношения система дифференциальных уравнений (38), (39), (41) как и в классическом случае решения Гесса [26] не интегрируема в квадратурах.

**Выводы.** Рассмотрены условия существования одного инвариантного соотношения у уравнений (1), (2). Выполнена редукция этих уравнений к системе трех дифференциальных уравнений относительно новых переменных  $\theta(t)$ ,  $\varphi(t)$ ,  $\beta(t)$ . Приведен пример решения редуцированных уравнений.

## РЕЗЮМЕ

У роботі отримані умови існування лінійного інваріантного співвідношення рівнянь руху гіростата під дією потенціальних та гіроскопічних сил з врахуванням змінності гіростатичного моменту. На їх основі проведена редукція початкових рівнянь до системи третього порядку і вказано новий розв'язок цієї системи.

*Ключові слова:* гіростат, гіростатичний момент, інваріантне співвідношення.

## SUMMARY

The terms of existence of linear invariant correlation of gyrostat motion equalizations under the action of potential and gyroscopic forces taking into account changeability of gyrostatic moment are got in this work. On their basis reduction of initial equalizations is conducted to the system of third order is conducted and the new decision of this system is indicated.

*Keywords:* gyrostat, gyrostatic moment, invariant correlation.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Борисов А. В. Динамика твердого тела / А. В. Борисов, И. С. Мамаев. – Москва, Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2001. – 384 с.
2. Горр Г. В. Классические задачи динамики твердого тела / Г. В. Горр, Л. В. Кудряшова, Л. А. Степанова // Київ: Наук. думка. – 1978. – 296 с.
3. Козлов В. В. Методы качественного анализа в динамике твердого тела / В. В. Козлов. – Ижевск: Изд-во РХД. – 2000. – 256 с.
4. Харламов П. В. Лекции по динамике твердого тела / П. В. Харламов. – Новосибирск: Изд-во Новосиб. гос. ун-та, 1965. – 221 с.
5. Liouville J. Dèveloppements sur un chapitre de la Mècanique de Poisson / J. Liouville // J. math. pures et appl. – 1858. – Vol. 3. – P. 1-25.
6. Volterra V. Sur la thèorie des variations des latitudes / V. Volterra // Acta. Math. –1899. – Vol. 22. –P. 201-358.
7. Жуковский Н. Е. О движении твердого тела, имеющего полости, наполненные однородной капельной жидкостью / Н. Е. Жуковский // Собр. соч. – М.-Л: ОГИЗ, 1949. – Т. 2. – С. 152-309.
8. Румянцев В. В. Об управлении ориентацией и о стабилизации спутника роторами / В. В. Румянцев // Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика. – 1970. – Вып. 2. – С. 83-96.

9. Харламов П. В. Об уравнениях движения системы твердых тел / П. В. Харламов // Механика твердого тела. – 1972. – Вып.4. – С. 52-73.
10. Волкова О. С. Маятниковые вращения тяжелого гиристора с переменным гиристорическим моментом / О. С. Волкова, И. Н. Гашененко // Механика твердого тела. – 2009. – Вып. 39. – С. 42-49.
11. Ковалева Л. М. Равномерные вращения вокруг наклонной оси твердого тела с одним маховиком / Л.М. Ковалева, Е.В. Позднякович // Механика твердого тела. – 2000. – Вып. 30. – С. 100-105
12. Волкова О. С. Равномерные вращения вокруг наклонной оси твердого тела, несущего маховик / О. С. Волкова // Механика твердого тела. – 2008. – Вып. 38. – С. 80-86.
13. Волкова О. С. Регулярные прецессии гиристора с неподвижной точкой в поле силы тяжести / О. С. Волкова // Механика твердого тела. – 2010. – Вып. 40. – С. 63-76.
14. Волкова О. С. Регулярные прецессии тяжелого гиристора вокруг вертикальной оси / О. С. Волкова // Труды ин-та прикладной математики и механики. – 2009. – Т. 19. – С. 30-35.
15. Мазнев А. В. Прецессионные движения гиристора с переменным гиристорическим моментом под действием потенциальных и гироскопических сил / А. В. Мазнев // Механика твердого тела. – 2010. – Вып. 40. – С. 91-104.
16. Мазнев А. В. Регулярные прецессии гиристора с переменным гиристорическим моментом под действием потенциальных и гироскопических сил / А. В. Мазнев // Докл. НАН Украины. – 2011. – № 8. – С. 66-72.
17. Мазнев А. В. О прецессии сферического гиристора с переменным гиристорическим моментом в поле силы тяжести / А. В. Мазнев // Вестник Донецкого нац. ун-та. Сер. А: Естественные науки. – 2011. – № 1. – С. 14-18.
18. Мазнев А. В. О двух линейных инвариантных соотношениях уравнений движения гиристора с переменным гиристорическим моментом под действием потенциальных и гироскопических сил / А. В. Мазнев // Механика твердого тела. – Донецк. – 2011. – Вып. 41. – С.51-60.
19. Горр Г. В. О движении симметричного гиристора с переменным гиристорическим моментом в двух задачах динамики / Г. В. Горр, А. В. Мазнев // Нелинейная динамика. – Ижевск, 2012. – Т. 8, № 2. – С. 369-376.
20. Мазнев А. В. О трех инвариантных соотношениях уравнений движения гиристора под действием потенциальных и гироскопических сил / А. В. Мазнев // Вісник Одеського нац. ун-ту. Матем. і мех. – 2011. – Т. 16, вип.16 – С. 158-165.
21. Мазнев А. В. Об одном классе трех инвариантных соотношений уравнений движения гиристора с переменным гиристорическим моментом / А. В. Мазнев // Прикладная математика и механика.– 2011. – Т. 76, вып. 2. – С. 237-246.
22. Yehia H. M. On the motion of a rigid body acted upon by potential and gyroscopic forces, I: The equations of motion and their transformations / H. M. Yehia // J. Mech. Theor. Appl. 1986. –Vol. 5, No 5. – P. 747-754.
23. Горр Г. В. Динамика гиристора, имеющего неподвижную точку / Г. В. Горр, А. В. Мазнев // Донецк: ДонНУ. – 2010. – 364 с.
24. Леви-Чивита Т. Курс теоретической механики / Т. Леви-Чивита, У. Амальди // М.: Изд-во иностр. литер. – 1951. – Т. 2., ч. 2: Динамика систем с конечным числом степеней свободы. – 555 с.
25. Hess W. Über die Eulerchen Bewegungsgleichungen und über eine neue partikuläre Lösung des Problems der Bewegung eines starren schweren Körpers um einen festen Punkt / W. Hess // Math. Ann.– 1890.– В.37, Н. 2.– P. 153-181.
26. Ковалев А. М. Подвижный годограф угловой скорости в решении Гесса задачи о движении тела, имеющего неподвижную точку / А. М. Ковалев // Прикладная математика и механика. – 1968. – Т.32. – Вып. 6. – С. 1111-1118.
27. Горр Г. В. О новом решении уравнений Кирхгофа в случае линейного инвариантного соотношения / Г. В. Горр, Е. К. Узбек // Прикл. математика и механика. – 2005. – Т. 67, вып. 6. – С. 931-939.

*Поступила в редакцию 12.06.2012 г.*

УДК 539.3:534.1

**УПРУГИЕ КОЛЕБАНИЯ ДВУХСЛОЙНОЙ ПЛАСТИНЫ ПРИ ОТСУТСТВИИ НАПРЯЖЕНИЙ НА ТОРЦАХ И СКОЛЬЗЯЩЕМ КОНТАКТЕ СЛОЕВ**

*Е.В. Симбратович, М.В. Фоменко*

В трехмерной постановке рассмотрена задача о гармонических колебаниях двухслойной изотропной пластины, плоские грани которой свободны от усилий. На границе раздела слоев выполняются условия несовершенного контакта. Получены однородные решения задачи, исследованы дисперсионные спектры SH и P-SV волн, фазовые и групповые скорости, частоты запираания.

*Ключевые слова:* двухслойная пластина, установившиеся колебания, метод однородных решений, скользящий контакт, диаграммы дисперсионных кривых, частоты запираания, фазовые и групповые скорости.

**Введение.** Одним из распространенных методов приведения трехмерных краевых задач о равновесии и колебаниях упругих пластин к двумерным задачам является метод однородных решений [1 – 10]. Развитию математической теории поперечно-неоднородных пластин посвящена монография [10]. Применение метода однородных решений в задачах о гармонических колебаниях пластин частично отражено в публикациях [1 – 4] и обзорных статьях [5 – 8]. С использованием данного метода в работах [2 – 4] исследовались колебания двухслойной пластины с учетом различных граничных условий на торцах в случае идеального контакта слоев. Однако, на границе слоев может иметь место условие полного проскальзывания при неразрывности нормальных компонент смещений и напряжений [11].

В данной статье на основе метода И.И. Воровича получено решение задачи о гармонических колебаниях двухслойной пластины, плоские грани которой свободны от напряжений, а на границе раздела слоев пластины выполняются условия скользящего контакта.

**Постановка задачи.** Рассматривается задача об установившихся колебаниях двухслойной изотропной пластины (рис. 1) со свободными от усилий плоскими гранями и скользящим контактом слоев.

Характеристики слоев обозначим:  $\tilde{G}_m$  – модуль сдвига,  $\nu_m$  – коэффициенты Пуассона,  $\rho_m$  – плотности материалов,  $h_m$  – толщины слоев,  $m$  – номер слоя ( $m=1,2$ ). Величины, относящиеся к верхнему слою, будем обозначать индексом (1), к нижнему – индексом (2). Введем безразмерные величины:

$$\begin{aligned} x_1 = \tilde{x}_1/R, \quad x_2 = \tilde{x}_2/R, \quad x_3 = \tilde{x}_3/h = \tilde{x}_3/(\lambda R), \quad \lambda = h/R, \\ h = h_1 + h_2, \quad \lambda_1 = h_1/h, \quad \lambda_2 = h_2/h, \quad \lambda_1 + \lambda_2 = 1, \\ u_{i(m)} = \tilde{u}_{i(m)}/R, \quad \sigma_{ij(m)} = \tilde{\sigma}_{ij(m)}/(2\tilde{G}_2) \quad (i, j = \overline{1,3}), \\ G = \tilde{G}_1/\tilde{G}_2, \quad \eta = \rho_1/\rho_2, \end{aligned}$$

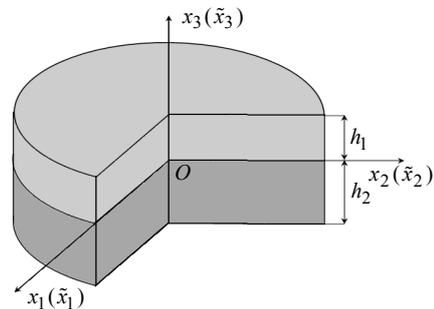


Рис. 1. Двухслойная изотропная пластина

где  $R$  – характерный линейный размер.

Задача построения однородных решений сводится к интегрированию двух систем уравнений

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

с учетом граничных условий

$$\begin{aligned} \sigma_{i(1)}(x_1, x_2, \lambda_1) = 0, \quad \sigma_{i(2)}(x_1, x_2, -\lambda_2) = 0, \\ \sigma_{13(1)}(x_1, x_2, 0) = \sigma_{13(2)}(x_1, x_2, 0) = \sigma_{23(1)}(x_1, x_2, 0) = \sigma_{23(2)}(x_1, x_2, 0) = 0, \\ u_{3(1)}(x_1, x_2, 0) = u_{3(2)}(x_1, x_2, 0), \quad \sigma_{33(1)}(x_1, x_2, 0) = \sigma_{33(2)}(x_1, x_2, 0). \end{aligned} \tag{2}$$

Здесь

$$\begin{aligned} D^2 = \partial_1^2 + \partial_2^2, \quad \partial_i = \partial/\partial x_i \quad (i = \overline{1,3}), \quad \theta_m = \partial_1 u_{1(m)} + \partial_2 u_{2(m)} + \lambda^{-1} \partial_3 u_{3(m)}, \\ \nu_{0(m)} = 1/(1 - 2\nu_m), \quad \Omega_m = \omega h/c_{Sm}, \quad c_{Sm}^2 = \tilde{G}_m/\rho_m, \end{aligned}$$

$\omega$  – круговая частота колебаний, а  $c_{Sm}$  – скорости поперечных волн в слое с номером  $m$ .

**Однородные решения задачи.** Трехмерная краевая задача (1), (2) методом И.И. Воровича приводится к счетному множеству двумерных. С этой целью компоненты векторов перемещений слоев пластины представим суммой вихревого и потенциального решений

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

Вихревое решение  $u_{i(m)}^{(1)}$  определяется соотношениями

$$\begin{aligned} u_{1(m)}^{(1)}(x_1, x_2, x_3) &= p_m(x_3) \partial_2 B(x_1, x_2), \\ u_{2(m)}^{(1)}(x_1, x_2, x_3) &= -p_m(x_3) \partial_1 B(x_1, x_2), \quad u_{3(m)}^{(1)}(x_1, x_2, x_3) = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

в которых  $\lambda^2 D^2 B(x_1, x_2) - \delta^2 B(x_1, x_2) = 0$ . Подставляя выражения (3) в соотношения (1) и (2), получаем спектральную задачу для определения собственных функций  $p_m(x_3)$  и собственных значений  $\delta$ :

$$\begin{aligned} \partial_3^2 p_m(x_3) + l_m^2 p_m(x_3) &= 0, \\ p_1'(\lambda_1) = 0, \quad p_1'(0) = 0, \quad p_2'(0) = 0, \quad p_2'(-\lambda_2) &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

где  $l_m^2 = \Omega_m^2 + \delta^2$ . Собственные функции спектральной задачи (4) получаются такими

$$p_{k(1)}(x_3) = \sin l_{k(1)} x_3, \quad p_{k(2)}(x_3) = \sin l_{k(2)} x_3.$$

Счетное множество собственных значений  $\delta_k$ , в отличие от идеального контакта [2], определяется в явном виде

$$\delta_{k(1)} = \sqrt{\pi k / \lambda_1 - \Omega_1^2}, \quad \delta_{k(2)} = \sqrt{\pi k / \lambda_2 - \Omega_2^2}, \quad \{\delta_k\} = \{\delta_{k(1)}\} \cup \{\delta_{k(2)}\}. \quad (5)$$

Как видно, собственные значения  $\delta_k$  не зависят от коэффициентов Пуассона, являются вещественными или чисто мнимыми. Выражения (5) позволяют исследовать частотные спектры SH волн в двухслойной пластине. Важной характеристикой распространения SH волн являются частоты запириания, фазовые и групповые скорости. Для определения частот запирианий в выражении (5) полагаем  $\delta = 0$ , тогда получаем

$$\Omega_{p(1)} = \pi p / \lambda_1, \quad \Omega_{n(2)} = \pi n / \lambda_2 \quad p, n = 1, 2, \dots$$

Из выражений (5) безразмерные фазовые  $v_p = i\Omega/\delta$  и групповые  $v_g = id\Omega/d\delta$  скорости распространяющихся мод SH волн определяются в явном виде

$$\begin{aligned} v_{p(1)} &= \Omega / \sqrt{\Omega_1^2 - (\pi k / \lambda_1)^2}, \quad v_{g(1)} = \Omega \sqrt{\Omega_1^2 - (\pi k / \lambda_1)^2} / \Omega_1^2, \\ v_{p(2)} &= \Omega / \sqrt{\Omega_2^2 - (\pi k / \lambda_2)^2}, \quad v_{g(2)} = \Omega \sqrt{\Omega_2^2 - (\pi k / \lambda_2)^2} / \Omega_2^2. \end{aligned}$$

Потенциальное решение  $u_{i(m)}^{(2)}$  имеет вид

$$\begin{aligned} u_{j(m)}^{(2)}(x_1, x_2, x_3) &= n_{(m)}(x_3) \partial_j C(x_1, x_2) \quad (j = 1, 2), \\ u_{3(m)}^{(2)}(x_1, x_2, x_3) &= q_{(m)}(x_3) C(x_1, x_2), \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\lambda^2 D^2 C(x_1, x_2) - \gamma^2 C(x_1, x_2) = 0$ . Для определения неизвестных функций  $n_m(x_3)$ ,  $q_m(x_3)$  и параметра разделения переменных  $\gamma$  из выражений (1), (2), (6) получаем системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} n_m''(x_3) + \left[ \Omega_m^2 + (1 + \nu_{0(m)}) \gamma^2 \right] n_m(x_3) + \lambda \nu_{0(m)} q_m'(x_3) &= 0, \\ \lambda (1 + \nu_{0(m)}) q_m''(x_3) + \lambda (\Omega_m^2 + \gamma^2) q_m(x_3) + \nu_{0(m)} \gamma^2 n_m'(x_3) &= 0 \end{aligned} \quad (7)$$

и граничные условия

$$\begin{aligned} \lambda q_1(\lambda_1) + n_1'(\lambda_1) = 0, \quad (\nu_{0(1)} - 1) \gamma^2 n_1(\lambda_1) + \lambda (\nu_{0(1)} + 1) q_1'(\lambda_1) &= 0, \\ \lambda q_1(0) + n_1'(0) = 0, \quad \lambda q_2(0) + n_2'(0) = 0, \quad q_1(0) = q_2(0), \end{aligned}$$

$$G\left((v_{0(1)} - 1)\gamma^2 n_1(0) + \lambda(v_{0(1)} + 1)q_1'(0)\right) = (v_{0(2)} - 1)\gamma^2 n_2(0) + \lambda(v_{0(2)} + 1)q_2'(0),$$

$$\lambda q_2(-\lambda_2) + n_2'(-\lambda_2) = 0, \quad (v_{0(2)} - 1)\gamma^2 n_2(-\lambda_2) + \lambda(v_{0(2)} + 1)q_2'(-\lambda_2) = 0. \quad (8)$$

Системы (7) имеют следующие характеристические уравнения

$$s^4 + s^2\left(\gamma_{1(m)}^2 + \gamma_{2(m)}^2\right) + \gamma_{1(m)}^2\gamma_{2(m)}^2 = 0,$$

где

$$\gamma_{1(m)}^2 = \gamma^2 + k_m^2\Omega_m^2, \quad \gamma_{2(m)}^2 = \gamma^2 + \Omega_m^2, \quad k_m^2 = (1 - 2\nu_m)/(2 - 2\nu_m). \quad (9)$$

Решения данных уравнений имеют вид

$$s_{1(m)} = i\gamma_{1(m)}, \quad s_{2(m)} = -i\gamma_{1(m)}, \quad s_{3(m)} = i\gamma_{2(m)}, \quad s_{4(m)} = -i\gamma_{2(m)}.$$

Следовательно, общее решение систем дифференциальных уравнений (7) имеет вид

$$n_m(x_3) = H_{1(m)} \cos \gamma_{1(m)}x_3 + H_{2(m)} \sin \gamma_{1(m)}x_3 + H_{3(m)} \cos \gamma_{2(m)}x_3 + H_{4(m)} \sin \gamma_{2(m)}x_3,$$

$$\lambda q_m(x_3) = \gamma_{1(m)}\left(H_{2(m)} \cos \gamma_{1(m)}x_3 - H_{1(m)} \sin \gamma_{1(m)}x_3\right) +$$

$$+ a_{2(m)}\left(H_{4(m)} \cos \gamma_{2(m)}x_3 - H_{3(m)} \sin \gamma_{2(m)}x_3\right), \quad (10)$$

где  $a_{2(m)} = \gamma^2/\gamma_{2(m)}$ .

Подстановкой выражений (10) в граничные условия (8) с учетом обозначений (9) получаем однородную систему линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных постоянных  $H_{i(m)}$  ( $i = \overline{1,4}$ ;  $m = 1, 2$ )

$$2\gamma_{1(1)}S_{1(1)}H_{1(1)} - 2\gamma_{1(1)}C_{1(1)}H_{2(1)} + b_{2(1)}S_{2(1)}H_{3(1)} - b_{2(1)}C_{2(1)}H_{4(1)} = 0,$$

$$\Upsilon_1 C_{1(1)}H_{1(1)} + \Upsilon_1 S_{1(1)}H_{2(1)} - 2\gamma^2 C_{2(1)}H_{3(1)} - 2\gamma^2 S_{2(1)}H_{4(1)} = 0,$$

$$2\gamma_{1(1)}H_{2(1)} + b_{2(1)}H_{4(1)} = 0, \quad 2\gamma_{1(2)}H_{2(2)} + b_{2(2)}H_{4(2)} = 0,$$

$$\gamma_{1(1)}H_{2(1)} + a_{2(1)}H_{4(1)} - \gamma_{1(2)}H_{2(2)} - a_{2(2)}H_{4(2)} = 0,$$

$$G\Upsilon_1 H_{1(1)} - 2G\gamma^2 H_{3(1)} - \Upsilon_2 H_{1(2)} + 2\gamma^2 H_{3(2)} = 0,$$

$$2\gamma_{1(2)}S_{1(2)}H_{1(2)} + 2\gamma_{1(2)}C_{1(2)}H_{2(2)} + b_{2(2)}S_{2(2)}H_{3(2)} + b_{2(2)}C_{2(2)}H_{4(2)} = 0,$$

$$\Upsilon_2 C_{1(2)}H_{1(2)} - \Upsilon_2 S_{1(2)}H_{2(2)} - 2\gamma^2 C_{2(2)}H_{3(2)} + 2\gamma^2 S_{2(2)}H_{4(2)} = 0, \quad (11)$$

в которой

$$S_{j(m)} = \sin \gamma_{j(m)}\lambda_m, \quad C_{j(m)} = \cos \gamma_{j(m)}\lambda_m \quad (j, m = 1, 2),$$

$$b_{2(m)} = \left(\gamma^2 + \gamma_{2(m)}^2\right)/\gamma_{2(m)}, \quad \Upsilon_m = (v_{0(m)} - 1)\gamma^2 - (v_{0(m)} + 1)\gamma_{1(m)}^2.$$

На основании решения системы (11) для коэффициентов  $H_{i(m)}$  ( $i = \overline{1,4}$ ,  $m = 1, 2$ ) получаем

$$H_{1(1)} = \xi_1(\Delta_{2(1)} - \tau_1)\gamma_{1(2)}\Delta_{1(2)}\Omega_2^2, \quad H_{2(1)} = -\xi_1\Delta_{1(1)}\gamma_{1(2)}\Delta_{1(2)}\Omega_2^2,$$

$$H_{3(1)} = 2t_1(\Delta_{3(1)} - \xi_1^2)\gamma_{1(2)}\Delta_{1(2)}\Omega_2^2, \quad H_{4(1)} = 2t_1\Delta_{1(1)}\gamma_{1(2)}\Delta_{1(2)}\Omega_2^2,$$

$$H_{1(2)} = \gamma_{1(1)}\Delta_{1(1)}\Omega_1^2\xi_2(\tau_2 - \Delta_{3(2)}), \quad H_{2(2)} = -\gamma_{1(1)}\Delta_{1(1)}\Omega_1^2\xi_2\Delta_{1(2)},$$

$$H_{3(2)} = -2\gamma_{1(1)}\Delta_{1(1)}\Omega_1^2t_2(\Delta_{2(2)} - \xi_2^2), \quad H_{4(2)} = 2\gamma_{1(1)}\Delta_{1(1)}\Omega_1^2t_2\Delta_{1(2)}.$$

Здесь

$$t_m = \gamma_{1(m)}\gamma_{2(m)}, \quad \tau_m = 4\gamma^2\gamma_{1(m)}\gamma_{2(m)}, \quad \xi_m = \gamma^2 + \gamma_{2(m)}^2,$$

$$\Delta_{1(m)} = \xi_m^2 C_{1(m)}S_{2(m)} - \tau_m S_{1(m)}C_{2(m)}, \quad \Delta_{2(m)} = \xi_m^2 S_{1(m)}S_{2(m)} + \tau_m C_{1(m)}C_{2(m)},$$

$$\Delta_{3(m)} = \xi_m^2 C_{1(m)}C_{2(m)} + \tau_m S_{1(m)}S_{2(m)}.$$

Из условия равенства нулю определителя системы (11) получаем дисперсионное уравнение для нахождения собственных значений  $\gamma$

$$P(\gamma, \Omega; G, \eta, \nu_1, \nu_2, \lambda_1, \lambda_2) = G^2 \Delta_{4(1)} \gamma_{1(2)} \Omega_2^2 \Delta_{1(2)} + \eta \gamma_{1(1)} \Omega_1^2 \Delta_{1(1)} \Delta_{4(2)} = 0, \quad (12)$$

где

$$\Omega = \Omega_2, \quad \Delta_{4(m)} = 2\xi_m^2 \tau_m C_{1(m)} C_{2(m)} + (\xi_m^4 + \tau_m^2) S_{1(m)} S_{2(m)} - 2\xi_m^2 \tau_m.$$

Корни уравнения для потенциального состояния (12) в отличие от корней уравнения для вихревого состояния (5) дополнительно зависят от коэффициентов Пуассона  $\nu_m$ . Дисперсионное уравнение (12) может быть использовано для описания частотных спектров P-SV волн.

Одной из основных характеристик P-SV волн являются частоты запирания [12]. Для их определения полагаем в уравнении (12)  $\gamma = 0$  и получаем следующее трансцендентное уравнение

$$P(0, \Omega; G, \eta, \nu_1, \nu_2, \lambda_1, \lambda_2) = s_{2(1)} s_{2(2)} \left( \sqrt{\eta G} k_2 s_{1(1)} c_{1(2)} + k_1 c_{1(1)} s_{1(2)} \right) = 0, \quad (13)$$

где

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

Из уравнения (13) определяются три независимые серии частот запирания, определяемых выражениями

$$\Omega_p = \sqrt{G/\eta} \pi p / \lambda_1, \quad p = 1, 2, \dots, \quad (14)$$

$$\Omega_n = \pi n / \lambda_2, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (15)$$

$$\sqrt{\eta G} k_2 s_{1(1)} c_{1(2)} + k_1 c_{1(1)} s_{1(2)} = 0. \quad (16)$$

Частоты (14), (15) получены в явном виде и не зависят от коэффициентов Пуассона  $\nu_1, \nu_2$  в отличие от корней уравнения (16). При некоторых сочетаниях физико-механических характеристик материалов слоев частоты разных серий могут совпадать. Частоты запирания в вихревом решении совпадают с (14), (15).

Представляют интерес случаи, когда жесткость одного из слоев пластины намного превосходит жесткость другого слоя. Если  $G \rightarrow 0$  (верхний слой мягкий), тогда уравнение (12) имеет вид

$$\left( \xi_1^2 C_{1(1)} S_{2(1)} - \tau_1 S_{1(1)} C_{2(1)} \right) (\sin \gamma \lambda_2 + \gamma \lambda_2) (\sin \gamma \lambda_2 - \gamma \lambda_2) = 0. \quad (17)$$

Из данного уравнения следует, что верхний слой совершает гармонические колебания [12], а нижний находится в состоянии равновесия [9].

При  $G \rightarrow \infty$  (нижний слой абсолютно мягкий) уравнение (13) преобразуется к такому

$$(\sin \gamma \lambda_1 + \gamma \lambda_1) (\sin \gamma \lambda_1 - \gamma \lambda_1) \left( \xi_2^2 C_{1(2)} S_{2(2)} - \tau_2 S_{1(2)} C_{2(2)} \right) = 0. \quad (18)$$

В данном случае верхний слой находится в состоянии равновесия [9], а нижний описывает колебания [12].

Переход к однослойной пластине можно осуществить, если в уравнении (12) устремить толщину одного из слоев к нулю. С этой целью преобразуем дисперсионную функцию  $P(\gamma, \Omega; G, \eta, \nu_1, \nu_2, \lambda_1, \lambda_2)$  к виду

$$G^2 \left( \xi_1^2 \bar{C}_{1(1)} \bar{S}_{2(1)} - \tau_1 \bar{S}_{1(1)} \bar{C}_{2(1)} \right) \left( \xi_1^2 \bar{S}_{1(1)} \bar{C}_{2(1)} - \tau_1 \bar{C}_{1(1)} \bar{S}_{2(1)} \right) \gamma_{1(2)} \Omega_2^2 \Delta_{1(2)} + \\ + \eta \gamma_{1(1)} \Omega_1^2 \Delta_{1(1)} \left( \xi_2^2 \bar{C}_{1(2)} \bar{S}_{2(2)} - \tau_2 \bar{S}_{1(2)} \bar{C}_{2(2)} \right) \left( \xi_2^2 \bar{S}_{1(2)} \bar{C}_{2(2)} - \tau_2 \bar{C}_{1(2)} \bar{S}_{2(2)} \right) = 0.$$

Здесь

$$\bar{S}_{j(m)} = \sin \gamma_{j(m)} \lambda_m / 2, \quad \bar{C}_{j(m)} = \cos \gamma_{j(m)} \lambda_m / 2 \quad (j, m = 1, 2).$$

Раскладывая величины  $S_{j(m)}, C_{j(m)}, \bar{S}_{j(m)}, \bar{C}_{j(m)}$ , зависящие от параметра  $\lambda_1$  в ряд Тейлора в окрестности точки  $\lambda_1 = 0$ , и учитывая малость величин второго и более высоких порядков по сравнению с  $\lambda_1$ , приходим к выводу, что первым слагаемым дисперсионной функции можно пренебречь. Сокращая оставшееся выражение на необращающиеся в ноль множители, получим

$$\left( \Omega_1^2 + 4(1 - k_1^2) \gamma^2 \right) \left( \xi_2^2 \cos(\gamma_{1(2)}/2) \sin(\gamma_{2(2)}/2) - \tau_2 \sin(\gamma_{1(2)}/2) \cos(\gamma_{2(2)}/2) \right) \times \\ \times \left( \xi_2^2 \sin(\gamma_{1(2)}/2) \cos(\gamma_{2(2)}/2) - \tau_2 \cos(\gamma_{1(2)}/2) \sin(\gamma_{2(2)}/2) \right) = 0. \quad (19)$$

Таким образом, имеем дисперсионное уравнение, описывающее частотный спектр колебаний нижнего слоя со свободными от напряжений плоскими гранями [12], и бездисперсную моду  $\Omega_1 = -i\gamma\sqrt{2/(1-\nu_1)}$ , которая зависит только от коэффициента Пуассона верхнего слоя. Аналогичные рассуждения проводим, если  $\lambda_2 \rightarrow 0$ . Тогда из уравнения (12) имеем

$$\left(\xi_1^2 \cos(\gamma_{1(1)}/2) \sin(\gamma_{2(1)}/2) - \tau_1 \sin(\gamma_{1(1)}/2) \cos(\gamma_{2(1)}/2)\right) \times \\ \times \left(\xi_1^2 \sin(\gamma_{1(1)}/2) \cos(\gamma_{2(1)}/2) - \tau_1 (\gamma_{1(1)}/2) \sin(\gamma_{2(1)}/2)\right) \left(\Omega_2^2 + 4(1-k_2^2)\gamma^2\right) = 0. \quad (20)$$

В данном случае полный спектр колебаний состоит из спектра колебаний нижнего слоя со свободными от напряжений плоскими гранями [12] и бездисперсной моды  $\Omega_2 = -i\gamma\sqrt{2/(1-\nu_2)}$ .

Для данного вида колебаний пластины в особом положении здесь оказываются первые три распространяющиеся моды, которые проходят через начало координат  $\gamma = 0, \Omega = 0$ . Данные моды распространяются при любой частоте  $\Omega$ . Чтобы проанализировать скорости этих мод при малых частотах в окрестности начала координат, уравнение (12) упрощаем за счет малости величин  $\gamma$  и  $\Omega$ . При этом для безразмерных фазовых  $v_p = \Omega/\nu, v_g = d\Omega/d\nu$  ( $\nu = \text{Im } \gamma$ ) скоростей имеем

$$v_{p1}(\nu) = \nu \sqrt{\frac{\lambda_2^3(1-k_2^2) - 16G\lambda_1^3(1-k_1^2)}{3\lambda_2 - 48\lambda_1\rho}}, \quad v_{p2} = 2\sqrt{\frac{G}{\eta}(1-k_1^2)}, \quad v_{p3} = 2\sqrt{1-k_2^2}.$$

При  $\nu = 0$  получим

$$v_{p1}(0) = 0, \quad v_{p2}(0) = 2\sqrt{(1-k_1^2)G/\eta}, \quad v_{p3}(0) = 2\sqrt{1-k_2^2}.$$

В низкочастотном диапазоне первая мода обладает дисперсией, а вторая и третья являются бездисперсными. Скорости бездисперсных мод равны значениям пластиночных скоростей [12], соответственно верхнего слоя и нижнего слоев.

Важным является исследование поведения мнимых корней дисперсионного уравнения (12) в высокочастотной коротковолновой области ( $\Omega \gg 1, \nu \gg 1, \nu < \Omega_1, \nu < \Omega_2$ ). Для этого устремим  $\nu \rightarrow \infty$  и получим уравнение

$$\left(\left(1+s_1^2\right)^2 - 4r_1s_1\right) \left(\left(1+s_2^2\right)^2 - 4r_2s_2\right) \left[\eta r_1 \left(\left(1+s_2^2\right)^2 - 4r_2s_2\right) + G^2 r_2 \left(\left(1+s_1^2\right)^2 - 4r_1s_1\right)\right] = 0, \quad (21)$$

в котором

$$r_m^2 = 1 - c^2/c_{pm}^2, \quad s_m^2 = 1 - c^2/c_{sm}^2,$$

$c_{pm}$  – скорости продольных волн в слое с номером  $m$ . Левая часть уравнения (21) состоит из трех множителей. Из равенства нулю первых двух из них получаем уравнения для нахождения скорости волны Рэлея. Из условия равенства нулю третьего множителя имеем уравнение для нахождения скорости  $c_{st}$  волны Стоунли.

Рассмотрим случай соотношений параметров упругости слоев пластины  $G = 1, \eta = 1, \nu_1 = \nu_2 = \nu, \lambda_1 = \lambda_2 = 1/2$ . Тогда дисперсионное уравнение (12) примет вид

$$\left(\xi^2 C_1 S_2 - \tau S_1 C_2\right) \left(2\xi^2 \tau C_1 C_2 + \left(\xi^4 + \tau^2\right) S_1 S_2 - 2\xi^2 \tau\right) = 0, \quad (22)$$

где

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

С целью получения предельных соотношений, описывающих асимптотические значения фазовой скорости на низких и высоких частотах, уравнение (22) преобразуем к виду

$$\left(\xi^2 C_1 S_2 - \tau S_1 C_2\right) \left(\xi^2 \bar{C}_1 \bar{S}_2 - \tau \bar{S}_1 \bar{C}_2\right) \left(\xi^2 \bar{S}_1 \bar{C}_2 - \tau \bar{C}_1 \bar{S}_2\right) = 0,$$

где

$$\bar{C}_j = \cos(\gamma_j/4), \quad \bar{S}_j = \sin(\gamma_j/4) \quad (j=1, 2).$$

Каждый множитель полученного уравнения раскладываем в ряд Тейлора в окрестности точки  $\nu=0$  и  $\Omega=0$ . В результате получим

$$(12\Omega^2 - \nu^4(1-k^2))(\Omega^2 - 4\nu^2(1-k^2))^2 = 0.$$

Из условия равенства нулю первого множителя левой части данного уравнения следует, что предельное значение фазовой скорости первой моды в области низких частот равно нулю. Корень уравнения

$$(\Omega^2 - 4\nu^2(1-k^2))^2 = 0$$

является двукратным. Поэтому при низких частотах для второй и третьей мод имеем

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

В области высоких частот при  $\nu \rightarrow \infty$  уравнение (22) упрощается и сводится к уравнению Рэлея вида

$$((1+s^2)^2 - 4rs)^3 = 0. \tag{23}$$

Трехкратный корень уравнения (23) свидетельствует о наличии трех ветвей (первая, вторая и третья моды). Скорость первой моды при  $\Omega \rightarrow \infty$  стремится к значению корня уравнения Рэлея снизу, а скорости второй и третьей мод – сверху.

Для нахождения частот загибания однородной пластины с расслоением в дисперсионном уравнении (22) положим  $\gamma=0$ . В результате получим две серии частот загибания  $\pi p\sqrt{2(1-\nu)/(1-2\nu)}$  и  $2\pi p$  ( $p=1, \infty$ ). Здесь вторая серия частот является двукратной.

**Анализ результатов численных исследований.** Пусть верхний слой пластины изготовлен из алюминия и характеризуется такими параметрами среды

$$\rho_1 = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3, \quad G_1 = 2,61 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \quad \nu_1 = 0,35, \quad \tilde{n}_{S1} = 3110 \text{ м/с},$$

а нижний – из вольфрама

$$\rho_2 = 18,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3, \quad G_2 = 15,3 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2, \quad \nu_2 = 0,29, \quad \tilde{n}_{S2} = 2860 \text{ м/с}.$$

Рассмотрены следующие варианты: *вариант I* –  $\lambda_1 = 0,1$ ; *вариант II* –  $\lambda_1 = 1/3$ ; *вариант III* –  $\lambda_1 = 0,5$ ; *вариант IV* –  $\lambda_1 = 2/3$ ; *вариант V* –  $\lambda_1 = 0,9$ . Данные таблицы иллюстрируют влияние относительных толщин слоев и условий контакта на изменение первых десяти ненулевых частот загибания мод Р-SV волн, определяемых на основе дисперсионного уравнения (13) для *вариантов I – V*. В шестом столбце указаны значения частот загибания для однородной пластины из вольфрама (*вариант VI*). Каждая ячейка таблицы содержит два значения: в числителе – значения частот загибания при несовершенном контакте слоев пластины, а в знаменателе при идеальном контакте [2].

Таблица

Номер частоты	Значение частот загибания					
	вариант I	вариант II	вариант III	вариант IV	вариант V	вариант VI
1	3,490659	4,712389	6,283185	5,122770	3,794205	5,776561
	3,433713	4,059962	3,374822	2,755599	2,551320	3,141593
2	6,314475	7,671157	6,283185	5,690764	5,305246	6,283185
	6,314475	5,740532	6,353078	5,690764	5,305246	5,776561
3	6,981317	9,424778	11,916072	9,424778	7,588411	6,283185
	6,854563	7,671157	6,863790	7,373134	5,965601	6,283185
4	10,471976	10,144354	12,566371	10,244354	11,382616	11,553123
	10,235968	9,480897	10,120730	9,615642	9,617203	9,424778
5	12,611469	11,429655	12,566371	14,814371	12,397403	12,566371
	12,611469	11,429655	11,916072	12,915632	12,397403	11,553123
6	13,962634	14,137167	13,659139	15,366531	15,176821	12,566371
	13,485445	13,721696	12,712195	14,814371	13,325724	12,566371
7	17,453293	17,625650	18,849556	18,434360	18,971026	17,329684
	16,222990	15,675858	16,854430	17,439189	17,048368	15,707963
8	18,860444	18,849556	18,849556	18,849556	19,979924	18,849556
	18,443925	17,625650	19,084964	18,434360	19,979924	17,329684
9	20,943951	20,488708	24,040633	20,488708	22,765232	18,849556
	18,860444	18,967827	20,433021	19,278478	20,763474	18,849556
10	24,434610	23,561945	25,132741	25,610886	26,559437	23,106246
	21,346022	23,291696	23,564294	23,090348	24,438839	21,991149

Изменение относительных толщин слоев (*варианты I – V*) приводит к значительному изменению первой частоты запираания. Например, для несовершенного контакта слоев максимальное значение первой частоты, равное 6,283185 (*вариант III*), в 1,8 раз превосходит минимальное значение, равное 3,490659 (*вариант I*). Условия контакта слоев приводят к наибольшим изменениям первой частоты запираания для *вариантов III и IV* (в 1,86 раз). С ростом порядкового номера частоты запираания при скользящем контакте слоев растут быстрее, чем при идеальном. Этот факт подтверждается для любых относительных толщин. Совпадение некоторых значений частот запирааний, как при скользящем, так и при идеальном контакте, объясняется тем, что уравнение (13) и аналогичное ему, полученное в работе [2], имеют общий множитель. В однородной пластине с расслоением (22) третья, шестая и девятая частоты совпадают с аналогичными при идеальном контакте (*вариант VI*).

На основании дисперсионного уравнения (12) определяется счетное множество спектральных кривых – зависимостей параметра  $\gamma$  от частоты  $\Omega$  при заданных значениях величин  $G, \eta, \nu_1, \nu_2, \lambda_1, \lambda_2$ . На рис. 2 – 7 приведены дисперсионные спектры P-SV волн в пластине (рис. 2, *a – 7, a*), фазовые (рис. 2, *б –*

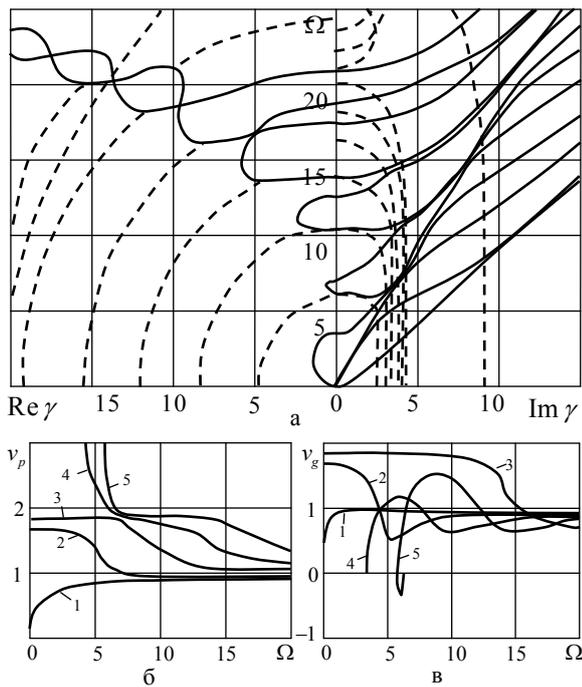


Рис. 2

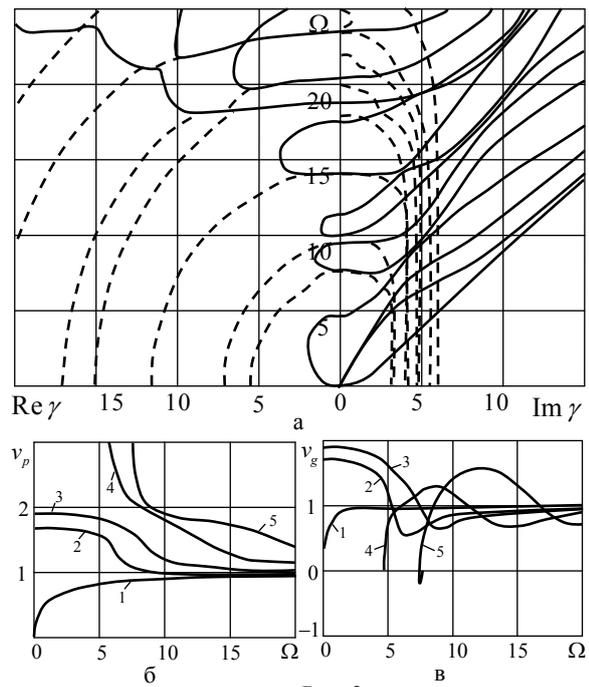


Рис. 3

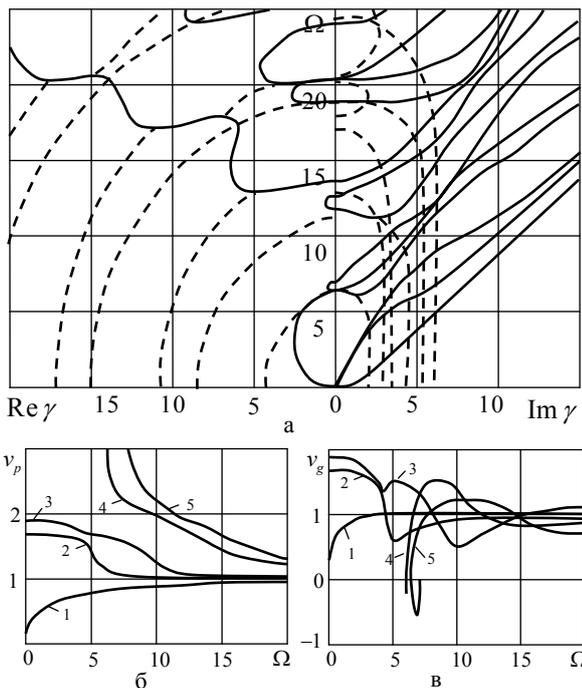


Рис. 4

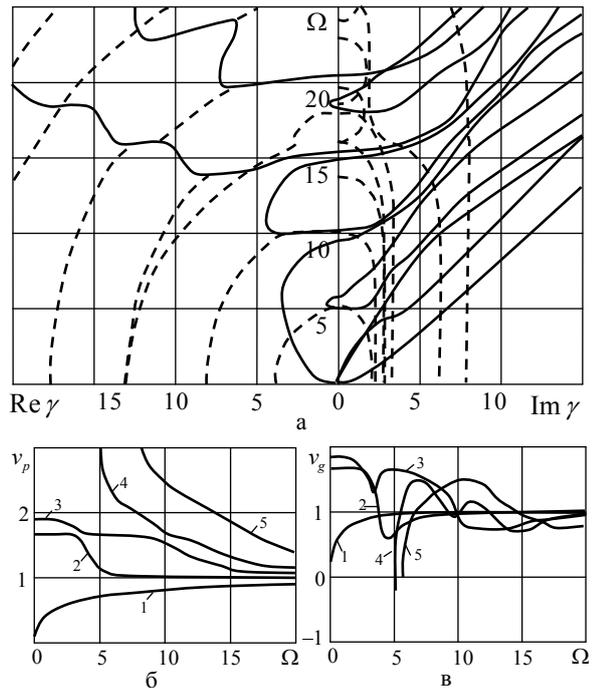
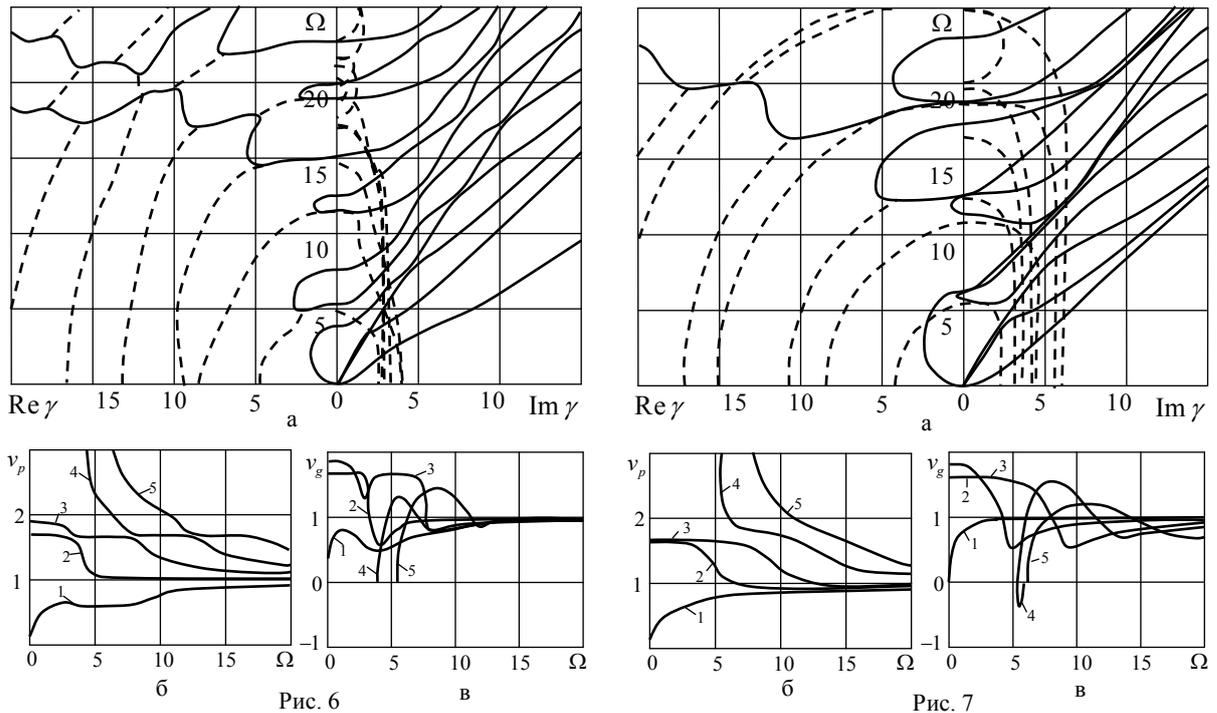


Рис. 5



7, б) и групповые (рис. 2, в – 7, в) скорости распространяющихся мод. Сплошные линии на диаграммах (рис. 2, а – 7, а) соответствуют вещественным и чисто мнимым корням, штриховые – проекциям комплексных ветвей на действительную и мнимую плоскости. Кривая каждой моды состоит из действительных, мнимых и комплексных ветвей и изменяется от нулевой частоты до бесконечной. Комплексные и действительные ветви соединяются в точках минимумов действительных и максимумов комплексных ветвей. Аналогичными свойствами обладают комплексные и мнимые ветви. Дисперсионные кривые ортогональны плоскости  $\Omega = 0$  и оси  $\gamma = 0$  в точках пересечения. Действительные и комплексные моды характеризуют стоячие волны. С увеличением относительной толщины верхнего слоя пластины количество действительных корней в области низких частот не изменяется и равно одному, что также характерно для идеального контакта слоев пластины [2]. Для всех рассматриваемых случаев значение этого корня при  $\Omega = 0$  равно нулю. Мнимые корни спектра соответствуют распространяющимся или бегущим модам. В области  $\Omega \ll 1$  присутствуют три мнимых корня. С увеличением частоты  $\Omega$  их количество изменяется. В частности, при  $\Omega = 15$  для каждого из рассмотренных вариантов количество мнимых корней таково: I – 9, II – 9, III – 9, IV – 8, V – 8, VI – 9. В диапазоне частот  $0 \leq \Omega \leq 5$  и в области  $0 \leq \text{Re } \gamma \leq 20$ ,  $0 \leq \text{Im } \gamma \leq 15$  количество комплексных корней не изменяется и равно пяти. Дисперсионные кривые обладают важной особенностью: участки мнимых ветвей для определенных частот запираения опускаются ниже частоты запираения, что объясняется наличием обратной волны. Это характерно, например, для пятой мнимой моды (рис. 2, а и 3, а), четвертой и пятой мод (рис. 4, а), четвертой моды (рис. 5, а и 7, а).

Фазовая скорость на ненулевых частотах запираения стремится к бесконечности (рис. 2, б – 7, б), а групповая скорость равна нулю (рис. 2, в – 7, в). Этот факт объясняется тем, что в стоячей волне при  $\gamma = 0$  энергия не переносится. На нулевой частоте запираения групповая и фазовая скорости для первой, второй и третьей бегущих мод равны между собой. В высокочастотном диапазоне все распространяющиеся моды в двухслойном волноводе становятся бездисперсными. Значения их групповых скоростей мало отличаются от значений фазовых скоростей. Поведение групповых скоростей носит более сложный характер (рис. 2, в – 7, в), чем фазовых. Здесь четко выражены локальные экстремумы каждой моды. С ростом номера мнимой ветви количество таких максимумов и минимумов увеличивается. На графиках изменения групповых скоростей присутствуют отрицательные участки, что соответствует эффекту обратной волны. Наибольшее по модулю отрицательное значение групповой скорости  $v_g = -0,59$  (вариант III) имеет пятая мода, а наименьшее  $v_g = -0,14$  (вариант I) имеет также пятая мода.

**Выводы.** В работе методом однородных решений исходная трехмерная задача приведена к счетному множеству двумерных. Решение задачи состоит из вихревого и потенциального состояний. Собственные значения и собственные функции вихревого решения получены в явном виде. Собственные функции потенциального состояния также найдены в аналитическом виде, а для определения собственных значений получено трансцендентное дисперсионное уравнение в форме, приспособленной для эффек-

тивного проведения численных исследований. На основе дисперсионного уравнения получено уравнение для определения частот заперания, множество которых состоит из трех независимых серий. Найденны асимптотические значения фазовых скоростей мод при низких и высоких частотах. Для высокочастотного диапазона получены уравнения Рэлея и Стоунли. Выявлено, что данные уравнения не зависят от относительных толщин слоев. Как частный случай получено уравнение для однородной пластины с расслоением, которое в высокочастотном диапазоне преобразуется к уравнению Рэлея утроенной кратности. С помощью предельных переходов получены уравнения для малых и больших относительных жесткостей. Также найдены, как частный случай, уравнения для однослойной пластины в случае стремления к нулю толщины одного из слоев пластины. На основании численных исследований дисперсионных уравнений изучено влияние относительных толщин слоев на структуру дисперсионных спектров.

## РЕЗЮМЕ

У тривимірній постановці розглянуто задачу про гармонічні коливання двошарової ізотропної пластины, плоскі грані якої вільні від зусиль. На межі поділу шарів виконуються умови неідеального контакту. Одержано однорідні розв'язки задачі, досліджено дисперсійні спектри SH і P-SV хвиль, фазові та групові швидкості, частоти запирання.

*Ключові слова:* двошарова пластина, усталені коливання, метод однорідних розв'язків, ковзний контакт, діаграми дисперсійних кривих, частоти запирання, фазові та групові швидкості.

## SUMMARY

In three-dimensional statement the problem about harmonious vibrations of a two-layer isotropic plate which flat faces are free from stresses is considered. On bedding interface conditions of nonideal contact are satisfied. Homogeneous solutions of the problem are received, dispersive curves of SH and P-SV waves, phase and group velocities, cut-off frequencies are investigated.

*Keywords:* two-layer plate, elastic vibrations, a method of the homogeneous solutions, sliding contact, diagrams of dispersive curves, cut-off frequencies, phase and group speeds.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Алтухов Е. В. Трехмерные задачи установившихся колебаний изотропных пластин / Е. В. Алтухов, Ю. В. Мысовский, Ю. В. Панченко // Теоретическая и прикладная механика. – 1996. – Вып. 26. – С. 13-19.
2. Алтухов Е. В. Упругие колебания двухслойных пластин со свободными от напряжений плоскими гранями / Е. В. Алтухов, Е. В. Симбратович // Труды Ин-та прикладной математики и механики НАН Украины. – 2011. – Т. 22. – С. 5-14.
3. Алтухов Е. В. Упругие колебания двухслойной пластины со свободной от усилий верхней и защемленной нижней плоскими гранями / Е. В. Алтухов, Е. В. Симбратович, М. В. Фоменко // Проблемы вычислительной механики и прочности конструкций. – 2012. – Вып. 19. – С. 3-9.
4. Алтухов Е. В. Установившиеся колебания упругих двухслойных пластин с жесткими плоскими гранями / Е. В. Алтухов, Е. В. Куцай, М. В. Фоменко // Вісн. Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А. Природн. науки. – 2010. – № 2. – С. 38-46.
5. Ворович И. И. Некоторые математические вопросы теории пластин и оболочек / И. И. Ворович // Труды II Всесоюзного съезда по теоретической и прикладной механике. Обзорные доклады (Москва, 1964 г.). – М: Наука. 1966. – Вып. 3. – С. 116-136.
6. Ворович И. И. Некоторые результаты и проблемы асимптотической теории пластин и оболочек / И. И. Ворович // Материалы I Всесоюзной школы по теории и численным методам расчета оболочек и пластин (Тбилиси, 1974 г.). – Тбилиси: Из-во Тбилисского ун-та. 1975. – С. 50-149.
7. Космодамианский А. С. Концентрация внутренней энергии в многосвязных телах / А. С. Космодамианский // Прикладная механика. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 131-151.
8. Космодамианский А. С. Пространственные задачи теории упругости для многосвязных пластин: обзор / А. С. Космодамианский // Прикладная механика. – 1983. – Т. 19, № 12. – С. 3-21.
9. Лурье А. И. К теории толстых плит / А. И. Лурье // Прикладная математика и механика. – 1942. – Т. 6, вып. 2-3. – С. 151-168.
10. Устинов Ю. А. Математическая теория поперечно-неоднородных плит / Ю. А. Устинов. – Ростов н/Д.: ООО ЦВВР, 2006. – 257 с.
11. Марчук А. В. Трехмерное аналитическое решение для слоистых плит с учетом проскальзывания слоев / А. В. Марчук // Прикладная механика. – 1997. – Т. 33, № 9. – С. 10-14.
12. Гринченко В. Т. Гармонические колебания и волны в упругих телах / В. Т. Гринченко, В. В. Мелешко // – К.: Наук. думка, 1981. – 284 с.

*Поступила в редакцию 14.08.2012 г.*

УДК 531.38

**О ЛИНЕЙНОМ ИНВАРИАНТОМ СООТНОШЕНИИ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ ТЯЖЕЛОГО ГИРОСТАТА С ПЕРЕМЕННЫМ ГИРОСТАТИЧЕСКИМ МОМЕНТОМ**

*Е.К. Щетинина*

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

Изучены условия существования линейного инвариантного соотношения уравнений движения гиростата под действием силы тяжести в случае, когда гиростатический момент зависит от времени.

*Ключевые слова:* гиростат, гиростатический момент, инвариантное соотношение.

**Введение.** Модель системы тел, состоящей из произвольного по распределению масс тела носителя и носимого тела симметричной формы (ротора), широко используется в теории управления и стабилизации движения механических систем [1 – 3]. Теоретические основы в исследовании движений гиростата с переменным гиростатическим моментом заложены в работах [3 – 6]. Наиболее общая модель гиростата предложена П.В. Харламовым [3], так как она описывает случай геометрически несимметричного тела.

К настоящему времени условия существования различных классов движения гиростата под действием силы тяжести изучены в работах [7 – 13]. Поскольку в ряде случаев исследование уравнений движения тяжелого гиростата с переменным гиростатическим моментом может быть проведено с использованием методов решения обратных задач механики и метода инвариантных соотношений дифференциальных уравнений, то естественно изучаемое движение гиростата описывать определенными инвариантными соотношениями. При таком подходе на начальном этапе целесообразно рассматривать случай линейных инвариантных соотношений. Вариант одного линейного инвариантного соотношения в данной задаче исследован лишь частично [13]. В данной статье при изучении линейного инвариантного соотношения получены результаты, которые существенно дополняют результаты статьи [13].

**Постановка задачи.** Запишем уравнения движения гиростата с переменным гиростатическим моментом под действием силы тяжести

$$\dot{\mathbf{x}} = (\mathbf{x} + \lambda \boldsymbol{\alpha}) \times \mathbf{ax} - L \boldsymbol{\alpha} + \mathbf{s} \times \mathbf{v} \quad (1), \quad \dot{\mathbf{v}} = \mathbf{v} \times \mathbf{ax}, \quad \dot{\lambda} = L \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$  – момент количества движения;  $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$  – единичный вектор, указывающий направление силы тяжести;  $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  – единичный вектор гиростатического момента;  $\lambda$  – величина гиростатического момента;  $L$  – проекция действующих на тело-носитель сил на ось вращения;  $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3) = s(e_1, e_2, e_3)$ ;  $e_i (i = \overline{1,3})$  – компоненты единичного вектора  $\mathbf{e}$ , направленного из неподвижной точки  $O$  в центр тяжести  $C$ ;  $s = mg \left| \overline{OC} \right|$ ;  $m$  – масса,  $g$  – ускорение свободного падения;  $\mathbf{a} = (a_{ij}) (i, j = \overline{1,3})$  – гирационный тензор; точка над переменными – производная по времени.

Уравнения (1), (2) допускают два интеграла

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = 1, \quad (\mathbf{x} + \lambda \boldsymbol{\alpha}) \cdot \mathbf{v} = k, \quad (3)$$

Запишем компоненты вектора угловой скорости гиростата  $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{ax} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$

$$\omega_1 = a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3, \quad \omega_2 = a_{12}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3, \quad \omega_3 = a_{13}x_1 + a_{23}x_2 + a_{33}x_3. \quad (4)$$

Тогда в скалярной форме из уравнений (1), (2) получим

$$\dot{x}_1 = (x_2 + \alpha_2 \lambda) \omega_3 - (x_3 + \alpha_3 \lambda) \omega_2 - \alpha_1 \dot{\lambda} + s_2 v_3 - s_3 v_2, \quad (5)$$

$$\dot{x}_2 = (x_3 + \alpha_3 \lambda) \omega_1 - (x_1 + \alpha_1 \lambda) \omega_3 - \alpha_2 \dot{\lambda} + s_3 v_1 - s_1 v_3, \quad (6)$$

$$\dot{x}_3 = (x_1 + \alpha_1 \lambda) \omega_2 - (x_2 + \alpha_2 \lambda) \omega_1 - \alpha_3 \dot{\lambda} + s_1 v_2 - s_2 v_1, \quad (7)$$

$$\dot{v}_1 = \omega_3 v_2 - \omega_2 v_3, \quad \dot{v}_2 = \omega_1 v_3 - \omega_3 v_1, \quad \dot{v}_3 = \omega_2 v_1 - \omega_1 v_2. \quad (8)$$

Интегралы (3) представим в следующем виде

$$v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = 1, \quad x_1 v_1 + x_2 v_2 + x_3 v_3 + \lambda (\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \alpha_3 v_3) = k. \quad (9)$$

Поставим задачу об исследовании уравнений (5) – (8) линейного инвариантного соотношения

$$x_1 - (b_0 + b_1v_1 + b_2v_2 + b_3v_3) = 0, \quad (10)$$

в котором постоянные  $b_i$  ( $i = \overline{0,3}$ ) подлежат определению. Отметим, что в случае постоянного гиристатического момента известны решения [14,15], в которых  $b_1 = b_2 = b_3 = 0$ . Поэтому интерес представляет вариант, когда для задачи (1), (2) эти величины отличны от нуля. Вычислим производную от левой части соотношения (10) в силу условий (5), (8) и учтем выражение (4)

$$\begin{aligned} & x_2(a_{13}x_1 + a_{23}x_2 + a_{33}x_3) - x_3(a_{12}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3) - \alpha_1\dot{\lambda} + (a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3) \cdot \\ & \cdot [(b_3 - s_2)v_2 - (b_2 + s_3)v_3] + (a_{12}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3)[-(b_3 - s_2)v_1 + b_1v_3 - \alpha_3\lambda] + \\ & + (a_{13}x_1 + a_{23}x_2 + a_{33}x_3)[(b_2 + s_3)v_1 - b_1v_2 + \alpha_2\lambda] = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

В данной статье в исследовании уравнений (10), (11) будем использовать известный подход, [16].

**Условия существования инвариантного соотношения (10) в случае  $\lambda = \lambda_0 + \lambda_1v_1 + \lambda_2v_2 + \lambda_3v_3$ .** В силу указанного выше метода в уравнение (11) необходимо ввести значение

$$x_1 = b_0 + b_1v_1 + b_2v_2 + b_3v_3, \quad (12)$$

полученное из (10), и определить класс функций  $\lambda$ , который используется в (11). Если считать, что уравнение обращается в тождество для любых значений  $x_2, x_3, \lambda, \dot{\lambda}$ , то получим  $\alpha = 0$ , что невозможно по постановке задачи. Поэтому данную задачу будем решать в предположении, что функция  $\lambda$  является многочленом по переменным  $v_1, v_2, v_3$ . Так как квадратичная часть по переменным  $x_2, x_3$  должна тождественно для всех  $x_2, x_3$  отображаться в нуль, то из (11) следует

$$a_{12} = a_{23} = 0, \quad a_{22} = a_{33}. \quad (13)$$

В силу условий (13) первая координатная ось, относительно которой задано инвариантное соотношение (10), ортогональна круговому сечению гирационного эллипсоида, построенного для неподвижной точки. При рассмотрении выражения в (11), которое содержит переменные  $x_2, x_3$  в первой степени, приходим к выводу о том, что функция  $\lambda(v_1, v_2, v_3)$  должна иметь вид

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_1v_1 + \lambda_2v_2 + \lambda_3v_3. \quad (14)$$

Вид функции  $\lambda$  позволяет найти достаточное условие решения задачи, что важно в проблеме управления движением гиристата на инвариантном соотношении (10). Запишем уравнения Пуассона (8) с учетом выражений (4) и условий (13)

$$\begin{aligned} \dot{v}_1 &= (a_{22}x_3 + a_{13}x_1)v_2 - a_{22}x_2v_3, \quad \dot{v}_2 = (a_{13}x_3 + a_{11}x_1)v_3 - (a_{22}x_3 + a_{13}x_1)v_1 \\ \dot{v}_3 &= a_{22}x_2v_1 - (a_{13}x_3 + a_{11}x_1)v_2. \end{aligned} \quad (15)$$

Подставим выражения (10), (14) в уравнение (11), используя для нахождения  $\dot{\lambda}$  условия (15). Требуя, чтобы полученное равенство являлось тождеством для всех  $x_2, x_3, v_1, v_2, v_3$ , получим условия

$$\alpha_2 = 0, \quad \alpha_3 = -\mu\alpha_1, \quad s_2 = 0, \quad s_3 = 0, \quad b_i = -\alpha_1\lambda_i \quad (i = \overline{0,3}), \quad \mu = a_{13}/a_{22}. \quad (16)$$

Используя равенство  $\alpha_1^2 + \alpha_3^2 = 1$  и второе условие из системы (16), найдем компоненты  $\alpha_1, \alpha_3$ :

$$\alpha_1 = 1/\sqrt{1+\mu^2}, \quad \alpha_3 = -\mu/\sqrt{1+\mu^2}. \quad (17)$$

В силу (17) можно сделать вывод о том, что направление гиристатического момента гиристата зависит от компонент  $a_{13}, a_{22}$  гирационного тензора. Из третьего и четвертого равенства системы (16) следует, что центр тяжести гиристата лежит на той оси, относительно которой задано инвариантное соотношение (10). Из пятого равенства системы (16) на основании соотношения (10) имеем

$$x_1 + \alpha_1\lambda = 0. \quad (18)$$

Общий момент движения гиристата  $\mathbf{x} + \lambda\alpha$  в силу  $s_2 = 0, s_3 = 0$  и (18) ортогонален вектору  $\mathbf{s}$

$$(\mathbf{x} + \lambda\alpha) \cdot \mathbf{s} = 0.$$

Это соотношение является аналогом инвариантного соотношения Гесса в классической задаче [14]. При-

мечательным свойством условий (16) является то, что параметры  $\lambda_i$  ( $i = \overline{0,3}$ ) остаются произвольными. Поскольку соотношения (3) являются первыми интегралами уравнений (1), (2), то интегрирование последних уравнений на инвариантных соотношениях (10) можно свести к анализу системы

$$\dot{x}_2 = a_{13}x_2^3 - \alpha_1\lambda(a_{11} + \mu a_{13})x_3 + \mu a_{11}\alpha_1^2\lambda^2 - s_1v_3, \quad (19)$$

$$x_2v_2 + x_3v_3 = k + \alpha_1\lambda\mu v_3, \quad v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = 1, \quad (20)$$

$$\dot{v}_1 = (a_{22}x_3 - a_{13}\alpha_1\lambda)v_2 - a_{22}x_2v_3, \quad (21)$$

$$\dot{v}_2 = (a_{13}x_3 - a_{11}\alpha_1\lambda)v_3 - (a_{22}x_3 - a_{13}\alpha_1\lambda)v_1, \quad (22)$$

$$\dot{v}_3 = a_{22}x_2v_1 - (a_{13}x_3 - a_{11}\alpha_1\lambda)v_2. \quad (23)$$

**Интегрирование системы (19) – (23).** Вместо переменных  $v_i$  ( $i = \overline{1,3}$ ) введем новое  $\theta, \varphi$

$$v_1 = \cos \theta, \quad v_2 = \sin \theta \cos \varphi, \quad v_3 = \sin \theta \sin \varphi. \quad (24)$$

Тогда геометрический интеграл из (20) становится тождеством, а функция  $\lambda$  из (14) примет вид

$$\lambda(\theta, \varphi) = \lambda_0 + \lambda \cos \theta + (\lambda_2 \cos \varphi + \lambda_3 \sin \varphi) \sin \theta. \quad (25)$$

Из первого соотношения системы (20) следует

$$x_3 = (k + \alpha_1\lambda(\theta, \varphi)\mu \sin \theta \sin \varphi - x_2 \sin \theta \cos \varphi) / (\sin \theta \sin \varphi). \quad (26)$$

Поставим значения (24), (26) в уравнения (19), (21)-(23)

$$\begin{aligned} \dot{x}_2 &= \sin^{-2} \theta \sin^{-2} \varphi \{ (k - x_2 \sin \theta \cos \varphi) [ a_{13} (k - x_2 \sin \theta \cos \varphi) - \alpha_1 \beta_0 \lambda(\theta, \varphi) \sin \theta \sin \varphi ] - s_1 \sin^3 \theta \sin^3 \varphi \}, \\ \dot{\theta} &= a_{22} \sin^{-1} \theta \sin^{-1} \varphi (x_2 \sin \theta - k \cos \varphi), \end{aligned} \quad (28)$$

$$\dot{\varphi} = \sin^{-2} \theta \sin^{-1} \varphi [ a_{13} x_2 \sin^2 \theta \cos \varphi + k (a_{22} \cos \theta \sin \varphi - a_{13} \sin \theta) + \alpha_1 \beta_0 \lambda(\theta, \varphi) \sin^2 \theta \sin \varphi ]. \quad (29)$$

Здесь  $\beta_0 = (a_{11}a_{22} - a_{13}^2) / a_{22} > 0$ . Система (27)-(29) является нелинейной третьего порядка. Ее интегрирование в общем случае представляет собой сложную задачу. Однако в некоторых частных случаях можно найти решение системы (27)-(29) в квадратурах. Пусть в уравнениях (27)-(29) постоянная  $k = 0$ . Из соотношения (28) следует выражение для  $x_2$

$$x_2 = a_{22}^{-1} \dot{\theta} \sin \varphi. \quad (30)$$

Внесем  $x_2$  из (30) в уравнение (27) и воспользуемся соотношением (29). Тогда получим уравнение

$$\ddot{\theta} + s_1 a_{22} \sin \theta = 0,$$

которое позволяет определить функцию  $\theta = \theta(t)$  путем обращения интеграла

$$\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta}{\sqrt{2s_1 a_{22} \cos \theta + c_0}} = t - t_0, \quad (31)$$

в котором  $c_0$  – произвольная постоянная. Рассмотрим случай, когда функция  $\theta(t)$  является эллиптической функцией Якоби. С этой целью формулу (31) приведем к виду

$$\int_{\theta_0}^{\theta} \frac{d\theta_1}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \theta_1}} = \sigma_0 (t - t_0), \quad \theta_1 = \theta/2 \quad (32)$$

где

$$\kappa^2 = 4s_1 a_{22} / (2s_1 a_{22} + c_0), \quad 2\sigma_0 = \sqrt{2s_1 a_{22} + c_0}. \quad (33)$$

В соотношениях (33) полагаем  $s_1 > 0$ ,  $c_0 > 2s_1 a_{22}$ . Это неравенство служит ограничением на  $c_0$ .

На основании общей теории эллиптических функций из (32) получим

$$\theta(t) = 2 \operatorname{am} \nu, \quad \nu = \sigma_0(t - t_0), \quad \sin \theta = 2 \operatorname{sn} \nu \operatorname{cn} \nu, \quad \cos \theta = \operatorname{cn}^2 \nu - \operatorname{sn}^2 \nu, \quad (34)$$

где  $\operatorname{am} \nu$ ,  $\operatorname{sn} \nu$ ,  $\operatorname{cn} \nu$  – эллиптические функции.

Выражение для  $x_2$  из формулы (30) запишем на основании уравнения  $\dot{\theta} = \sqrt{2s_1 a_{22} \cos \theta(t) + c_0}$  следующим образом

$$x_2 = a_{22}^{-1} \sin \phi(t) \sqrt{2s_1 a_{22} \cos \theta(t) + c_0}. \quad (35)$$

Из равенств (25), (35) получим уравнение для определения функции  $\varphi(t)$

$$\dot{\varphi} = \psi_0(t) + \psi_1(t) \cos \varphi + \psi_2(t) \sin \varphi, \quad (36)$$

где

$$\begin{aligned} \psi_0(t) &= -\alpha_1 \beta_0 (\lambda_0 + \lambda_1 \cos \theta(t)), \quad \psi_1(t) = \mu \sqrt{2s_1 a_{22} \cos \theta(t) + c_0} + \alpha_1 \beta_0 \lambda_2 \sin \theta(t), \\ \psi_2(t) &= \alpha_1 \beta_0 \lambda_3 \sin \theta(t). \end{aligned} \quad (37)$$

Вводя в уравнение (36) вместо  $\varphi$  переменную  $u$ :

$$u = \operatorname{tg} \tau / 2, \quad (38)$$

приходим к уравнению класса Риккати

$$2\dot{u} = \left[ (\psi_0(t) + \psi_1(t)) + 2\psi_2(t)u + (\psi_0(t) - \psi_1(t))u^2 \right]. \quad (39)$$

Здесь функции  $\psi_i(t)$  ( $i = \overline{0,2}$ ) имеют вид (37). Если через  $u = u(t)$  обозначить решение уравнения (39), тогда  $\tau = \tau(t)$  определим из формулы (38)

$$\varphi(t) = 2 \operatorname{arctg} u(t). \quad (40)$$

Подстановка функции  $\theta(t)$  из системы (34) и  $\varphi(t)$  из соотношения (40) в равенство (35) позволяет найти зависимость  $x_2 = x_2(t)$ . На основании формул (24)-(26) получим функции  $v_i = v_i(t)$  ( $i = \overline{1,3}$ ),  $\lambda = \lambda(t)$ ,  $x_3 = x_3(t)$ , то есть выполним задачу интегрирования системы (27)-(29).

**Пример решения системы (27)-(29) в квадратурах.** Поскольку уравнение (39) в общем случае не интегрируется, то целесообразно привести пример разрешимости (39) в квадратурах. Для этого в формулах (37) положим  $\lambda_0 = \lambda_1 = \lambda_3 = 0$ . В этом случае функция (25) упрощается

$$\lambda(\theta, \varphi) = \lambda_2 \sin \theta \cos \varphi. \quad (41)$$

В силу (18) инвариантное соотношение (10) примет вид

$$x_1(\theta, \varphi) = -\alpha_1 \lambda_2 \sin \theta \cos \varphi. \quad (42)$$

На основании принятых условий можно записать решение уравнения (36)

$$\phi(t) = 2 \operatorname{arctg} \exp(\Phi(t)) - \pi/2, \quad (43)$$

где

$$\Phi(t) = \mu(\theta(t) - \theta_0) - \alpha_1 \beta_0 \lambda_2 \int_{t_0}^t \sin \theta(t) dt. \quad (44)$$

Принимая во внимание формулы (24)-(26), (41), (42), запишем полученное решение

$$\begin{aligned} x_1 &= -\alpha_1 \lambda_2 \sin \theta(t) \cos \varphi(t), \quad x_2 = a_{22}^{-1} \sin \phi(t) \sqrt{2s_1 a_{22} \cos \theta(t) + c_0} \\ x_3 &= a_{22}^{-1} \left( \alpha_1 a_{13} \lambda_2 \sin \theta(t) - \sqrt{2s_1 a_{22} \cos \theta(t) + c_0} \right) \cos \phi(t), \end{aligned} \quad (45)$$

$$v_1 = \cos \theta(t), \quad v_2 = \sin \theta(t) \cos \varphi(t), \quad v_3 = \sin \theta(t) \sin \varphi(t), \quad \lambda = \lambda_2 \sin \theta(t) \cos \varphi(t).$$

В формулах (45) функции  $\theta(t)$  и  $\varphi(t)$  задаются соотношением из (34), (43), (44). Отметим, что в соот-

ношениях (45) параметр  $\lambda_2$  может принимать любые значения. В силу равенства  $k = 0$ , и условия (18) решение (34), (43)-(45) характеризуется свойством ортогональности момента количества движения гиростата вектору вертикали  $\mathbf{v}$  и вектору  $\mathbf{s}$ . Аналогичные свойства имеет решение Гесса [14].

Покажем, что полученные в данной статье результаты являются новыми. В статье [13] предполагается, что наряду с инвариантными соотношениями  $\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\beta} = 0$  ( $\boldsymbol{\omega}$  – угловая скорость гиростата,  $\boldsymbol{\beta}$  –

неизменный в гиростате вектор) выполняются соотношения  $\mathbf{K} \cdot \mathbf{e} = K_0$ ,  $\mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\beta} = 0$ , где  $\mathbf{e} = \frac{\mathbf{s}}{s} \perp \boldsymbol{\beta}$ ,

$\mathbf{K} = \mathbf{x} + \lambda \mathbf{a}$ . Поскольку в решении уравнений (1),(2), полученном в данной статье, имеет место равенство (18), а в решении [13]  $\mathbf{s} \perp \boldsymbol{\beta}$ , то очевидно, что решение (45) отличается от решения [13].

## РЕЗЮМЕ

Вивчено умови існування лінійного інваріантного співвідношення рівнянь руху гіростата під дією сили тяжіння у випадку, коли гіростатичний момент залежить від часу.

*Ключові слова:* гіростат, гіростатичний момент, інваріантне співвідношення.

## SUMMARY

The conditions of the existence of linear invariant relation of the equations of gyrostat's motion under the force of gravity in the case when gyrostatic moment depends on the time are studied in the article.

*Keywords:* gyrostat, gyrostatic moment, invariant relation.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Румянцев В. В. Об управлении ориентацией и о стабилизации спутника роторами / В. В. Румянцев // Вестн. Моск. ун-та. Математика, механика. – 1970. – № 2. – С. 83-96.
2. Ковалев А. М. Нелинейные задачи управления и наблюдения в теории динамических систем / А. М. Ковалев. – Киев: Наук. думка. – 1980. – 175с.
3. Харламов П. В. Об уравнениях движения системы твердых тел / П. В. Харламов // Механика твердого тела. – 1972. – Вып. 4. – С.52-73.
4. Liouville J. Développements sur un chapitre de la Mécanique de Poisson / J. Liouville // J. math. pures et appl. – 1985. – Vol. 3. – P. 1-25.
5. Volterra V. Sur la théorie des variations des latitudes / V. Volterra // Acta. Math. –1899. –Vol. 22. – P. 201-358.
6. Жуковский Н. Е. О движении твердого тела, имеющего полости, наполненные однородной капельной жидкостью / Н. Е. Жуковский // Собр. соч. – М.-Л.: ОГИЗ. – 1949. – Т. 2. – С. 152-309.
7. Дружинин Э. И. О перманентных вращениях уравновешенного неавтономного гиростата / Э. И. Дружинин // Прикладная математика и механика. – 1999. – Т. 63, вып. 5. – С. 825-826.
8. Ковалева Л. М. Равномерные вращения вокруг наклонной оси твердого тела с одним маховиком / Л. М. Ковалева, Е. В. Позднякович // Механика твердого тела. – 2000. – Вып. 30. – С. 100-105.
9. Волкова О. С. Равномерные вращения вокруг наклонной оси твердого тела, несущего маховик / О. С. Волкова // Механика твердого тела. – 2008. – Вып. 38. – С.80-86.
10. Волкова О. С. Регулярные прецессии тяжелого гиростата вокруг вертикальной оси / О. С. Волкова // Труды ин-та прикладной математики и механики. – 2009. – Т.19. – С.30-35.
11. Мазнев А. В. О прецессии сферического гиростата с переменным гиростатическим моментом в поле силы тяжести / А. В. Мазнев // Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А.: Природничі науки. – 2011. – № 1. – С.14-18.
12. Волкова О. С. Маятниковые вращения тяжелого гиростата с переменным гиростатическим моментом / О. С. Волкова, И. Н. Гашененко // Механика твердого тела. – 2009. – Вып. 39. – С.42-49.
13. Волкова О. С. О движениях гиростата, характеризующихся линейными по компонентам угловой скорости инвариантными соотношениями / О. С. Волкова // Механика твердого тела. – 2011. – Вып. 41. – С.39-50.
14. Hess W. Über die Eulerschen Bewegungsgleichungen und über eine neue partikuläre Lösung des Problems der Bewegung eines starren schweren Körpers um einen festen Punkt / W. Hess // Math. Ann. – 1890. – В. 37, Н. 2. – S. 153-181.
15. Grioli G. Esistenza e determinazione delle precessioni regolari dinamicamente possibili per un solido pesante asimmetrico / G. Grioli // Ann. Mat. Pura et Appl. – 1947. – Vol. 4, 26, f. 3-4. – P. 271-281.
16. Леви-Чивита Т. Курс теоретической механики. в 2-х т. Т. 2. Ч.2 / Т. Леви-Чивита, У. Амальди. – М.: Изд-во иностр. лит. – 1951. – 555 с.
17. Ковальов А. М. Подвижный годограф угловой скорости в решении Гесса задачи о движении тела, имеющего неподвижную точку / А. М. Ковалев // Прикладная математика и механика. – 1968. – Т. 32, вып. 6. – С.1111-1118.
18. Ковалев А. М. О движении тела в случае Гесса / А. М. Ковалев // Механика твердого тела. – 1969. – Вып. 1. – С.12-27.

Поступила в редакцию 12.09.2012 г.

УДК 539.3

**НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКОЙ ОРТОТРОПНОЙ ОБОЛОЧКИ С ПОЛУЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ТРЕЩИНОЙ**

*В.В. Яртемик*

Методика построения системы сингулярных интегральных уравнений (СИУ) для исследования упруго-пластической ортотропной оболочки двойкой кривизны с поверхностной трещиной прямоугольного контура обобщена на случай полуэллиптической поверхностной трещины. Изучено влияние контура трещины на основные характеристики напряженного состояния оболочки.

*Ключевые слова:* ортотропная оболочка, полуэллиптическая поверхностная трещина, система сингулярных интегральных уравнений.

Решению задач о напряженном состоянии оболочек с поверхностными трещинами под влиянием различного вида нагрузок посвящены работы [1 – 13]. При этом применяются различные методы и подходы, касающиеся упругого [1 – 3] и упруго-пластического разрушения материалов [4 – 13].

Аналог  $\delta_c$ -модели, разработанный F. Erdogan, E. Folias [6 – 7] для исследования упруго-пластических изотропных оболочек со сквозными трещинами, позволяет учитывать наличие пластических деформаций в окрестности трещины. Позже его обобщили для решения задач о напряженном состоянии изотропных и ортотропных оболочек определенной и двойкой кривизны с различным типом (сквозные, поверхностные и внутренние) и количеством трещин [8 – 12].

Экспериментально установлено, что пластические деформации распространяются на продолжении трещины тонким слоем по всей толщине оболочки. Материал под фронтом поверхностной трещины также находится в пластическом течении. Для упрощения сложной трехмерной задачи для оболочки с трещиной, материал которой находится в упругом и пластическом состоянии, во всех предыдущих исследованиях контур глубины трещины моделировался прямоугольником [8 – 13]. В данной работе контур глубины поверхностной трещины задается полуэллипсом.

**Постановка задачи.** Рассмотрим тонкую упругую оболочку произвольной кривизны, постоянной толщины  $h$ , изготовленную из ортотропного материала так, что в каждой ее точке линии главных кривизн срединной поверхности совпадают с главными направлениями упругости материала. Система ортогональных координат  $Oxuz$  выбрана таким образом, что оси  $x, y$  ориентированы вдоль линий главных кривизн срединной поверхности оболочки, а ось  $z$  направлена по нормали к ней.

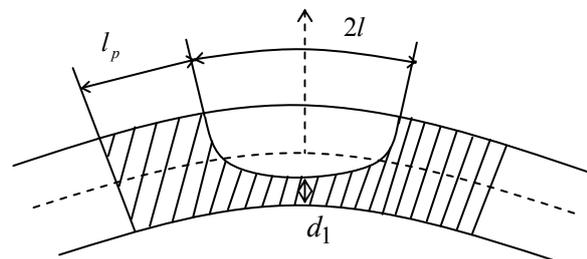


Рис. 1

Поверхностная трещина длины  $2l$  ориентирована вдоль оси  $x$ . Разрез вдоль этой оси представляет контур глубины трещины, который задается гладкой кривой  $D(x) = h/2 - (h - d_1)\sqrt{1 - x^2/l^2}$ , где  $h - d_1$  – определяет меньшую полуось эллипса (рис. 1). Оболочка находится под действием симметричной внешней нагрузки.

Для сведения трехмерной задачи к двумерной применим аналог  $\delta_c$ -модели, согласно которому в пластических зонах на продолжении трещины, где напряжения достигли предела текучести  $\sigma_\tau$ , вводят неизвестные усилие  $T$  и изгибающий момент  $M$ , которые удовлетворяют условию пластичности Треска для композитных материалов [14]:

$$\left( (\sigma_2 - \sigma_3)^2 - \sigma_\tau^2 \right) \left( (\sigma_3 - \sigma_1)^2 - \sigma_\tau^2 \right) \left( (\sigma_1 - \sigma_2)^2 - \sigma_\tau^2 \right) = 0, \tag{1}$$

где  $\sigma_i$  ( $i = \overline{1,3}$ ) – главные значения тензора напряжений.

Усилие  $T^l(x)$  и момент  $M^l(x)$ , действующие под фронтом трещины, выходящей на внешнюю поверхность оболочки, вычисляются по формулам:

$$T^l(x) = \sigma_\tau \int_{-h/2}^{D(x)} dz = \sigma_\tau \left( D(x) + \frac{h}{2} \right) = \sigma_\tau \left( h - (h - d_1) \sqrt{1 - \frac{x^2}{l^2}} \right),$$

$$M^l(x) = \sigma_\tau \int_{-h/2}^{D(x)} z dz = \frac{\sigma_\tau}{2} \left( D^2(x) - \frac{h^2}{4} \right) = \frac{\sigma_\tau}{2} \left( (h-d_1)^2 \left( 1 - \frac{x^2}{l^2} \right) - h(h-d_1) \sqrt{1 - \frac{x^2}{l^2}} \right).$$

Размеры трещин велики по сравнению с толщиной оболочки, но малы по сравнению с другими ее линейными размерами, что позволяет рассматривать задачу о равновесии тонкой оболочки с помощью двумерной теории оболочек. В рамках этой теории трещины моделируются, как математические разрезы срединной поверхности оболочки. Далее вместо трещины длины  $2l$  введем новую сквозную трещину длины  $2l_1$ , где  $l_1 = l + l_p$ ,  $l_p$  – размер пластической зоны, который заранее неизвестен. На берегах сквозной трещины выполняются граничные условия:

$$T_2(x) = \begin{cases} T^l(x) - T_2^*, & |x| \leq \tau^* \\ T - T_2^*, & \tau^* \leq |x| \leq 1 \end{cases}, \quad M_2(x) = \begin{cases} M^l(x) - M_2^*, & |x| \leq \tau^* \\ M - M_2^*, & \tau^* \leq |x| \leq 1 \end{cases}, \quad (2)$$

где  $T_2^*$  – растягивающее усилие,  $M_2^*$  – изгибающий момент,  $\tau^* = l/l_1$ . Далее решается задача для упругой оболочки со сквозной трещиной неизвестной длины.

**Построение системы сингулярных интегральных уравнений (СИУ).** Для ортотропной оболочки двоякой кривизны со сквозной трещиной получена система в работе [15], которая имеет вид:

$$\int_{-1}^1 \sum_{j=1,3} K_{ij}(s-x) \psi_j(s) ds = \pi \Phi_i(x), \quad (3)$$

где  $\Phi_1(x) = T_2(x)$ ,  $\Phi_3(x) = c^2 R_2 M_2(x)$ . Вид ядер  $K_{ij}$  и неизвестных функций  $\psi_j$  приведен в работе [15]. Удовлетворяя граничным условиям (2), получим, что правые части системы (3) имеют разрывы первого рода. Поэтому представим неизвестные функции в виде:

$$\psi_1(s) = g_1(s) + h_1(s), \quad \psi_3(s) = g_3(s) + h_3(s), \quad (4)$$

где функции  $h_j$  – аналитическое решение уравнения

$$\int_{-1}^1 \frac{h_j(s)}{s-x} dt = \pi f_j(x), \quad f_j(x) = g_j \begin{cases} F_j^l(x) - a_j, & |x| < \tau^* \\ F_j - a_j, & \tau^* < |x| < 1 \end{cases} \quad (5)$$

$$g_1 = 1, \quad g_3 = c^2 R_2, \quad F_1^l(x) = T^l(x), \quad F_3^l(x) = M^l(x),$$

$$F_1 = T, \quad F_3 = M, \quad c^2 = \sqrt{12(1-\nu^2)} / R_2 h, \quad \nu = \sqrt{\nu_1 \nu_2}.$$

Здесь  $\nu_1, \nu_2$  – коэффициенты Пуассона,  $R_1, R_2$  – радиусы главных кривизн срединной поверхности. Постоянные  $a_j$  имеют вид

$$a_j = \frac{2}{\pi} F_j \arccos(\tau^*) + \frac{1}{\pi} \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{F_j^l(x) dx}{\sqrt{1-x^2}} = F_j a^{(1)} + \frac{1}{\pi} \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{F_j^l(x) dx}{\sqrt{1-x^2}}. \quad (6)$$

Решение уравнения (5) для ограниченной на концах промежутка интегрирования  $h_j(s)$ , имеет вид [16]

$$h_j(s) = g_j F_j h^{(1)}(s) - g_j \frac{\sqrt{1-s^2}}{\pi} \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{F_j^l(x) dx}{\sqrt{1-x^2}(x-s)}. \quad (7)$$

Подставим неизвестные функции (4) в систему СИУ (3) с учетом выражений (6) и (7):

$$\int_{-1}^1 \sum_{j=1,3} K_{1j}(x-s) g_j(s) ds + t \left( \int_{-1}^1 K_{11}^r(x-s) h^{(1)}(s) ds + \pi a^{(1)} \right) + m \int_{-1}^1 K_{13}(x-s) h^{(1)}(s) ds = P_1(x),$$

$$\int_{-1}^1 \sum_{j=1,3} K_{3j}(x-s) g_j(s) ds + t \int_{-1}^1 K_{31}(x-s) h^{(1)}(s) ds + m \left( \int_{-1}^1 K_{33}(x-s) h^{(1)}(s) ds + \pi a^{(1)} \right) = P_3(x), \quad (8)$$

где

$$t = T / T_2^*, \quad m = c^2 R_2 M / T_2^*, \quad \sigma_2^* = T_2^* / h, \quad t^l(x) = T^l(x) / T_2^* = \frac{\sigma_\tau}{\sigma_2^*} \left( 1 - (1 - d_1 / h) \sqrt{1 - x^2 / (\tau^*)^2} \right),$$

$$m^l(x) = c^2 R_2 M^l(x) / T_2^* = \sqrt{3(1 - \nu^2)} \frac{\sigma_\tau}{\sigma_2^*} \left( (1 - d_1 / h)^2 (1 - x^2 / (\tau^*)^2) - (1 - d_1 / h) \sqrt{1 - x^2 / (\tau^*)^2} \right),$$

$$P_1(x) = \pi - \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{t^l(x) dx}{\sqrt{1 - x^2}} + \int_{-1}^1 K_{11}^r(x - s) \sqrt{1 - s^2} \left( \frac{1}{\pi} \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{t^l(x) dx}{\sqrt{1 - x^2} (x - s)} \right) ds +$$

$$+ \int_{-1}^1 K_{13}(x - s) \sqrt{1 - s^2} \left( \frac{1}{\pi} \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{m^l(x) dx}{\sqrt{1 - x^2} (x - s)} \right) ds,$$

$$P_3(x) = \int_{-1}^1 K_{31}(x - s) \sqrt{1 - s^2} \left( \frac{1}{\pi} \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{t^l(x) dx}{\sqrt{1 - x^2} (x - s)} \right) ds - \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{m^l(x) dx}{\sqrt{1 - x^2}} +$$

$$+ \int_{-1}^1 K_{33}^r(x - s) \sqrt{1 - s^2} \left( \frac{1}{\pi} \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{m^l(x) dx}{\sqrt{1 - x^2} (x - s)} \right) ds.$$

Система (8) является системой СИУ типа Коши и решается методом механических квадратур для функций, ограниченных на концах промежутка интегрирования.

**Численное решение системы СИУ.** В работах [11 – 13] детально описано решение системы (8), когда  $t^l$  и  $m^l$  постоянные, то есть интегралы, появляющиеся в общем виде  $a_j$  (6) и  $h_j(s)$  (7), берутся в квадратурах. В данной работе значение этих интегралов находится численно. Интегралы в (6) и в (7), когда  $|s| > \tau^*$ , регулярны и их значение нетрудно найти, применив один из известных методов [17]. Но когда  $|s| < \tau^*$ , интегралы становятся сингулярными и для их численного решения применяются формулы, полученные в работе [18]

$$\int_{-1}^1 \frac{\varphi(y) \sqrt{1 - y^2} dy}{y - q} = I_2(q), \quad -1 \leq q \leq 1 \tag{9}$$

где  $I_2(q) \approx \frac{\pi}{n+1} \sum_{k=1}^n \frac{(1 - y_k^2)}{y_k - q} \varphi(y_k) - \pi \frac{T_{n+1}(q)}{U_n(q)} \varphi(q)$ ,  $\varphi(q)$  удовлетворяет условию Липшица,

$T_n(q) = \cos(n \arccos q)$  – многочлен Чебышева первого рода,  $U_m(q) = \sin((m + 1) \arccos q) / \sqrt{1 - q^2}$  – многочлен Чебышева второго рода,  $y_k$  – нули  $U_n(y)$ ,  $y_k = \cos(k\pi / (n + 1))$ ,  $k = \overline{1, n}$ .

Интеграл  $\int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{t^l(x) dx}{\sqrt{1 - x^2} (x - s)}$  разбивается на сумму двух, один из которых имеет аналитическое

представление, а во втором делается замена, чтобы привести его к виду (9):

$$\frac{\sigma_\tau}{\sigma_2^*} \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{\left( 1 - (1 - d_1 / h) \sqrt{1 - x^2 / (\tau^*)^2} \right) dx}{\sqrt{1 - x^2} (x - s)} = \frac{\sigma_\tau}{\sigma_2^*} \left( \pi \frac{h^{(1)}(s)}{\sqrt{1 - s^2}} - (1 - d_1 / h) I_2 \left( \frac{s}{\tau^*} \right) \right). \tag{10}$$

Аналогично для интеграла

$$\sqrt{3(1 - \nu^2)} \frac{\sigma_\tau}{\sigma_2^*} \int_{-\tau^*}^{\tau^*} \frac{\left( (1 - d_1 / h)^2 (1 - x^2 / (\tau^*)^2) - (1 - d_1 / h) \sqrt{1 - x^2 / (\tau^*)^2} \right) dx}{\sqrt{1 - x^2} (x - s)}$$

имеем

$$\sqrt{3(1-\nu^2)} \frac{\sigma_\tau}{\sigma_2^*} \left( (1-d_1/h)^2 \left( \pi \left( 1 - \frac{s^2}{\tau^{*2}} \right) \frac{h^{(1)}(s)}{\sqrt{1-s^2}} - \frac{2s}{\tau^{*2}} \arcsin \tau^* \right) - (1-d_1/h) I_2 \left( \frac{s}{\tau^*} \right) \right), \quad (11)$$

где в (10) и (11)  $\phi(y) = 1/\sqrt{1-(\tau^*)^2 y^2}$  – функция, которая удовлетворяет условию Липшица.

Докажем, что  $\phi(y)$  удовлетворяет условию Липшица ( $\phi(y) \in Lip 1$ ):

$$\begin{aligned} |\phi(y_1) - \phi(y_2)| &= \left| \frac{1}{\sqrt{1-(\tau^*)^2 y_1^2}} - \frac{1}{\sqrt{1-(\tau^*)^2 y_2^2}} \right| = \left| \frac{\sqrt{1-(\tau^*)^2 y_2^2} - \sqrt{1-(\tau^*)^2 y_1^2}}{\sqrt{1-(\tau^*)^2 y_1^2} \sqrt{1-(\tau^*)^2 y_2^2}} \right| = \\ &= \left| \frac{(\tau^*)^2 (y_1 - y_2)(y_1 + y_2)}{\sqrt{1-(\tau^*)^2 y_1^2} \sqrt{1-(\tau^*)^2 y_2^2} (\sqrt{1-(\tau^*)^2 y_1^2} + \sqrt{1-(\tau^*)^2 y_2^2})} \right| \leq \frac{(\tau^*)^2 |y_1 - y_2|}{(1-(\tau^*)^2) \sqrt{1-(\tau^*)^2}}. \end{aligned}$$

После численного решения системы (8) получаем набор значений  $\varphi_j(s)$  ( $g_j(s) = \varphi_j(s) \sqrt{1-s^2}$ ), а также значения  $T = T_2^* t$ ,  $M = T_2^* m / c^2 R_2$ , которые полностью удовлетворяют условию пластичности (1) при заданном  $\tau^*$ . Если условие пластичности не выполняется, то меняем значение  $\tau^*$ , и снова решаем систему, пока не выполнится условие (1). Для  $\varphi_j(s)$  строится интерполяционный полином Лагранжа по чебышевским узлам  $s_k = \cos(k\pi/(n+1))$  [18]:

$$L(\varphi, x) = \frac{2}{n+1} \sum_{k=1}^n \varphi(s_k) \left( 1 - s_k^2 \right) \sum_{m=1}^n U_{m-1}(s_k) U_{m-1}(x) = \frac{1}{n+1} \sum_{k=1}^n (-1)^k \left( 1 - s_k^2 \right) \frac{\varphi(s_k)}{x - s_k} U_n(x),$$

который есть точным для полиномов степени, не выше  $n$ .

**Результаты численного решения.** Результаты, приведенные на рисунках ниже, соответствуют характеристикам напряженного состояния ортотропной оболочки с трещиной, находящейся под действием мембранного усилия ( $T_2^* = const$ ,  $M_2^* = 0$ ). Также для всех вычислений  $R_2/h = 50$ .

На рис. 2 – 5 изображена зависимость размера пластической зоны  $1-\tau^*$  и относительного раскрытия  $\delta^*(x)$  от параметра кривизны оболочки  $\lambda = R_2/R_1$ . При этом  $\delta^*$  по фронту трещины вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned} \delta^*(x, \gamma) &= \frac{4\chi^2 \sigma_2^*}{\tau^* \sigma_\tau} \left( \sqrt{\frac{a}{1-\mu}} \int_{-1}^x \psi_1(t) dt + \right. \\ &\left. + \frac{\gamma}{h(1-\nu)(3+\nu-2\mu)} \int_{-1}^x \psi_3(t) dt \right) \end{aligned}$$

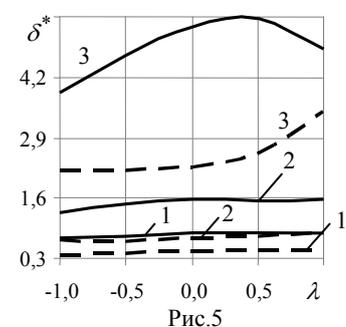
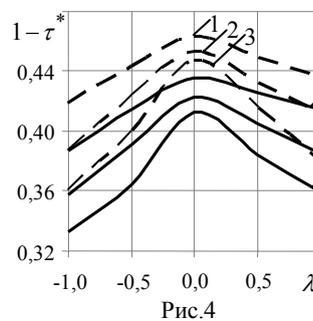
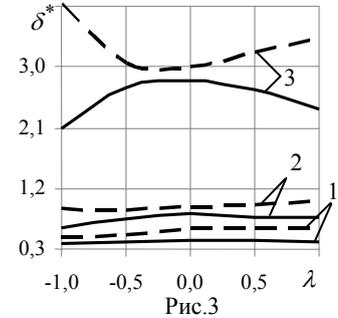
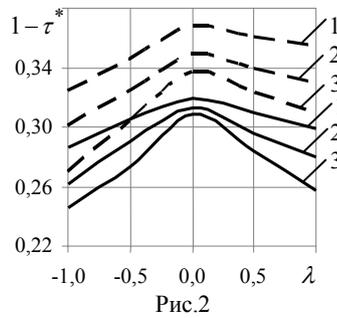
где  $\gamma \in [D(x), h/2]$ ,  $\chi^2 = \sqrt{E_1/E_2}$ ,  $\mu = 1 - 2(1+\nu)G_{12}/E$ ,  $E_1, E_2$  – модули Юнга,  $E_1\nu_2 = E_2\nu_1$ ,  $G_{12}$  – модуль сдвига для площадей, параллельных срединной поверхности оболочки.

На рис. 2 – 5 кривые 1 – 3 соответствуют материалам I – III:

I – изотропный материал ( $\nu = 0,3$ );

II –  $E_1 = 6,25 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ,  $E_2 = 2,12 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ,  $G_{12} = 0,9 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ,  $\nu = 0,25$ ;

III –  $E_1 = 14,9 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ,  $E_2 = 0,6 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ,  $G_{12} = 0,4 \cdot 10^6 \text{ Па}$ ,  $\nu = 0,31$ .



На рис. 2 – 5 сплошной линией изображена полуэллиптическая трещина, а пунктирной – прямоугольная ( $D(x)/h = -1/2 + d_1/h$ ).

Раскрытие  $\delta^*$  вычислялось в вершине трещины  $\tau^*$ ,  $\gamma = D(x)$ . При этом на рис. 2, 3 считалось, что  $\sigma_2^*/\sigma_\tau = 0,4$ ,  $l/R_2 = 0,05$ ,  $d_1/h = 0,2$ .

На рис. 4, 5 для полуэллиптической трещины  $d_1/h$  равнялся 0,2, а для прямоугольной -  $d_1/h$  равнялся  $1 - 0,2\pi$ , и тогда трещины в продольном разрезе по оси  $x$  занимают одинаковую площадь ( $\sigma_2^*/\sigma_\tau = 0,5$ ,  $l/R_2 = 0,05$ ).

Из рис. 2 – 5 следует, что с увеличением таких параметров, как нагрузка  $\sigma_2^*/\sigma_\tau$ , длина  $l/R_2$  и глубина  $D(x)/h$  трещины, увеличиваются обе характеристики напряженного состояния  $1 - \tau^*$  и  $\delta^*(x)$ . Наибольшее значение  $1 - \tau^*$  и  $\delta^*(\tau^*, D(\tau^*))$  для полуэллиптической трещины достигается в цилиндрических оболочках, а наименьшее – в псевдосферических.

На рис. 6, 7 для псевдосферической оболочки ( $\lambda = -1$ ), изготовленной из материала II, изображена зависимость  $\delta^*(x)$  по фронту трещины. Сплошная линия на рис. 6 соответствует  $\delta^*(x, D(x))$ , а пунктирная –  $\delta^*(x, h/2)$ , вычисленного на верхней поверхности оболочки. При этом считалось, что  $\sigma_2^*/\sigma_\tau = 0,5$ ,  $l/R_2 = 0,1$ . Кривые

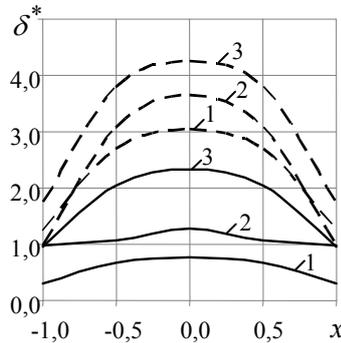


Рис.6

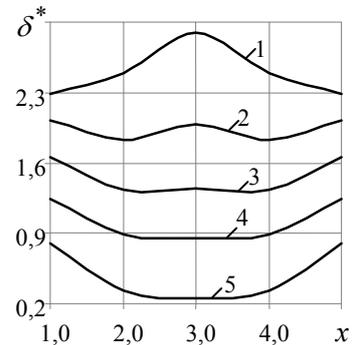


Рис.7

1, 3 на рис.6 соответствуют прямоугольной трещине с  $d_1/h = 1 - 0,2\pi$  и  $d_1/h = 0,2$ , соответственно, а кривая 2 – полуэллиптической с  $d_1/h = 0,2$ .

На рис. 7 кривые 1 – 5 соответствуют полуэллиптической трещине с  $d_1/h = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$  ( $\sigma_2^*/\sigma_\tau = 0,6$ ,  $l/R_2 = 0,05$ ). Относительная величина  $\delta^*$  больше в 2-3 раза на верхней поверхности оболочки, чем по контуру глубины трещины. Значение  $\delta^*(\tau^*, h/2)$  у полуэллиптической трещины меньше в 1,5-2 по сравнению с прямоугольными. Величина раскрытия  $\delta^*(x, D(x))$  для полуэллиптической трещины больше в 1,5-2 раза по сравнению с прямоугольной, которая в продольном разрезе по оси  $x$  занимают одинаковую с ней площадь. Относительная величина  $\delta^*(x, D(x))$  для глубокой полуэллиптической трещины ( $d_1/h = 0,1$ ) достигает наибольшего значения в центральной точке  $x = 0$ , а для неглубокой ( $d_1/h = 0,5$ ) – в вершинах  $x = \pm \tau^*$ .

**Выводы.** Сравнительный анализ между прямоугольной и полуэллиптической трещинами в оболочке показал существенное влияние контура трещины на основные характеристики напряженного состояния оболочки. Установлено, что при одинаковых геометрических и механических параметрах оболочки и трещины, размер пластической зоны  $1 - \tau^*$  полуэллиптической трещины меньше на 10%, а относительное раскрытие  $\delta^*(x)$  меньше примерно в 2 раза по сравнению с прямоугольной (рис. 6).

Если трещины занимают одинаковую площадь в продольном разрезе, то величина  $\delta^*(x)$  больше на 40–60% для полуэллиптической трещины по сравнению с прямоугольной (рис. 6.). Поэтому использование описанной выше методики при расчете напряженного состояния оболочки, которая позволяет учитывать контур поверхностной трещины, оправдано.

## РЕЗЮМЕ

Методика побудови системи сингулярних інтегральних рівнянь (СІР) для дослідження пружно-пластичної ортотропної оболонки довільної кривини з поверхневою тріщиною прямокутного контуру узагальнена на випадок напівеліптичної поверхневої тріщини. Вивчено вплив контуру тріщини на основні характеристики напруженого стану оболонки.

*Ключові слова:* ортотропна оболонка, напівеліптична поверхнева тріщина, система сингулярних інтегральних рівнянь.

## SUMMARY

The constructing method of a system of singular integral equations (SIE) to investigation the elastic-plastic orthotropic shell of double curvature with the surface crack of rectangular outline is extended to the case of semi-elliptical surface crack. The effect of the outline crack on the main characteristics stress state of the shell is researched.

*Keywords:* orthotropic shell, semi-elliptical surface cracks, the system of singular integral equations.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wallbrink C. D. Assessment of partly circumferential cracks in pipes / C. D. Wallbrink, D. Peng, R. Jones // *International Journal of Fracture*. – 2005. – Vol. 133, No 2. – P. 167-181.
2. Шевченко В. П. Оболочка произвольной кривизны с системой трещин различного типа и геометрии / В. П. Шевченко, Е. Н. Довбня, В. В. Яртемик // *Прикладная механика*. – 2011. – Т. 47, № 4. – С.89-98.
3. Skallerud B. Thin shell and surface crack finite elements for simulation of combined failure modes / B. Skallerud, K. Holthe, B. Haugen // *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. – 2005. – Vol. 194. – P. 2619-2640.
4. Enhancement of J estimation for typical nuclear pipes with a circumferential surface crack under tensile load / D. H. Cho, S. W. Woo, Y. S. Chang, J. B. Choi and Y. J. Kim, et al. // *Journal of Mechanical Science and Technology*. – 2010. – Vol. 24, No. 3. – P. 681-686.
5. Zubyk I. L. Mathematical simulation of the strength of a pipe with three-dimensional defect / I. L. Zubyk, V. F. Chekurin. // *Materials Science*. – 1998. – Vol. 34, No.1. – P. 68-74.
6. Erdogan F. Plastic strip model for thin shell / F. Erdogan // *Prospects Fracture Mechanics – Leyden, 1974*. – P. 609–612.
7. Folias E. S. On the theory of fracture of curved sheets / E. S. Folias // *Engineering Fracture Mechanics – 1970*. – Vol. 2, No 2. – P.151-164.
8. Nikolishin M. M. The stressed state of elastoplastic shells with nonthrough cracks / M. M. Nikolishin // *Journal of Mathematical Sciences*. – 1993. – Vol. 67, No 2. – P. 2959-2963.
9. Кир'ян В.І. Механіка руйнування зварних з'єднань металоконструкцій / В. І. Кир'ян, В. А. Осадчук, М. М. Николишин. – Львів: СПОЛЮМ, 2007. – 320 с.
10. Nikolishin M. M. Limit equilibrium of a transversely isotropic spherical shell with two surface cracks / M. M. Nikolishin, V. I. Shvabyuk, Yu. P. Feshchuk // *International Applied Mechanics*. – 2009. – Vol. 45, No 4, P. 437-442.
11. Довбня К. М. Залежність розміру пластичних зон, що передують поверхневій тріщині у пружно-пластичній оболонці, від глибини тріщини та кривини оболонки / К. М. Довбня, О. А. Корохіна // *Проблеми обчислюваної механіки і міцності конструкцій*. – Дніпропетровськ – 2005.– №. 7 – С.14-20.
12. Довбня К. М. Дослідження міцності пружно-пластичної ортотропної оболонки довільної кривини з поверхневою тріщиною / К. М. Довбня, М. М. Гордієнко // *Мат. методи і фіз.-мех. поля*. – 2009.– № 3. – С. 103-108.
13. Довбня Е. Н. Напряженное состояние упруго-пластической изотропной оболочки с поверхностной трещиной с учетом упрочнения материала / Е. Н. Довбня, В. В. Яртемик, И. В. Гурьева // *Труды ИПММ*. – 2009. – Т.19. – С. 65-71.
14. Композиционные материалы. // Под ред. Браутман Л., Крок Р., Т.2. Механика композиционных материалов. Под ред. Сендецки Дж. – М.: Мир, 1978. – 564с.
15. Шевченко В. П. Ортотропные оболочки с трещинами (разрезами) / В. П. Шевченко, Е. Н. Довбня, В. А. Цванг // *Концентрация напряжений / Под ред. А. Н. Гузя, А. С. Космодамианского, В. П. Шевченко – К: А.С.К., 1998. – 387с. – (Механика композитов: в 12т.; Т.7). – С.212–249.*
16. Гахов Ф. Д. Краевые задачи / Ф. Д. Гахов // М.: Наука, 1977.– 639 с.
17. Михлин С. Г. Лекции по линейным интегральным уравнениям / С. Г. Михлин // М.: Физматгиз, 1959. – 232 с.
18. Корнейчук А. А. Квадратурные формулы для сингулярных интегралов / А. А. Корнейчук // *Численные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений и квадратурные формулы*.– М.: Наука, 1964. – С. 64 - 74.

*Поступила в редакцию 20.08.2012 г.*

УДК 539.12.172:537.613

**КРИТЕРИИ ПОДОБИЯ РАССЕЙНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПЛЁНКАМИ  
С ПОЛОСОВОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРОЙ**

О.Ю. Горобец\*, Е.И. Васько

\*Национальный технический университет Украины «Киевский Политехнический Институт», г. Киев

Введением безразмерных параметров в уравнение движения заряженных частиц в поле рассеяния плёнки, содержащей полосовую доменную структуру, определены критерии подобия их режимов рассеяния. Численно исследовано влияние геометрических управляющих параметров подобия на особенности траекторий электронов вблизи наноплёнок с полосовой доменной структурой в режиме блокировки входа (рассеяние электронов происходит без столкновений с поверхностью образца). Для плёнок кобальта получены зависимости координат отражения электронов магнитным зеркалом градиентного поля рассеяния от параметров подобия.

*Ключевые слова:* магнитные плёнки, полосовая доменная структура, рассеяние заряженных частиц.

**Введение.** Управление движением заряженных частиц на микроскопическом уровне является актуальной задачей, для решения которой предлагается использовать изогнутые монокристаллы [1], системы нанокпилляров и сформированные за счет поверхностного заряда участки поверхности [2, 3], управляющие магнитные поля [4]. Упорядоченные магнитные и доменные структуры также способны вызывать устойчивое ориентационное движение как заряженных, так и нейтральных частиц, обладающих магнитным моментом [5 – 7]. В работах [8 – 11] численно показано, что тонкие магнитные плёнки с осью лёгкого намагничивания, перпендикулярной их поверхности, содержащие полосовые доменные структуры (ПДС), должны обеспечивать возникновение ярко выраженных анизотропных эффектов при облучении их поверхности пучками заряженных частиц. Траектории заряженных частиц в полях рассеяния плёнки с ПДС, падающих под углами скольжения, в зависимости от начальных условий могут иметь принципиальные отличия. В [9] показано, что градиентные поля решётки полосовых доменов при облучении плёнки пучками ионов и электронов должны приводить к таким анизотропным эффектам как поверхностное каналирование (частица осциллирует вдоль доменной стенки над плёнкой с ПДС, многократно отражаясь от её поверхности), блокировка входа (рассеяние частиц без столкновений с поверхностью плёнки, осуществляемое посредством действия магнитного зеркала градиентного поля рассеяния плёнки) и однократные или двукратные столкновения частиц с её поверхностью. Очевидно, что изменение значений параметров, описывающих состояние физической системы «пучок заряженных частиц – плёнка с ПДС», должно влиять на эффективность проявления данных эффектов. Так, в [12 – 14] путём численного интегрирования системы уравнений движения заряженных частиц в магнитостатических полях ПДС показано влияние первичной энергии пучка, параметров плёнки и размера периода доменной структуры на анизотропию рассеяния электронов. Однако данные работы имеют лишь отдельные рекомендации по выбору оптимальных режимов для ограниченного числа частиц и плёнок.

При поиске определенных траекторий рассеяния, на форму которых влияют как параметры падающих частиц, так и магнитные параметры плёнки и доменной структуры, важно знать общие закономерности поведения системы «пучок заряженных частиц – плёнка с ПДС». Такую информацию можно получить из критериев подобия движения. Понимание взаимосвязи влияний параметров частицы и ПДС позволит получать идентичные траектории движения (т.е. реализовывать требуемые режимы рассеяния), компенсируя изменение значений одних параметров изменением значений других.

Цель данной работы – определение критериев (или параметров) подобия процесса рассеяния заряженных частиц магнитными плёнками с ПДС, а также численное определение особенностей траекторий рассеяния частиц при различных значениях полученных параметров подобия.

**Определение критериев подобия.** Осуществление количественной оценки подобия процесса рассеяния заряженных частиц магнитными плёнками с ПДС проводим так называемым методом подобия, который предполагает, что две системы (процессы, явления, объекты) подобны, если в общем случае выполняется их геометрическое, кинематическое и динамическое подобие. При движении заряженной частицы в поле рассеяния магнитной плёнки на неё действует сила Лоренца  $\mathbf{F}_L$ , сила взаимодействия магнитного момента частицы с градиентом поля  $\mathbf{F}_G$  и сила взаимодействия частицы со своим изображением  $\mathbf{F}_K$ . Считаем, что частицы пучка не взаимодействуют друг с другом. Показано [15], что траектории рассеяния частиц, вычисленные в моделях, учитывающих и не учитывающих совместное действие  $\mathbf{F}_G$  и

$\mathbf{F}_K$  наряду с  $\mathbf{F}_L$ , не имеют принципиальных отличий. Таким образом, в рассматриваемой задаче учёт  $\mathbf{F}_G$  и  $\mathbf{F}_K$  не является критичным и движение заряженной частицы в поле рассеяния магнитной плёнки можно описывать уравнением

$$m\dot{\mathbf{r}} = q[\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{H}]/c, \quad (1)$$

где  $m$ ,  $q$  – масса и заряд частицы,  $\mathbf{H}$  – напряжённость поля рассеяния плёнки,  $c$  – скорость света в вакууме.

На основе физических представлений и соображений размерности представляем уравнение движения (1) через безразмерные физические параметры системы «пучок заряженных частиц – плёнка с ПДС»: безразмерный радиус-вектор  $\boldsymbol{\rho}$ , обезразмеренную напряжённость магнитного поля пленки с ПДС  $\mathbf{h}$  и обезразмеренное время  $\tau$  такими, что

$$\boldsymbol{\rho} = \mathbf{r}/P_0, \quad \mathbf{h} = \mathbf{H}/(4\pi M), \quad \tau = t/\zeta, \quad (2)$$

где  $P_0$  – период ПДС (в задаче рассеяния плёнкой с регулярной доменной структурой характерным расстоянием выступает её период),  $M$  – намагниченность плёнки,  $\zeta$  – некоторая постоянная размерности времени. Подставляя (2) в (1), приходим к обезразмеренному уравнению движения

$$\ddot{\boldsymbol{\rho}} = 4\pi M q \zeta [\dot{\boldsymbol{\rho}} \times \mathbf{h}]/(mc). \quad (3)$$

Постоянную  $\zeta$  размерности времени удобно выбрать в виде

$$\zeta = mc/(4\pi M q). \quad (4)$$

При этом обезразмеренное уравнение движения (3) имеет наиболее простой вид и обезразмеренная траектория  $\boldsymbol{\rho}(\tau)$  зависит только от обезразмеренной напряженности магнитного поля пленки с ПДС. Такая параметризация позволяет установить функциональную зависимость обезразмеренной траектории, а, следовательно, и режимов движения от геометрических параметров подобия, которые входят в выражение для обезразмеренной напряженности магнитного поля пленки с ПДС.

Выражая скорость частицы  $\mathbf{V}$  через безразмерные числа (2), имеем:

$$d\mathbf{r}/dt = 4\pi M q P_0 (mc)^{-1} / d\tau. \quad (5)$$

Выражения справа и слева в (5) имеют размерность скорости и т.о. определяет кинематическое подобие поля скоростей заряженных частиц вблизи плёнки с ПДС. Т.о. должно соблюдаться подобие процесса рассеяния заряженных частиц в градиентном поле ПДС, если выполняется условие

$$4\pi q M P_0 / (c m V) = const, \quad (6)$$

или с учетом  $V = \sqrt{2E/m}$  ( $E$  – начальная энергия частиц),

$$4\pi q M P_0 / (c \sqrt{2mE}) = const. \quad (7)$$

Фиксирование значений (7) обеспечивает подобие соответствующих этим значениям траекторий заряженных частиц, задавая необходимые связи между определяющими параметрами. Для учета геометрического подобия составляем соотношения линейных размеров плёнки и ПДС и выражаем компоненты напряжённости поля рассеяния, используемые в [8 – 14], через безразмерные величины  $\boldsymbol{\rho}$  и  $\mathbf{h}$

$$\boldsymbol{\rho} = (\rho_x, \rho_y, \rho_z) = (x/P_0, y/P_0, z/P_0), \quad (8)$$

$$\mathbf{h} = (h_x, h_y, h_z) = (4\pi M)^{-1} \mathbf{H}(P_0 \rho_x, P_0 \rho_y, P_0 \rho_z). \quad (9)$$

Получаем

$$h_x = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{4\pi} \ln \frac{((\rho_{xn} - \rho_x)^2 + \rho_z^2)((\rho_{xn} + 1/2 - \delta_W/P_0 - \rho_x)^2 + (\rho_z + h/P_0)^2)}{((\rho_{xn} + 1/2 - \delta_W/P_0 - \rho_x)^2 + \rho_z^2)((\rho_{xn} - \rho_x)^2 + (\rho_z + h/P_0)^2)}; \quad (10)$$

$$h_z = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{2\pi} \left[ \arctg \frac{\rho_x + 1/2 - \delta_W/P_0 - \rho_x}{\rho_z} - \arctg \frac{\rho_{xn} - \rho_x}{\rho_z} + \arctg \frac{\rho_{xn} - \rho_x}{\rho_z + h/P_0} - \arctg \frac{\rho_{xn} + 1/2 - \delta_W/P_0 - \rho_x}{\rho_z + h/P_0} \right], \quad (11)$$

где  $\rho_{xn} = n/2$ ,  $h$  – толщина магнитной плёнки,  $\delta_W$  – ширина доменной стенки.

Система координат, используемая в расчётах: ось  $X$  лежит в плоскости плёнки и направлена пер-

пендикулярно доменним стенкам, ось  $Y$  направлена вдоль доменных стенок, ось  $Z$  перпендикулярна поверхностям плёнки. Тогда уравнение (1) записывается в виде

$$-d^2 \boldsymbol{\rho} / d\tau^2 = [d\boldsymbol{\rho} / d\tau \times \mathbf{h}(\boldsymbol{\rho}, \delta_W / P_0, h / P_0)]. \quad (12)$$

Из (12) видно, что если неизменно отношение толщины доменной стенки и ширины плёнки к периоду ПДС, то неизменна и функциональная зависимость  $\boldsymbol{\rho}(\tau)$ , а, следовательно, и траектория движения заряженной частицы в поле рассеяния ПДС. Таким образом отношения  $\xi = \delta_W / P_0$  и  $\gamma = h / P_0$  являются геометрическими параметрами подобия системы «пучок заряженных частиц – плёнка с ПДС».

**Результаты численных исследований.** Для выявления влияния безразмерной ширины доменной стенки  $\xi$  и безразмерной толщины магнитной плёнки  $\gamma$  на особенности рассеяния заряженных частиц плёнкой с ПДС, численно решаем систему уравнений (13), (14)

$$v_x = d\rho_x / d\tau, \quad v_y = d\rho_y / d\tau, \quad v_z = d\rho_z / d\tau, \quad (13)$$

$$\frac{dv_x}{d\tau} = \frac{d\rho_z}{d\tau} h_y - \frac{d\rho_y}{d\tau} h_z, \quad \frac{dv_y}{d\tau} = \frac{d\rho_x}{d\tau} h_z - \frac{d\rho_z}{d\tau} h_x, \quad \frac{dv_z}{d\tau} = \frac{d\rho_y}{d\tau} h_x - \frac{d\rho_x}{d\tau} h_y, \quad (14)$$

с начальными условиями движения

$$\rho_x(0) = \rho_{x0}, \quad \rho_y(0) = \rho_{y0}, \quad \rho_z(0) = \rho_{z0}, \quad (15)$$

$$\frac{d\rho_x(0)}{d\tau} = v_0 \cos \alpha \sin \beta, \quad \frac{d\rho_y(0)}{d\tau} = v_0 \cos \alpha \cos \beta, \quad \frac{d\rho_z(0)}{d\tau} = -v_0 \sin \alpha \quad (16)$$

где  $\rho_{x0}, \rho_{y0}, \rho_{z0}$  – координаты положения частицы относительно решётки полосовых доменов в начальный момент времени;  $\rho_{x0}$  может принимать значения от 0 до 1, значение  $\rho_{z0}$  выбрано равным 1;  $\rho_{y0}$  – может иметь произвольные значения;  $\alpha$  – угол скольжения,  $\beta$  – угол, определяющий начальное направление частицы в плоскости плёнки. Геометрия рассеяния описана в [12].

Влияние безразмерных параметров  $\xi$  и  $\gamma$  на траектории движения заряженных частиц вблизи плёнки с ПДС проиллюстрируем на примере рассеяния электронов ( $E = 150$  эВ) в режиме блокировки входа [12]. Параметрами, характеризующими соответствующую траекторию движения, выступают расстояние максимального сближения частицы с поверхностью плёнки –  $Z_{\text{Ref1}}$  и расстояние, пройденное частицей в направлении  $X$  до момента отражения полем –  $X_{\text{Ref1}}$ . Учитывая внимание, уделяемое в последнее время ультратонким магнитным плёнкам (толщиной порядка нескольких атомных монослоёв,  $\leq 10^{-7}$  см), в представленной работе расчёты выполнены для наноразмерных плёнок (на примере  $\text{Co}$ ,  $4\pi M = 17900$  Гс). Вычисления показывают, что рассеяние электронов такими плёнками в режиме блокировки входа должно реализовываться при малых углах скольжения и ориентации в плоскости плёнки близкой к направлению доменной стенки (например,  $\alpha = 0.3^\circ, \beta = 1^\circ$ ).

На рис. 1 приведены зависимости расстояния максимального сближения электрона с поверхностью магнитной плёнки и соответствующей координаты  $x$  при отражении магнитным зеркалом от параметра  $\gamma$ .

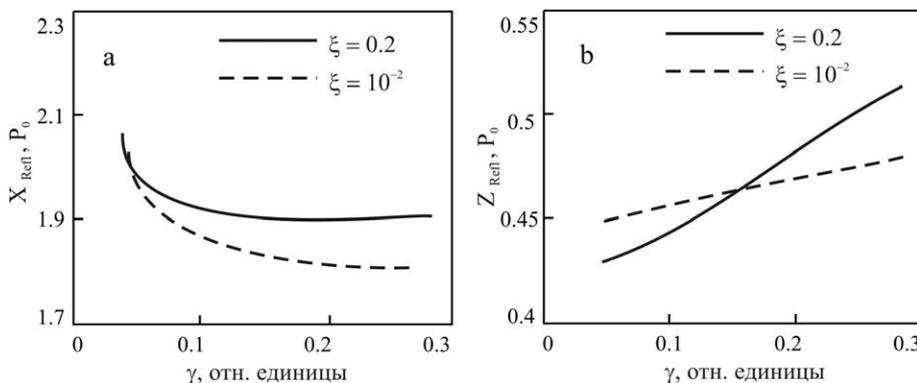


Рис. 1. Влияние безразмерной толщины плёнки  $\gamma$  на (а) координату  $x$ , при которой имело место отражение частицы полем рассеяния ПДС; (б) расстояние максимального сближения частицы с поверхностью плёнки

Вычисления траекторий электронов выполнены для случаев рассеяния плёнками с толщиной в диапазоне от 5 нм до 30 нм ( $P_0 = 100$  нм, в ультратонких плёнках размер домена обычно значительно превосходит её толщину [16]). Зависимости  $X_{\text{Ref}}(\gamma)$  и  $Z_{\text{Ref}}(\gamma)$  получены для  $\xi = 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$ ,  $10^{-1}$  и  $2 \cdot 10^{-1}$ . Кривые, соответствующие данным значениям  $\xi$ , не отличаются по характеру и имеют близкие значения.

Увеличение безразмерной толщины магнитной плёнки приводит к сокращению расстояния, пройденного электроном до момента отражения полем вдоль  $X$ . Изменение  $\gamma$  в диапазоне от  $5 \cdot 10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$  (что соответствует увеличению толщины плёнки от 5 нм до 20 нм) вызывает наиболее значительное смещение координаты  $x$  отражения частицы магнитным зеркалом:  $X_{\text{Ref}}(\gamma = 0.05) - X_{\text{Ref}}(\gamma = 0.2) \approx 0.2 P_0$  для всех рассматриваемых значений  $\xi$  (рис. 1, а). При этом расстояние, пройденное электроном с выбранной энергией над ПДС в направлении  $X$  до момента отражения полем, не превышает  $2 P_0$ . При  $\gamma < 2 \cdot 10^{-2}$   $X_{\text{Ref}}$  слабо зависит от  $\gamma$ , его изменения составляют  $\sim 0.01 P_0$ .

С другой стороны, увеличение значений  $\gamma$  приводит к росту расстояния максимального сближения частицы с поверхностью плёнки при отражении полем  $Z_{\text{Ref}}$  (рис. 1, б). Видно, что параметр  $Z_{\text{Ref}}$  слабее зависит от безразмерной толщины плёнки  $\gamma$ , чем  $X_{\text{Ref}}$ :  $Z_{\text{Ref}}(\gamma = 0.3) - Z_{\text{Ref}}(\gamma = 0.05)$  по порядку составляет несколько сотых  $P_0$ . Тем не менее, зависимости  $X_{\text{Ref}}(\gamma)$  и  $Z_{\text{Ref}}(\gamma)$  находятся в хорошем соответствии друг с другом: при фиксированной энергии и начальной ориентации частицы, чем раньше она отразится полем, тем меньше пройденное ею расстояние вдоль  $X$  и тем больше координата её отражения по  $Z$ .

На рис. 2 показаны зависимости расстояния максимального сближения частицы с поверхностью плёнки и соответствующей координаты  $x$  при отражении магнитным зеркалом от  $\xi$  для случаев  $\gamma = 0.1$  и  $0.2$  ( $P_0 = 100$  нм). Значения  $\xi$  выбирали в диапазоне от 0.05 до 0.2, что соответствует значениям  $\delta W$  в диапазоне от 5 нм до 20 нм. Выбор таких значений  $\gamma$  обусловлен тем, что в ультратонких плёнках толщина доменных стенок сравнима с толщиной самой плёнки [16]. Из рис. 2 видно, что обе координаты

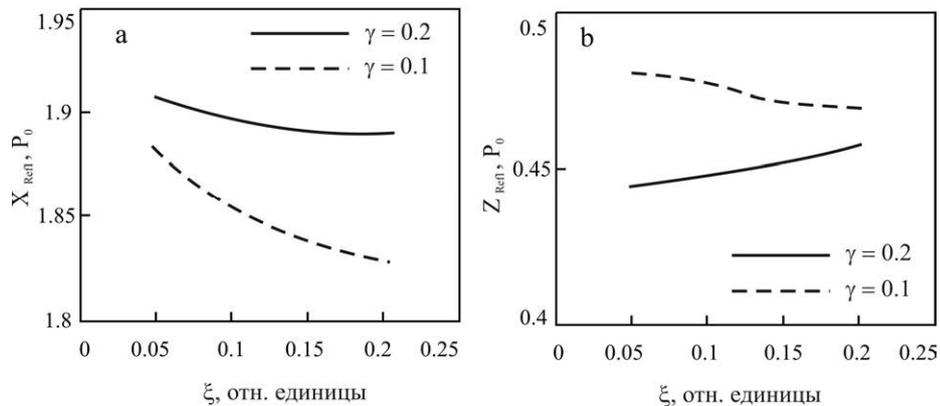


Рис. 2. Влияние безразмерной ширины доменной стенки  $\xi$  на (а) координату  $x$ , при которой имело место отражение частицы полем рассеяния ПДС; (б) расстояние максимального сближения частицы с поверхностью плёнки

отражения частицы магнитным зеркалом слабо зависят от  $\xi$ ; изменение  $\xi$  от 0.05 до 0.2 приводит к тому, что значения  $X_{\text{Ref}}(\xi)$  и  $Z_{\text{Ref}}(\xi)$  меняются на сотые доли  $P_0$ . В масштабе размеров рассматриваемых плёнок обнаруженный эффект также является слабым: изменение координаты отражения частицы магнитным зеркалом по оси  $X$  в рассматриваемом диапазоне  $\xi$  составляет менее 5% от  $P_0$ ; изменение координаты отражения частицы магнитным зеркалом по оси  $Z$  в рассматриваемом диапазоне  $\xi$  составляет менее 10% от  $h$ . Сравнивая влияние безразмерных параметров плёнки  $\xi$  и  $\gamma$  на траектории движения частицы в поле ПДС, видно, что реальным управляющим параметром подобия является только безразмерная толщина плёнки  $\gamma$ .

**Выводы.** В работе определены критерии подобия рассеяния заряженных частиц магнитными плёнками с ПДС; установлены управляющие геометрические параметры подобия, что позволяет использовать результаты исследований системы «пучок заряженных частиц – плёнка с ПДС» с одними значениями определяющих параметров при изучении поведения данной системы с другими существенно от-

личаючимися значеннями тих же параметрів. Получены зависимости координат точки отражения электрона магнитным полем ультратонких магнитных плёнок с ПДС от параметров подобия. Показано, что реальным управляющим геометрическим параметром подобия является безразмерная толщина плёнки.

## РЕЗЮМЕ

Введенням безрозмірних параметрів у рівняння руху заряджених часток в полі розсіяння плівки, що містить смугову доменну структуру, визначено критерії подоби їх режимів розсіяння. Чисельно досліджено вплив геометричних керуючих параметрів подоби на особливості траєкторій електронів поблизу наноплівки із смуговою доменною структурою у режимі блокування входу (електрони розсіюються без зіткнень із поверхнею плівки). Для плівок кобальту отримано залежності координат відбиття електронів магнітним дзеркалом градієнтного поля розсіяння від параметрів подоби.

*Ключові слова:* магнітні плівки, смугова доменна структура, розсіяння заряджених часток.

## SUMMARY

Similarity criteria for scattering modes of charged particles moving in the stray field of a film containing a stripe domain structure have been derived by adding the dimensionless members into their motion equation. The effect of geometrical controlling parameters on the peculiarities of the electrons trajectories in the vicinity of a nanofilm with a stripe domain structure in entrance blocking mode (electrons scatter without impacts with the surface) have been studied numerically. Dependences of coordinates for electrons reflected by a magnetic mirror of gradient stray field on similarity parameters have been obtained for cobalt films.

*Keywords:* magnetic films, stripe domain structure, scattering of charged particles.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бирюков В. М. Управление пучками заряженных частиц высоких энергий при помощи изогнутых монокристаллов / В. М. Бирюков, В. И. Котов, Ю. А. Чесноков // УФН. – 1994. – Т. 164, № 10. – С. 1017-1040.
2. Transportation and focusing of accelerated proton beams by means of dielectric channels / K. A. Vokhmyanina, L. A. Zhilyakov, A. V. Kostanovsky et al // Phys. A: Math. Gen. – 2006. – Vol. 39. – P. 4775-4779.
3. Skog P. Evidence of sequentially formed charge patches guiding ions through nanocapillaries / P. Skog, H.Q. Zhang, R. Schuch // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 223202 (1-4)
4. Aguirre J. Motion of charged particles in magnetic fields created by symmetric configurations of wires / J. Aguirre, A. Luque, D. Peralta-Salas / Physica D. – 2010. – Vol. 239. – P. 654-674.
5. Бордовицын В. А. Излучение заряженных частиц в магнитном поле сверхпроводника II рода / В. А. Бордовицын, В. Ю. Муравяткин, В. Я. Эпп // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т. 4, № 8. – С. 1521-1527.
6. Братман В. Л. Ондюляторное излучение заряженных частиц, движущихся над доменной структурой / В. Л. Братман, Г. М. Генкин, В. В. Зильберберг // Письма в ЖТФ. – 1982. – Т. 8, вып. 16. – С. 970-973.
7. Knittel I. Lorentz magnetoresistance of thin films in the presence of surface scattering and domain structures / I. Knittel, U. Hartmann // JMMM. – 2005. – Vol. 294. – P. 16-26.
8. Васько Е. И. Анизотропия рассеяния ионов водорода магнитной пленкой с решеткой полосовых доменов / Е. И. Васько // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2001 : XV междунар. конф., 27-31 авг. 2001 г. : материалы / Мин. образования РФ, Звенигород. – Москва, 2001. – Т. 1. – С. 230-233.
9. Мельничук И. А. Траектории, блокировка входа и каналирование при рассеянии медленных ионов вблизи поверхности одноосной магнитной плёнки с решеткой полосовых доменов / И. А. Мельничук, П.И. Мельничук // Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2001 : XV междунар. конф., 27-31 авг. 2001 г. : материалы / Мин. образования РФ, Звенигород. – Москва, 2001. – Т. 1. – С. 204-207.
10. Васько Е. И. Влияние ориентации пучка заряженных частиц на распределение по углам вылета при их рассеянии вблизи поверхности с полосовой доменной структурой / Е. И. Васько, П. И. Мельничук // Известия РАН. Серия физическая. – 2004. – Т. 68, №3. – С. 370-373.
11. Васько Е. И. Распределения по полярному углу вылета медленных ионов H<sup>+</sup>, обусловленные наличием регулярной доменной структуры, рассчитанные в приближении диффузионного рассеяния при взаимодействиях ионов с поверхностью образца / Е. И. Васько, И. А. Мельничук // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72, № 5. – С. 670-673.
12. Мельничук И. А. Влияние энергии электронов на интервал блокировки входа при их рассеянии магнитной плёнкой с полосовой доменной структурой / И. А. Мельничук, Е. И. Васько, С. В. Гавриленко // ЖТФ. – 2008. – Т. 78. – С. 107-111.
13. Vasko E. I. Influence of magnetic film thickness on the escape anisotropy of the electron emitted in the presence of a stripe domain structure / E. I. Vasko, I. A. Melnichuk // Vacuum. – 2006. – Vol. 81. – P. 192-195.
14. Горобец Ю. И. Влияние толщины магнитной плёнки с полосовой доменной структурой на анизотропию рассеяния электронов / Ю. И. Горобец, Е. И. Васько, И. А. Мельничук // Вісник Донецького університету. Сер. А.: Природничі науки. – 2007. – Вип. 2. – С. 136-140.
15. Васько Е. И. Оценка сил, действующих на электрон, при моделировании его рассеяния плёнкой с полосовой доменной структурой (ПДС) / Е.И. Васько // Materiały VI międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania sa nauka i technikami-2010» listopad 7-15, 2010, Polska, Przemysl. – Przemysl, 2010. – Vol. 13. – P. 59-61.
16. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения / С. Тикадзуми. – М. Мир, 1987. – 419 с.

*Поступила в редакцию 26.09.2012 г.*

УДК 622.621.928.8

## УГЛОВАЯ АНИЗОТРОПИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ УЛАВЛИВАНИЯ РЕШЕТОК ФЕРРОМАГНИТНЫХ ШАРОВ

С.В. Горобец\*, Ю.А. Легенький, Ю.Н. Пименов,

\*Национальный технический университет Украины «Киевский Политехнический Институт», г. Киев

С помощью метода отделения и взвешивания массы захваченных частиц исследовано влияние на улавливающую способность упорядоченной структуры ферромагнитных насадок, которая представляет собой квадратные или гексагональные решетки ферромагнитных шаров, периода решетки и угла между направлением намагничивающего поля и осями симметрии решетки. Установлено, что для гексагональных решеток наличия анизотропии улавливающей способности не наблюдается. Показано, что для квадратных решеток проявляется существенная анизотропия улавливающей способности и существует оптимальный угол, при котором наблюдается максимальная улавливающая способность такой структуры.

*Ключевые слова:* градиентное магнитное поле, высокоградиентная магнитная сепарация, высокоградиентная ферромагнитная насадка (ВГФН), решетка ВГФН.

**Введение.** Исследование вопросов магнитной сепарации и фильтрации для очистки жидких и газообразных рабочих сред является очень актуальной проблемой для развития современных технологий [1 – 3]. Тонкая фильтрация (сепарация) от загрязняющих частиц, особенно от железосодержащих примесей, нужна при многих видах производства [4, 5]. Такие традиционные методы очистки, как химические, механические, сорбционные, ионообменные не всегда могут обеспечить низкое по стоимости и экологическое решение вопроса очистки жидкостей от радиоактивных и нерадиоактивных металлов, субмикронных примесей, патогенных микроорганизмов и т.п. объектов. Очень перспективным является направление магнитной фильтрации с использованием высокоградиентных ферромагнитных насадок (ВГФН) [6 – 10]. До настоящего времени большинство теоретических разработок и экспериментальных исследований ВГФН сферической формы относятся к изолированному фильтрующему элементу в не нагруженном состоянии. Но в фильтрах для тонкой очистки перспективными являются системы, образованные упорядоченной структурой ферромагнитных элементов, зачастую работающие в режиме, в котором процесс улавливания примесей близок к насыщению. Упорядоченное расположение высокоградиентных ферромагнитных насадок в магнитных фильтрах имеет целый ряд преимуществ. Вопрос об оптимальной структуре таких систем представляет значительный теоретический и практический интерес [10 – 14]. Поэтому, исследование закономерностей изменения улавливающих свойств периодических структур ВГФН при изменении различных параметров намагничивающего поля является актуальной задачей.

Одним из параметров, который может влиять на эффективность улавливания (улавливающую способность) упорядоченной структуры ВГФН, является угол между направлением намагничивающего поля и осями симметрии решетки ВГФН. Целью настоящей работы является исследование анизотропии улавливающей способности прямоугольных и гексагональных плоских решеток ферромагнитных сферических насадок при изменении периода решеток  $L$  и угла  $\alpha$  между направлением магнитного поля и осями симметрии решеток (обозначения приведены на рис. 1). На рис. 1 изображена схема плоской квадратной решетки, в узлах которой расположены ферромагнитные шары, и обозначение угла  $\alpha$  между направлением намагничивающего поля и осью решетки [100]. В литературе сведений об исследованиях улавливающей способности таких систем не найдено. Те литературные источники, в которых исследуется влияние направления магнитного поля на захват микрочастиц, рассматривают упорядоченные структуры из ферромагнитных стержней или проволок [4, 13] и, поэтому, для распространения их результатов на решетки, состоящие из ферромагнитных сфер, требуются дополнительные исследования.

**Образцы, методика и результаты эксперимента.** Для экспериментов были изготовлены образцы высокоградиентных систем, которые представляют собой регулярные структуры, составленные из ферромагнитных стальных шаров радиуса  $R$ , расположенных в узлах двухмерных гексагональных и квадратных решеток с разными периодами  $L$ . Стальные ферромагнитные шары были закреплены в немагнитной матрице так, что плоскость закрепления пересекает центры шаров. Поэтому на таких образцах с помощью ферромагнитных частиц можно формировать и исследовать картины силовых линий в плоскости симметрии магнитного поля при размещении таких систем во внешнем магнитном поле, а при осаждении парамагнитных частиц можно измерять параметры кластеров захваченных частиц. Для изготовленных образцов проведены наблюдение и фотографирование силовых линий магнитного поля при изменении угла между направлением магнитного поля и осями симметрии решеток ферромагнитных насадок.

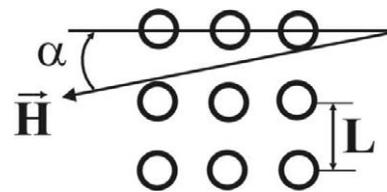


Рис. 1

Экспериментальное исследование улавливающей способности для структур ВГФН, которая представляет собой плоские гексагональные и квадратные решетки ферромагнитных сфер радиусом  $R=2$  мм, закрепленные на немагнитной подложке (рис. 2), проводилось с помощью метода отделения и взвешивания массы захваченных ферромагнитных частиц. На рис. 2 приведены фотографии фрагментов некоторых исследованных решеток ВГФН. Величина напряженности внешнего намагничивающего поля, создаваемая системой постоянных магнитов, составляла  $H=150$  Э. Угол  $\alpha$  изменяли для квадратных решеток ВГФН в диапазоне  $\alpha=0^\circ-45^\circ$ , для гексагональных решеток ВГФН в диапазоне  $\alpha=0^\circ-30^\circ$  (в связи с наличием соответствующей симметрии решеток). Расстояние между элементами решетки  $L$  для исследованных решеток изменялось в пределах от  $L=3R$  до  $L=5R$ . Перед каждым опытом исследуемые решетки ВГФН намагничивались с помощью переменного магнитного поля частотой 50 Гц и амплитудой  $H_p=300$  Э. В качестве фильтрующей жидкости использовалась водная суспензия порошка MgZn-феррита с дисперсностью  $\approx 1$  мкм. Концентрация примеси составляла 3,3 г на 1 л  $H_2O$ . Кювета, с закрепленной в ней исследуемой плоской решеткой ферромагнитных шаров, помещалась в магнитное поле под определенным углом  $\alpha$ , в нее заливались суспензия, и производилось перемешивание жидкости до момента достижения насыщения улавливания решетки ферромагнитных шаров. После насыщения решетки ферромагнитных шаров производилось фотографирование формы и расположения кластеров захваченных частиц. На рис. 3 приведены фрагменты фотографий квадратной решетки сферических ВГФН с захваченными кластерами ферромагнитных частиц для углов  $\alpha=0^\circ, 25^\circ$  и  $45^\circ$ .

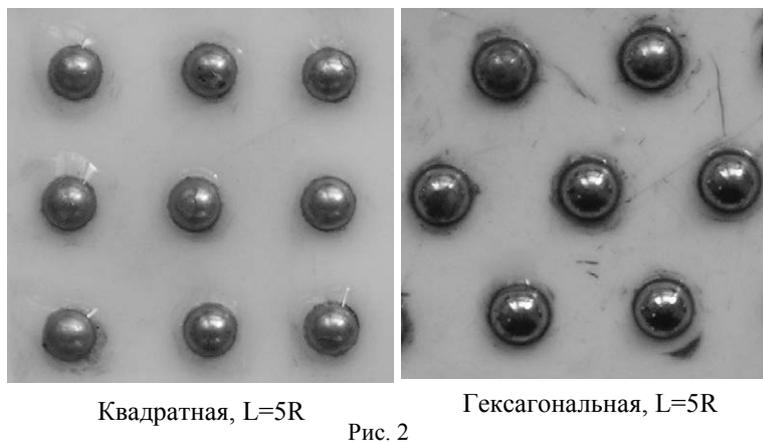


Рис. 2

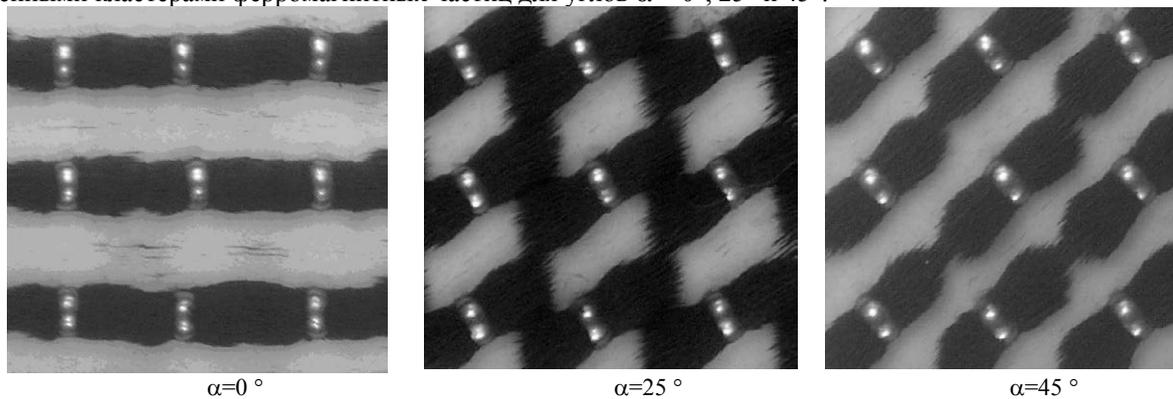


Рис. 3

После фотографирования картины осаждения, ферромагнитные частицы, захваченные элементами решетки ВГФН в каждом опыте при определенном угле  $\alpha$ , отделяли от улавливающих элементов и собирали в отдельный контейнер. После высушивания и взвешивания на аналитических весах, определяли массу частиц  $M$ , захваченных решеткой ВГФН в данном опыте. По параметру  $M$  оценивали улавливающую способность решетки ВГФН при данном угле  $\alpha$ . На рис. 4 приведены зависимости массы захваченных частиц примеси  $M$  (в граммах) от угла  $\alpha$  (в градусах) для квадратных решеток ВГФН с различными периодами  $L$ . На рис. 4 кривая 1 соответствует  $L=3R$ , кривая 2 соответствует  $L=4R$ , кривая 3 соответствует  $L=5R$ . Из рис. 4 видно, что для прямоугольной решетки ВГФН существенным образом проявляется угловая анизотропия улавливающей способности и что при угле  $25^\circ$  наблюдается максимальная улавливающая способность такой структуры. Для гексагональной решетки ВГФН наличия явной анизотропии улавливающей способности от угла  $\alpha$  не выявлено. Необходимо отметить, что при увеличении периода решетки  $L$  абсолютная улавливающая способность как квадратных, так и гексагональных решеток ВГФН увеличивается. При этом максимальная степень анизотропии (то есть изменение улавливающей способности решетки ВГФН при изменении  $\alpha^\circ$  относительно ее значения при  $\alpha=0^\circ$ ) наблюдается для квадратной решетки ВГФН с периодом  $L=4R$ .

Оптические наблюдения за формой и расположением кластеров захваченных частиц (рис. 3), а также качественный анализ сил, действующих на примесные частицы со стороны решетки ВГФН, показал, что угловая анизотропия улавливающей способности обусловлена наличием конкурирующих сил притяжения и

отгалкивания со стороны насадок, расположенных в соседних позициях решетки при отклонении направления намагничивающего поля от оптимального для данной решетки угла. Для плоской квадратной решетки, представленной на рис. 1, оптимальным углом является, по-видимому, направление [120], которое с направлением [100] составляет угол  $\alpha = 26^\circ$ .

Также отметим, что из фотографий, представленных на рис. 3 видно, что при осаждении ферромагнитных частиц (при изменении направления приложения внешнего магнитного поля) расположение кластеров захваченных частиц может существенно изменять гидродинамическое сопротивление решетки ВГФН. Этот факт необходимо учитывать при проектировании фильтрующих (сепарирующих) систем.

**Численное моделирование распределения магнитофоретической силы для упорядоченных структур ферромагнитных шаров.** Кроме экспериментальных исследований улавливающей способности решеток сферических ВГФН было проведено численное моделирование распределения сил, действующих на частицы примеси расположенные в плоскости закрепления шаров. Моделирование проводилось в среде Mathcad. В модели считалось, что поле, создаваемое, каждым ферромагнитным шаром, помещенным во внешнее однородное поле, описывается в дипольном приближении аналогично [12]. Программа позволяет задавать произвольное (в том числе и упорядоченное) расположение ферромагнитных шаров на плоскости и предоставляет возможность поворота моделируемой структуры вокруг заданной точки относительно направления магнитного поля, направленного вдоль плоскости расположения структуры ферромагнитных шаров. Далее программа разбивала заданную область плоскости на заданное количество частей, строила сетку, в узлах которой для каждой точки плоскости с координатами  $(x_i, y_i)$ , суммировала компоненты магнитного поля от всех шаров, входящих в структуру, для которой проводится моделирование, и получала распределение компонент напряженности магнитного поля  $H_x(x_i, y_i)$  и  $H_y(x_i, y_i)$  для всей заданной области. Так как силу, действующую на частицу, находящуюся в неоднородном магнитном поле с градиентом  $\nabla H$ , можно записать как

$$F \approx \Delta\chi \cdot V \cdot \nabla H^2. \quad (1)$$

Здесь  $\Delta\chi = \chi_0 - \chi_{ж}$  разность объемных восприимчивостей частицы  $\chi_0$  и несущей среды  $\chi_{ж}$ ,  $V$  – объем частицы. Далее программа в каждой расчетной точке вычисляет компоненты силы  $F_x$  и  $F_y$  по формулам (2) и (3) и строит векторное поле  $\vec{F} = \vec{F}_x + \vec{F}_y$ .

$$F_x \approx \Delta\chi \cdot V \cdot \frac{d}{dx} (H_x^2 + H_y^2) \quad (2)$$

$$F_y \approx \Delta\chi \cdot V \cdot \frac{d}{dy} (H_x^2 + H_y^2) \quad (3)$$

С помощью этой программы были исследованы распределения напряженности магнитного поля и магнитной силы для гексагональных и квадратных решеток в зависимости от угла между направлением внешнего магнитного поля и осями симметрии решеток для решеток с разными периодами. Для примера на рис. 5 приведены зависимости модуля магнитной силы  $F$  от угла  $\alpha$  для двух точек, расположенных в окрестности центрального ферромагнитного шара квадратной решетки, изображенной на рис. 1. На рис. 5 кривая 1 соответствует лобовой точке этого шара, кривая 2 соответствует точке, удаленной от поверхности шара на расстоянии  $1,1R$  по направлению магнитного поля.

Из рис. 5 видно наличие угловой анизотропии для магнитной силы, а также то, что максимумы этих кривых расположены в области углов 25-30 градусов. Расчеты показывают, что хотя абсолютные значения магнитной силы при удалении от поверхности шара убывают, но степень анизотропии при этом возрастает (рис. 5). То есть наиболее ярко анизотропия улавливающей способности будет проявляться для нагруженной решетки ВГФН при выходе процесса улавливания в режим насыщения. Необходимо отметить, что экспериментальные зависимости улавливающей способности от угла  $\alpha$ , приведенные на рис. 4, также обнаруживают максимальные значения улавливающей способности при угле  $\alpha=25$  градусов.

**Выводы.** Таким образом, в настоящей работе проведено исследование особенностей осаждения и захвата ферромагнитных частиц решетками ферромагнитных шаров при изменении угла между направлением внешнего намагничивающего поля и осями симметрии этих решеток. Показано, что направление

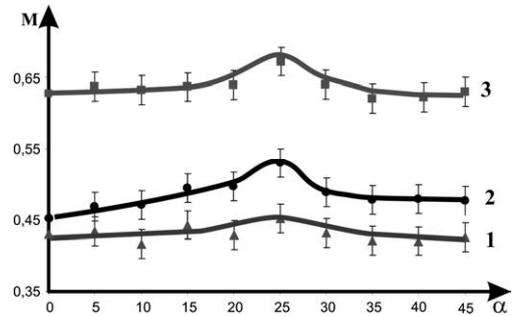


Рис. 4

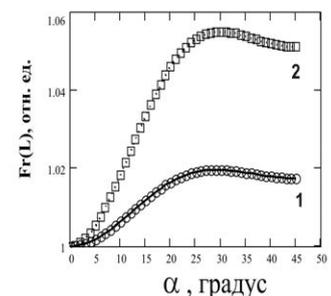


Рис. 5

магнітного поля по головній осі квадратної ґратки не оптимально з точки зору розташування кластерів захоплених ферромагнітних частинок. С допомогою методу відділення і зважування маси захоплених ферромагнітних частинок досліджена анізотропія уловлювальної здатності для структур ВГФН, які представляють собою квадратні і гексагональні ґратки ферромагнітних шарів, при зміні кута між напрямком зовнішнього намагнічуючого поля і осями симетрії ґраток. Встановлено, що для квадратних ґраток існує оптимальний кут, при якому спостерігається максимальна уловлювальна здатність такої структури.

## РЕЗЮМЕ

За допомогою методу відокремлення та зважування маси захоплених часток досліджено вплив на уловлюючу здатність структури висоградієнтних ферромагнітних насадок, яка уявляє собою квадратні та гексагональні решітки ферромагнітних шарів, періоду решітки та кута між напрямком зовнішнього намагнічуючого поля та осями симетрії решітки. Встановлено, що для гексагональних решіток ВГФН наявності анізотропії уловлюючої здатності не спостерігається. Показано, що для квадратних решіток ВГФН виявляється суттєва анізотропія уловлюючої здатності на існує оптимальний кут, при якому спостерігається максимальна уловлююча здатність такої структури.

*Ключові слова:* градієнтне магнітне поле, високо градієнтна магнітна сепарація, уловлююча здатність, високоградієнтна магнітна насадка (ВГФН), решітка ВГФН.

## SUMMARY

Influence of lattice period and angle between the direction of magnetization field and lattice symmetry axes on the capturing ability of an ordered structure of ferromagnetic attachments has been studied by method of separation and weighing of the captured particles. The structures under study are square or hexagonal lattices of ferromagnetic spheres. It has been shown that hexagonal lattices demonstrate no anisotropy of capturing ability. The square lattices feature a considerable anisotropy of the above, and there exists an optimal angle, at which the capturing ability reaches its maximum.

*Keywords:* gradient magnetic field, high gradient magnetic separation, capturing ability, high gradient ferromagnetic attachment (HGFA), lattice HGFA.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Friedman G., Magnetic separation, manipulation and assembly of solid phase in fluids / G. Friedman, B. Yellen // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2005. – № 10 (3-4). – P. 158-166.
2. Кармазин В. В. Магнитные и электрические методы обогащения полезных ископаемых: Т. 1 / В. В. Кармазин. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 665 с.
3. Svoboda J. *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*. / J. Svoboda. – Springer, 2004. – 642 p.
4. Investigation of the process of diamagnetic particle separation in a high-gradient ordered-structure magnetic field / B. E. Kashevskii, S. E. Kashevskii, I. V. Prokhorov, A. M. Zholud // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2011. – Vol. 84, No 3. – P. 483-489.
5. Сандуляк А. В. Магнито-фильтрационная очистка жидкостей и газов / А. В. Сандуляк. – М.: Химия, 1988. – 133 с.
6. Ebner A. D. Magnetic Field Orientation and Spatial Effects on the Retention of Paramagnetic Nanoparticles with Magnetite / A. D. Ebner, J. A. Ritter, H. J. Ploehn // *Sep. Sci. Tech.* – 2002. – Т. 37. – P. 3727-3753.
7. Ebner A. D. Concentrating Dilute Sludge Wastes with High Gradient Magnetic Separation: Breakthrough Experiments and Performance / A. D. Ebner, J. A. Ritter // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2002. – Т. 41. – P. 5049-5057.
8. Ebner A. D. Retention of Iron Oxide Particles by Stainless Steel and Magnetite Magnetic Matrix Elements in High-Gradient Magnetic Separation / A. D. Ebner; J. A. Ritter // *Separation Science and Technology*. – 2004. – Vol. 39, No 12. – P. 2863-2890.
9. Application of high gradient magnetic separation principles to magnetic drug targeting. / J. A. Ritter, A. D. Ebner, Karen D. D., Krystle L. S. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 280, No 2-3. – P. 184-201.
10. Ebner A. D. Retention of Paramagnetic Particles by Magnetite Particle Clusters with Multifunctional Character / A. D. Ebner, J. A. Ritter // *Separation Science and Technology*. – 2004. – Vol. 39, No 12. – P. 2785-2808.
11. Novel Magnetic Separation Technique: Selective Separation of Ultra fine Particles by Magnetophoresis / Tung-yu Ying, F. Coyne Prenger, L. A. Worl et al // *Separation Science and Technology*. – 2004. – Vol. 39, No 12. – P. 2915 - 2930.
12. Кашевский Б. Э. Магнитофоретический потенциал цепочки ферромагнитных шаров в однородном поле / Б. Э. Кашевский, И. В. Прохоров // *Инженерно-физический журнал*. – 2003. – Т. 76, № 4 – С. 30-35.
13. Кашевский Б. Э. Магнитофоретический потенциал плоскоупорядоченной системы ферроцилиндров. 1. Круговые цилиндры. / Б. Э. Кашевский // *Инженерно-физический журнал*. – 2003. – Т. 76, № 6. – С. 70-74.
14. Вплив параметрів багаторівневих високоградієнтних ферромагнітних насадок «куля-пластина» на ефективність уловлювання парамагнітних мікрочастинок / Ю. І. Горобець, С. В. Горобець, Ю. А. Легенький, Ю. М. Піменов // *Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки*. – 2006. – № 2. – С. 189-194.
15. Исследование улавливающей способности многоуровневых ферромагнитных элементов магнитных сепараторов / Ю. И. Горобец, С. В. Горобец, Ю. А. Легенький, Ю. Н. Пименов // *Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки*. – 2007. – № 2. – С. 214-219.

*Поступила в редакцію 27.09.2012 г.*

УДК 53.082.56:519.7

**ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ВЗАЄМОДІЇ ВІЛЬНИХ РАДИКАЛІВ ІЗ ПОВЕРХНЕЮ КРИСТАЛОФОСФОРУ  $Zn_2SiO_4$ -Mn, ЩО ПРИЗВОДЯТЬ ДО РАДИКАЛОРЕКОМБІНАЦІЙНОЇ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ**

В.П. Гранкін\*, С.О. Волощук\*, Д.В. Гранкін\*, А.І. Бажин

\*Приазовський державний технічний університет, г. Мариуполь

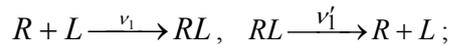
Для системи  $H \rightarrow Zn_2SiO_4$ -Mn вирішені задачі діагностування заселення поверхні вільними радикалами та визначені механізми рекомбінації радикалів із поверхнею кристалофосфору за допомогою метода атомного зондування.

Ключові слова: гетерогена хемілюмінесценція, поверхня, рекомбінація, атомний зонд.

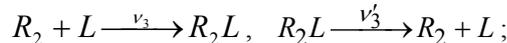
**Вступ.** При взаємодії вільних радикалів (H, O, CO та ін.) – продуктів дисоціації ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , відповідно) з поверхнею кристалофосфорів виникає радикалорекомбінаційна люмінесценція (РРЛ) [1], яка обумовлена енергією реакцій рекомбінації атомів/радикалів (для  $H+H$ ,  $O+O$ ,  $CO+O$  – це біля 5eV на локальний акт). РРЛ є продукт реакцій взаємодії атомів/радикалів із газової фази з поверхнею і тому несе інформацію як про фізико-хімічні процеси на межі розділу фаз, так і про заповнення поверхні атомами та їх концентрацію в газі носії. Внаслідок енергії реакцій рекомбінації атомних часток на поверхні (наприклад, поверхня із преадсорбованими атомами кисню у [2]) люмінесцує велика кількість зразків кристалофосфорів ( $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $Zn_2SiO_4$ -Mn,  $ZnS$ ).

**Кінетичний механізм реакцій.** Кінетичний механізм реакцій на твердих тілах подається [3, 4] у вигляді:

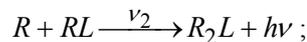
1) адсорбція та десорбція атомів на регулярних центрах поверхні



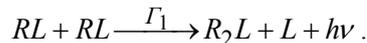
2) адсорбція та десорбція молекул на регулярних центрах поверхні



3) рекомбінація атома із газової фази з атомом на поверхні – за ударним механізмом Ріділа-Ілі



4) рекомбінація адсорбованих атомів у процесі дифузії на поверхні – за механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда



Тут L – символ кристалічної ґратки; R,  $R_2$  – вільні радикал та молекула, відповідно, RL та  $R_2L$  – адсорбований атом та молекула, відповідно.

Проставлені у реакціях:  $\nu_1, \nu'_1$  – відповідно ймовірність адсорбції радикала із газової фази на вузлі кристалічної ґратки та ймовірність зворотнього процесу – десорбції;  $\nu_2 = \sigma_2$ , j – ймовірність рекомбінації радикала із газу з адсорбованим атомом ( $\sigma_2$  – переріз реакції рекомбінації атомів, j – щільність потоку атомів);  $\nu_3, \nu'_3$  – відповідно ймовірність адсорбції/десорбції молекули із газу на вузлі кристалічної ґратки;  $\Gamma_1$  – константа швидкості рекомбінації адсорбованих радикалів на поверхні твердих тіл.

**Математична модель.** Математична модель РРЛ містить два механізми реакцій – ударний Ріділа-Ілі (PI), коли взаємодіють вільний радикал і раніше адсорбований, та дифузійний механізм рекомбінації Ленгмюра-Хіншельвуда (ЛХ), коли взаємодіють два раніше адсорбованих радикала [4]. Значення інтенсивностей РРЛ для цих механізмів, відповідно:  $I_{PI} = \eta \sigma_2 j N_1(t)$  та  $I_{ЛХ} = \eta_1 \Gamma_1 N_1^2(t)$ , де  $N_1(t)$  – концентрація адсорбованих радикалів на поверхні кристала,  $\eta, \eta_1$  – вихід квантів на акт рекомбінації атомів за ударним та дифузійним механізмами, відповідно. При позначеннях для поверхневих концентрацій –  $RL \rightarrow N_1, R_2L \rightarrow N_2, L \rightarrow N$  – математична модель має вигляд:

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= \nu_1 N - \nu'_1 N_1 - \nu_2 N_1 - 2\Gamma_1 N_1^2 & \dot{N} &= \nu'_1 N_1 - \nu_1 N + \nu'_3 N_2 - \nu_3 N + \Gamma N_1^2, \\ \dot{N}_2 &= \nu_3 N - \nu'_3 N_1 + \nu_2 N_1 + \Gamma_1 N_1^2 & N(t) + N_1(t) + N_2(t) &= N_0 \end{aligned} \quad (1)$$

де  $N_0 = 10^{15} \text{ см}^{-2}$  – повна кількість місць адсорбції на поверхні. Загальне значення люмінесценції –  $I_{\Sigma} = \eta \sigma_2 j N_1(t) + \eta_1 \tilde{A}_1 N_1^2(t)$ .

Математичну модель використано для побудови комп'ютерної системи розрахунку концентраційних залежностей РРЛ та визначення характеристик системи газ-поверхня у часі.

**Постановка задачі.** Вирішити задачі діагностування заселення поверхні вільними радикалами  $N_1$  та визначити механізми рекомбінації радикалів із поверхнею кристалофосфору  $Zn_2SiO_4-Mn$ .

**Побудова рішення задачі.** Задачі діагностування заселення поверхні вільними радикалами (атомами водню) та визначення механізмів рекомбінації радикалів із поверхнею кристалофосфору  $H \rightarrow Zn_2SiO_4-Mn$  при  $j=1016 \div 1018 \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$  та  $T = 300 \text{ K} \div 450 \text{ K}$  вирішено за допомогою метода атомного зондування [3].

**Експериментальні результати та їх обговорення.** В опиті на рис. 1 отримана залежність від часу інтенсивності люмінесценції зразка  $Zn_2SiO_4-Mn$ , який збуджувався стаціонарним потоком атомів водню ( $t=0 \div 22 \text{ хв.}$  для (1) та  $t=0 \div 24 \text{ хв.}$  для (2)) щільністю  $j=10^{17} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$  після чого проводилося вимкнення генератора атомів водню. В ході кінетики проводилося додаткове збудження кристалофосфору імпульсним пучком атомів водню щільністю  $j'=3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$  (час збудження  $Zn_2SiO_4-Mn$  імпульсами тривалістю  $1 \div 3 \text{ с}$  і повторюючих імпульси спалахів люмінесценції відмічені стрілками; схему опиту див., наприклад, у [3]). Залежність від часу заселення поверхні атомами водню –  $N_1(t)$ , отримана методом атомного зонду: (3) для залежності (1) та (4) для залежності (2). (1,3)  $T=300 \text{ K}$ , (2,4)  $T=390 \text{ K}$ .

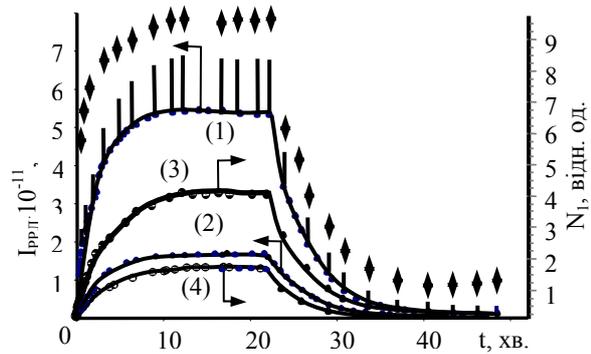


Рис. 1

У моделюванні на рис. 2 отримана залежність від часу загальної – (1) інтенсивності люмінесценції  $I_{\Sigma}$  та інтенсивності РРЛ, збуджуваної за ударним механізмом  $I_{PI}$  – (2) та дифузійним механізмом  $I_{LX}$  – (3) зразка  $Zn_2SiO_4-Mn$ , який був під дією стаціонарного потоку атомів водню ( $t=8 \div 25 \text{ хв.}$  та  $t=28 \div 34 \text{ хв.}$ ) щільністю  $j=10^{16} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ , при  $t=25 \div 28 \text{ хв.}$  проводилося вимкнення генератора атомів водню (увімкнення та вимкнення водню відмічено стрілками). а) –  $T=290\text{K}$ , б) –  $T=340\text{K}$ , в) –  $T=390\text{K}$ , (розрахунок). В моделі тільки з рекомбінаційним механізмом PI при вимкненні потоку атомів відбувається різке зменшення інтенсивності РРЛ (рис. 2, а), тоді як у моделі з обома механізмами, коли йде одночасне виділення енергії в результаті зіткнень адатомів проміж собою та із вільними радикалами, різке зменшення інтенсивності РРЛ гальмується – крива йде плавно та монотонно (рис. 1, залежність 1, рис. 2, б), а в моделі з перевагою дифузійної рекомбінації інтенсивність РРЛ знижується за нелінійною залежністю, пропорційною  $1/t^{-1/2}$ , що характерно для дифузійних процесів (рис. 1 залежність 2, рис. 2, в). Визначено  $N_1$  (у відн. од.) в динамічних умовах протікання реакції (рис. 1 залежності 3 та 4) для різних  $T$ . Концентрація атомів  $H$  дорівнювала 0 у початковий момент часу (до початку збудження  $Zn_2SiO_4-Mn$  потоком атомів водню щільністю  $j=10^{17} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ) та зростала в ході адсорбції атомів до деякого стаціонарного значення (рис. 1, залежності 3 та 4,  $t > 10 \text{ хв.}$ ). Збільшення  $T$  стимулювало дифузійні процеси (реакція 4 за механізмом LX) та вело до зменшення стаціонарного значення  $N_1$ .

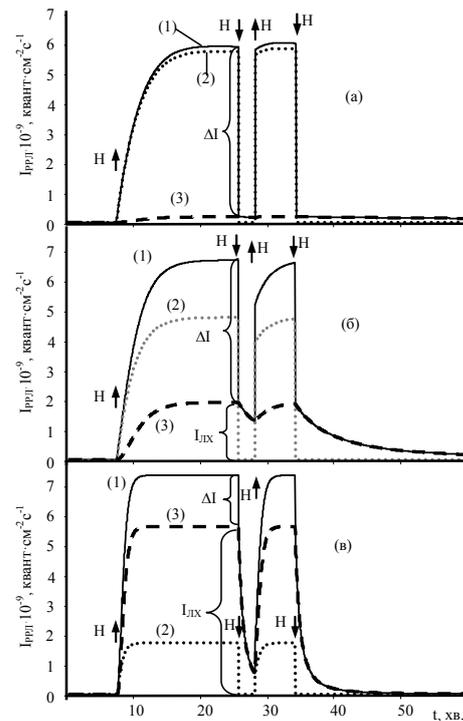


Рис. 2

На рис. 3 отримана залежність від часу після увімкнення стаціонарного потоку атомів водню щільністю ( $j=10^{17} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ ,  $t=0 \div 20 \text{ хв.}$ ), що збуджує поверхню  $Zn_2SiO_4-Mn$ , поверхневих концентрацій: (1) – адсорбованих атомів на поверхні  $N_1(t)$ ; (2) – адсорбованих молекул на поверхні  $N_2(t)$ ; (3) – вільних центрів

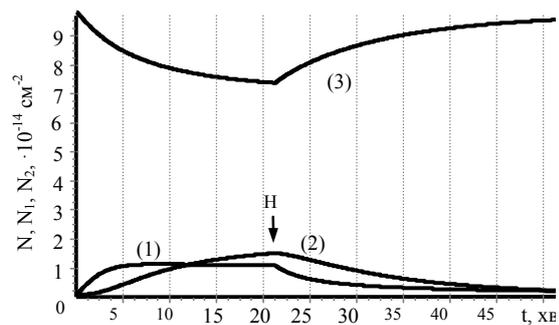


Рис. 3

адсорбції на поверхні  $N(t)$ . В ході кінетики вимикався збуджуючий поверхню потік атомів водню в момент часу відмічений стрілкою,  $T = 390$  К (розрахунок). Також приведена зміна в часі поверхневих концентрацій: адсорбованих атомів/молекул на поверхні –  $N_1(t)/N_2(t)$  та вільних центрів адсорбції –  $N(t)$  для кривої 2 на рис. 1.

При увімкненні потоку атомів водню після паузи в моделі з ударною рекомбінацією атомів інтенсивність РРЛ різко зростає до свого стаціонарного значення (рис. 2, а) (у деяких випадках проходить крізь максимум перш ніж вийти на стаціонар), а в моделі з дифузійним механізмом ЛХ (порівняним з ударним та переважаючим його) монотонно зростає до свого стаціонарного значення (рис. 2, б, в).

Інформацію про механізми рекомбінації несе кінетика РРЛ, однак стаціонарні способи збудження призводять до однотипних видимих кривих та обидва механізми рекомбінації дозволяють отримати результати в комп'ютерному моделюванні, що узгоджуються з експериментальними даними. Так існує велика кількість робіт, в яких кінетики РРЛ описано в наближенні ударного механізму рекомбінації РІ [5], разом з цим є публікації, що трактують кінетики РРЛ в наближенні механізму ЛХ [6, 7]. Останнім часом з'явилися роботи [1, 2], що описують кінетики РРЛ із якісною оцінкою співвідношення механізмів, однак автори не вирішують задачу можливої оцінки кінетики в динамічному режимі. У загальному випадку з експериментальних даних по дослідженню РРЛ, що відповідають розглянутому комп'ютерному моделюванню, неможливо без застосування додаткових методів дослідження визначити механізм збудження РРЛ внаслідок різної залежності як  $I_{PI}$  так і  $I_{LX}$  від  $N_1$ .

Вдалося вирішити задачі діагностування заселення поверхні вільними радикалами та визначити механізми рекомбінації радикалів із кристалофосфорами за допомогою метода атомного зонду [3] для системи  $H \rightarrow Zn_2SiO_4-Mn$ . Визначення механізмів рекомбінації та залежності заселення поверхні атомами від часу –  $N_1(t)$  (рис. 1, криві 3 та 4) відбувається шляхом модуляції (рис. 1 відмічено стрілками на кривій (1)) величини щільності потоку  $j$  на  $\Delta j = j'$ . При цьому інтенсивність РРЛ –  $I_{\Sigma} = I_{PI} + I_{LX}$  змінюється на величину  $\Delta I(t_i) = \eta \sigma_2 \Delta j N_1(t_i)$  (в момент викнення потоку атомів (рис. 2)  $\Delta I = I_{PI}$ ) і можна однозначно визначити механізми рекомбінації радикалів із кристалофосфорами, де  $I_{\Sigma}$  під час паузи (тривалість якої може бути малою  $\approx 2$  сек, не збурюючи поверхневі концентрації) складається лише з  $I_{LX}$ , що визначається виключно зміною швидкості рекомбінації атомів тільки за механізмом Ріділа-Ілі, так як за час модуляції ( $\approx 2$  сек) концентрація атомів на поверхні кристала залишається сталою. Величина інтенсивності люмінесценції  $I_{LX} = I_{\Sigma} - \Delta I$  є доля люмінесценції, що збуджується в дифузійній реакції за механізмом ЛХ (без участі зовнішнього збуджуючого потоку – реакція 4), т.ч. визначено внесок кожного з рекомбінаційних механізмів (реакції 3 та 4) у  $I_{RRL}$ .

Метод атомного зонду дозволяє визначати у довільний момент часу та при заданій температурі зразка  $T$  концентрацію атомів на поверхні, що відповідає стаціонарному рівню збудження кристалофосфора:  $N_1(t_i) = \Delta I(t_i, T_j) / \eta \sigma_2 \Delta j$ , (тобто пропорційному  $\Delta I$ ). Це дозволило визначити співвідношення рекомбінаційних механізмів для системи  $H \rightarrow Zn_2SiO_4-Mn$  при різних умовах ( $j = 10^{16} \div 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  та  $T = 300 \text{ К} \div 450 \text{ К}$ ). Так в умовах проведення опиту представленого на рис. 1 видно, що збудження РРЛ відбувається в результаті протікання реакцій по обом механізмам. Внесок ударного механізму рекомбінації складає біля 50% (рис. 1, крива 1), а з ростом  $T$  внесок у  $I_{RRL}$  інтенсивності люмінесценції  $I_{PI}$ , збуджуваної за ударним механізмом зменшується, а внесок у  $I_{RRL}$  інтенсивності люмінесценції  $I_{LX}$ , збуджуваної за дифузійним механізмом ЛХ зростає, а при  $T \geq 500 \text{ К}$  стає визначальним.

**Висновки.** Знання рекомбінаційних механізмів взаємодії атомних частинок із поверхнею дозволяє використовувати явище РРЛ для рішення широкого спектра науково-технічних проблем, наприклад, для побудови сенсорів (які повинні працювати на зразках із виключно ударним механізмом рекомбінації), діагностики поверхневих концентрацій, у тому числі в динамічних умовах протікання плазмохімічних реакцій, це важливо в мікроелектроніці, плазмохімії. Метод атомного зонду не має обмежень, навіть якщо плазмохімічні процеси призводять до змін констант взаємодії та виходу квантів РРЛ.

## РЕЗЮМЕ

Для системы  $H \rightarrow (Zn_2SiO_4-Mn, ZnS, ZnS \cdot CdS-Ag)$  решены задачи диагностирования заселения поверхности свободными радикалами и определены механизмы рекомбинации радикалов с поверхностью кристаллофосфоров с помощью метода атомного зондирования.

*Ключевые слова:* гетерогенная хемилюминесценция, поверхность, рекомбинация, атомный зонд.

## SUMMARY

The problems of diagnostics of filling the surface by gaseous radicals were solved for the system  $H \rightarrow (Zn_2SiO_4-Mn, ZnS, ZnS \cdot CdS-Ag)$ . The mechanisms of recombination of radicals with surface of crystal phosphors with a help of the atomic probe method were determined.

*Keywords:* heterogeneous chemiluminescence, surface, recombination, atomic probe.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Стыров В. В. Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел / В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин. – Москва: Энергоатомиздат, 2003. – 507 с.
2. Люминесценция поверхности твердых тел, инициируемая преадасорбированными атомами кислорода / Ю. И. Тюрин, С. Х. Шигалугов, В. Н. Емельянов и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314, № 2. – С. 125-131.
3. Гранкин В. П. Гетерогенная хемилюминесценция. Механизмы возбуждения. I. Атомный зонд для диагностики адсорбированных атомов / В. П. Гранкин, Н. Д. Гранкина, В. В. Стыров // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67, № 8. – С. 1669-1673.
4. Гранкін В. П. Комп'ютерне моделювання ГХЛ кристалофосфорів. Аналіз та порівняння із експериментальними даними / В. П. Гранкін, С. О. Волощук // Вісник Львівського ун-ту. Серія фізична. – 2005. – № 38. – С. 41-44.
5. Гранкин В. П. Рекомбинация атомов водорода на поверхности солей щелочных металлов / В. П. Гранкин, Н. Д. Толмачева, Ю. И. Тюрин // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73, № 7. – С. 1185-1190.
6. Харламов В. Ф. Механизмы возбуждения оксида кальция атомарным водородом / В. Ф. Харламов // Химическая физика. – 1991. – Т. 10, № 8. – С. 1084-1090.
7. Харламов В. Ф. Механизм гетерогенной рекомбинации атомов водорода на поверхности твердых тел / В. Ф. Харламов // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66, № 4. – С. 806-808.

*Надійшло до редакції 23.04.2012 р.*

УДК 530.1:536.2

## ОБОСНОВАНИЕ ЭФФЕКТА ДОПЛЕРА НА БАЗЕ МОЛЕКУЛЯРНО-РАДИАЦИОННОЙ ТЕОРИИ ПЕРЕНОСА

*Н.И. Никитенко*

*Институт технической теплофизики НАН Украины, г. Киев*

На основе молекулярно-радиационной теории переноса найдена формула для изменения частоты фотонов, воспринимаемых наблюдателем, возникающего при взаимном движения наблюдателя и источника. В пределе эта формула переходит в известную формулу для эффекта Доплера в оптике. На основе анализа полученной формулы и недостатков, присущих теориям относительности Галилея и Эйнштейна, построены основы динамической теории относительности. Исходя из аналогии математических выражений для сил, напряженностей и потенциалов гравитационных и электрических полей, получены формула для инертного электрического заряда и формулы преобразования характеристик электрического и магнитного полей при переходе от неподвижной к движущейся системе координат.

*Ключевые слова:* явления Доплера, закон интенсивности спектрального излучения частиц, инертный электрический заряд, молекулярно-радиационная теория; динамическая теория относительности.

**Введение.** Явлениями Доплера в оптике и акустике принято называть изменение частоты световых и акустических волн, воспринимаемых наблюдателем (приемником), вследствие взаимного движения наблюдателя и источника. В акустике в результате расчета числа волн, проходящих мимо наблюдателя, получено [1] следующее выражение для частоты волны  $\nu$ , которая воспринимается неподвижным наблюдателем от источника волн, колеблющегося с частотой  $\nu_0$  и движущегося со скоростью  $w$  относительно среды, в которой распространяются волны

$$\nu = \nu_0 / (1 - w w_3^{-1} \cos \theta) \quad (1)$$

где  $w_3$  – скорость звука в неподвижной среде;  $\theta$  – угол между вектором  $\mathbf{w}$  и вектором  $\mathbf{R}$ , соединяющим источник волн с наблюдателем. Если источник движется вдоль вектора  $\mathbf{R}$  (при  $\theta = 0$ ) или в обратном направлении (при  $\theta = \pi$ ), тогда выражение (1) можно представить в виде [2]

$$\nu = \nu_0 w_3 / (w_3 - w) = \nu_0 w_3 / w_r \quad (2)$$

где  $w_r = w_3 - w$  – относительная скорость движения звуковой волны относительно источника волн в координатах наблюдателя относительно наблюдателя, которая может быть и меньше (при  $w < 0$ ) и больше (при  $w > 0$ ) скорости звука. Формула (2) подтверждена многочисленными экспериментальными данными.

Воспринимаемая наблюдателем частота света, испускаемого движущимся источником, так же не совпадает с частотой излучаемого света. Если скорость перемещения источника относительно неподвижного наблюдателя много меньше скорости света, воспринимаемая наблюдателем частота света определяется выражением, аналогичным формуле (1) для частоты воспринимаемых звуковых волн, в котором величина  $w_3$  заменяется скоростью света  $c$ , т.е.  $\nu = \nu_0 c / (c - w) = \nu_0 c / w_r$ . При достаточно больших значениях скорости источника  $w$  используется [2] следующая формула для частоты света, воспринимаемой наблюдателем:

$$\nu = \nu_0 \sqrt{1 - w^2 / c^2} / (1 - w c^{-1} \cos \theta). \quad (3)$$

Появление множителя  $\sqrt{1 - w^2 / c^2}$  объясняют следующим образом. Поскольку, в соответствии с используемым в релятивистской теории преобразования Лоренца, процессы в движущихся телах протекают медленнее, чем в неподвижных, то период колебаний  $T$  в движущемся источнике возрастает по сравнению с периодом колебаний  $T_0$  в таком же покоящемся источнике:  $T = T_0 / \sqrt{1 - w^2 / c^2}$ . Отсюда вытекает указанная формула для частоты. Для случая, когда угол  $\theta = 0$ , формулу (3) можно записать в виде

$$\nu = \nu_0 c (c - w)^{-1} \sqrt{1 - w^2 / c^2} = \nu_0 c w_r^{-1} \sqrt{1 - w^2 / c^2}. \quad (4)$$

В этом выражении относительная скорость  $w_r = c - w$  может быть как меньше (при  $w < 0$ ), так и больше (при  $w > 0$ ) скорости света. Однако из преобразований Лоренца, результаты которых использо-

ваны при получении формул (3), (4), а также из формул сложения скоростей [1] в теории относительности Эйнштейна, следует, что относительная скорость одного тела по отношению к другому телу не может превышать скорости света [2]. Исключение составляет относительная скорость фотонов, которая, согласно формулам сложения скоростей в специальной теории относительности, равна  $c$ . Такое противоречие может быть обусловлено некорректностью использования либо формулы (2) для наблюдаемой частоты звука при получении выражений (3), (4), либо преобразования Лоренца.

Для выяснения причины указанного противоречия рассмотрим другой путь получения величины частоты света, воспринимаемой наблюдателем, который не предусматривает привлечение результатов преобразования Лоренца. Эффект Доплера в оптике связан с протеканием процессов переноса массы, энергии и импульса при взаимодействии частиц вещества и электромагнитного поля. Эти процессы могут быть исследованы на базе молекулярно – радиационной теории переноса, которая, базирующейся на концепции переноса энергии материальными носителями, непрерывно испускаемыми и поглощаемыми частицами вещества [3 – 7].

Рассмотрим случай, когда источником фотонов  $h\nu$  является атом в возбужденном состоянии, который движется относительно неподвижного наблюдателя со скоростью  $\mathbf{w}$ , а приемник (наблюдатель) фотонов неподвижен. Обозначим через  $m_0$  и  $m$  массы покоя атома в координатах источника в основном и возбужденном состоянии. Инертная масса  $M$  этого атома

$$M = m / \sqrt{1 - w^2/c^2} . \quad (5)$$

Согласно закону интенсивности спектрального излучения частиц [3], найденному в рамках молекулярно-радиационной теории переноса, атом, находящийся на некотором энергетическом уровне (обусловленном, например, поглощением фотона) через время, величина которого равна  $1/\varepsilon_{e\nu'}$ , испускает фотон  $h\nu'$  и переходит на нулевой энергетический уровень в системе координат, связанных с этим атомом. Величина  $\varepsilon_{e\nu'}$  - коэффициент излучения электроном фотонов частоты  $\nu'$ . Для нахождения динамических параметров источника, например атома, и фотона  $h\nu$ , испускаемого в направлении наблюдателя, воспользуемся релятивистскими уравнениями баланса энергии и импульса

$$\bar{M}c^2 = Mc^2 - h\nu , \quad (6)$$

$$\bar{M}\bar{\mathbf{w}} = M\mathbf{w} - h\nu/c . \quad (7)$$

Из уравнения энергии (6) и соотношения (5) находим выражения для инертной массы  $\bar{M}$ , скорости  $\bar{\mathbf{w}}$  и импульса  $\bar{\mathbf{p}}$  атома после излучения фотона  $h\nu$ :

$$\bar{M} = M - h\nu c^{-2} , \quad \bar{\mathbf{w}} = c\sqrt{1 - m_0^2 \bar{M}^{-2}} , \quad \bar{\mathbf{p}} = \bar{M}\bar{\mathbf{w}} = c\sqrt{\bar{M}^2 - m_0^2} . \quad (8)$$

Для замыкания системы уравнений (8) используется векторное уравнение (7), которое, согласно теореме о квадрате стороны треугольника, можно записать в виде

$$(\bar{M}\bar{\mathbf{w}})^2 = (M\mathbf{w})^2 + (h\nu/c)^2 - 2M\mathbf{w}h\nu c^{-1} \cos(\mathbf{w}, \mathbf{v}) . \quad (9)$$

Здесь угол  $(\mathbf{w}, \mathbf{v})$  между вектором скорости источника и прямой, соединяющей источник и приемник. Величина  $\cos(\mathbf{w}, \mathbf{v})$  имеет положительные значения при  $(\mathbf{w}, \mathbf{v}) < \pi/2$  и отрицательные при  $\pi/2 < (\mathbf{w}, \mathbf{v}) < \pi$ .

В соответствии с последним из выражений в (8)

$$(\bar{M}\bar{\mathbf{w}})^2 = c^2 (\bar{M}^2 - m_0^2) . \quad (10)$$

Из уравнения сохранения энергии (6) следует, что

$$\bar{M}^2 = M^2 + (h\nu/c^2)^2 - 2M h\nu/c^2 . \quad (11)$$

После подстановки в (9) вместо  $(\bar{M}\bar{\mathbf{w}})^2$  выражения (10), а затем замены  $\bar{M}^2$  выражением (11), получаем следующую формулу для инертной массы фотона  $h\nu/c^2$

$$\frac{h\nu}{c^2} = \frac{M^2 (1 - w^2 c^{-2}) - m_0^2}{2M (1 - wc^{-1} \cos(\mathbf{w}, \mathbf{v}))} = \frac{(m^2 - m_0^2) \sqrt{1 - w^2 c^{-2}}}{2m (1 - wc^{-1} \cos(\mathbf{w}, \mathbf{v}))} . \quad (12)$$

Принимая во внимание, что энергия фотона, излучаемого неподвижным источником ( $w = 0$ ), согласно уравнению сохранения энергии (6) и закону интенсивности спектрального излучения частиц, равна  $h\nu_0 = (m - m_0)c^2$ , приходим к зависимости между наблюдаемой частотой света  $\nu$  и частотой  $\nu_0$ , наблюдаемой в рассматриваемой системе при условии, что источник и наблюдатель неподвижны

$$\nu = \nu_0 \frac{m + m_0}{2m} \sqrt{1 - w^2/c^2} \left(1 - wc^{-1} \cos(\mathbf{w}, \mathbf{v})\right)^{-1}. \quad (13)$$

Если угол  $(\mathbf{w}, \mathbf{v}) = \pi/2$  или  $3\pi/2$  и  $w/c \ll 1$ , то эффект Доплера не наблюдается. Если  $(\mathbf{w}, \mathbf{v}) = 0$  (взаимное сближение источника и наблюдателя), то  $\nu > \nu_0$  и происходит «фиолетовое смещение» спектра видимого света. При  $w/c \approx 1$  эффект Доплера, в отличие от классической теории, наблюдается и при  $(\mathbf{w}, \mathbf{v}) = \pi/2$  или  $3\pi/2$ . Изменение частоты при поперечном Доплер – эффекте связывают с замедлением временных процессов в движущихся телах [2] в соответствии с преобразования Лоренца. При условии, что  $h\nu/c^2 \ll m_0$  величина  $(m + m_0)/(2m) \approx 1$ . В этом случае формула (13) для изменения частоты, обусловленного движением источника, переходит в известную формулу (3). Отметим, что в отличие от (3), при получении формулы (13) результаты преобразования Лоренца не используются.

Рассмотрим случай, когда источник фотонов неподвижен, а приемник, представляющий собой атом с массой покоя  $m$  и инертной массой  $M$ , движется относительно источника со скоростью  $w_H$ . Воспринимаемая наблюдателем частота света  $\nu$  отличается от частоты  $\nu_0$ , излучаемой неподвижным источником света. Для нахождения частоты  $\nu$  проведем через центр источника плоскость  $\Phi$ , которая перпендикулярна к направлению движения фотона, испускаемого источником. От этой плоскости фотон удаляется со скоростью  $c$ , а наблюдатель – со скоростью  $w_H \cos(\mathbf{v}, \mathbf{w}_H)$ . Проекция на нормаль к плоскости  $\Phi$  вектора скорости движения наблюдателя относительно фотона, который рассматривается как материальная частица с массой  $h\nu_0/c^2$ , равна  $w_r = c - w_H \cos(\mathbf{v}, \mathbf{w}_H)$ . В момент поглощения фотона наблюдателем, последний получает импульс  $p_f = h\nu_0 c^{-2} w_r = h\nu_0 c^{-2} (c - w_H \cos(\mathbf{v}, \mathbf{w}_H))$ . В соответствии с этим выражением, частота фотона  $\nu_H$ , воспринимаемая наблюдателем, равна

$$\nu_H = p_f c / h = \nu_0 [1 - w_H \cos(\mathbf{v}, \mathbf{w}_H) / c]. \quad (14)$$

Энергия, импульс, масса и скорость наблюдателя после поглощения фотона находятся с использованием уравнений сохранения энергии  $M_H c^2 + h\nu_0 (1 - w_H \cos(\mathbf{v}, \mathbf{w}_H) / c) = \bar{M}_H c^2$  и импульса

$$M_H \mathbf{w}_H + h\nu_0 (1 - w_H \cos(\mathbf{v}, \mathbf{w}_H) / c) / c = \bar{M}_H \bar{\mathbf{w}}_H.$$

В случае, когда векторы  $M_H$  и  $\mathbf{w}_H$  являются коллинеарными и угол  $(\mathbf{v}, \mathbf{w}_H) = 0$ , инертная масса  $\bar{M}_H$  и скорость  $\bar{\mathbf{w}}_H$  наблюдателя после поглощения фотона определяются выражениями

$$\bar{M}_H = M_H + h\nu_0 [1 - w_H/c] / c^2, \quad \bar{\mathbf{w}}_H = [M_H \mathbf{w}_H + h\nu_0 (1 - w_H/c) / c] / [M_H + h\nu_0 (1 - w_H/c) / c].$$

Если источник фотонов движется относительно электромагнитного эфира со скоростью  $w_H$ , а наблюдатель – со скоростью  $w_H$ , частота фотонов, воспринимаемых наблюдателем находится следующим образом. Частота фотона, который испущен движущимся источником, который находился в возбужденном состоянии с массой покоя  $m$ , определяется выражением (13). Частота фотона  $\nu_H$ , воспринимаемая подвижным наблюдателем, находится путем подстановки в выражение (14) вместо значения  $\nu_0$  величины  $\nu$ , вычисленной по формуле (13). В результате приходим к следующей общей формуле для случая, когда и источник и наблюдателя находятся в движении

$$\nu_H = \nu_0 \frac{m + m_0}{2m} \sqrt{1 - w^2/c^2} \left[1 - w_H c^{-1} \cos(\mathbf{v}, \mathbf{w}_H)\right] / \left[1 - w_H c^{-1} \cos(\mathbf{w}_H, \mathbf{v})\right]. \quad (15)$$

Тот факт, что формула (13) при условии  $(m + m_0) / (2m) \approx 1$  переходит в формулу (3), свидетельствует об адекватности формул (2) и (3) и возможности их использования при расчетах эффектов Доплера. Вместе с тем этот факт дает основание считать, что использование преобразований Лоренца в теории относительности не является корректным. Специальная теория относительности условно может быть разделена на две части. Первая часть – релятивистская динамика, а вторая – релятивистская кинематика. Краеугольным камнем релятивистской динамика является зависимость массы тела от скорости его движения (5). В конце девятнадцатого столетия Кауфман экспериментальным путем установил [8], что масса элект-

тронов, ускоренных электрическим напряжением, постоянна лишь до тех пор, пока скорость электронов  $w$  пренебрежимо мала по сравнению со скоростью света  $c$  в вакууме. Когда скорость электрона достаточно велика, то его инертная масса  $M$  изменяется по сравнению с его массой покоя  $m$ , отвечающей малой скорости, в соответствии с формулой (5) [8]. В специальной теории относительности Эйнштейна принимается, что масса любого тела изменяется со скоростью согласно (5). Возрастание массы тел при увеличении их скорости обусловлено тем, что при взаимодействии с физическими полями или другими материальными объектами, этим телам вместе с кинетической энергией передается и материя. Это находится в соответствии с тем, что электромагнитные, гравитационные и ядерные поля являются специфическими формами материи, которые могут превращаться в частицы вещества (корпускулы), а вещество может превращаться в различные физические поля. Правомерность соотношения (5) подтверждается работой всех современных ускорителей [2], в которых учитывается зависимость массы от скорости. Формула (5) проверялась Цинном [2].

В рамках классической механики несложно показать, что из формулы (5) вытекает формула взаимосвязи массы и энергии Эйнштейна. Дифференцируя выражение  $M^2 - m^2 = M^2 w^2 / c^2$ , которое непосредственно следует из (5), приходим к уравнению

$$Md(w^2 / 2) = c^2 dM - w^2 dM. \quad (16)$$

Элементарная работа  $dA$ , совершаемая при перемещении тела на расстояние  $ds = wdt$  под действием силы  $F$ , которая согласно второму закону Ньютона определяется выражением  $F = d(Mw) / dt$ , с учетом (16) равна:

$$dA = Fds = wd(Mw) = wMdw + w^2 dM = Md(w^2 / 2) + w^2 dM$$

Это выражение в соответствии с (16) может быть представлено в виде

$$dA = c^2 dM. \quad (17)$$

Поскольку изменение кинетической энергии  $dW_k$  за время  $dt$  для изолированной системы равно [2] элементарной работе  $dA$ , то с учетом (5) кинетическая энергия тела

$$W_k = mc^2 (1 / \sqrt{1 - w^2 / c^2} - 1). \quad (18)$$

В рассматриваемом процессе кинетическая энергия равна изменению общей энергии  $W$  тела:  $W_k = W - W_0$ . Тогда согласно (17) и (18) можно считать, что величина

$$W = mc^2 / \sqrt{1 - w^2 / c^2} \quad (19)$$

представляет собой общую энергию тела с инертной массой  $M$ , а  $W_0 = mc^2$  – энергию покоя тела, обладающего массой покоя  $m$ . Косвенной проверкой формулы  $W = Mc^2$  является выполнение равенства  $\Delta W = \Delta Mc^2$ . Оно неопровержимо подтверждено большим числом опытных фактов и является [2] одним из твердо установленных законов в ядерной физике. При взаимодействии фотонов с физическими полями, скорость фотонов остается неизменной и равной в вакууме 299792 км/с, тогда как их инертная масса, энергия и импульс могут претерпевать некоторые изменения, определяемые соотношением (5).

Вторая часть теории относительности Эйнштейна базируется на преобразованиях координат Лоренца. Они были получены исходя из предположения о существовании в природе неподвижного в пространстве эфира. Такое допущение отвергается специальной теорией относительности. Вместе с тем общая теория относительности наделяет пространство физическими свойствами, т. е. предполагает существование эфира. Преобразования Лоренца являются математическим выражением постулата о неизменности (инвариантности) интервала, определяемого четырьмя его проекциями – на три пространственные координаты и на координату времени, умноженную на скорость света. Из этого постулата следует, что промежуток времени  $dt$ , отсчитываемый по часам движущегося со скоростью  $w$  наблюдателя, всегда меньше, чем соответствующий промежуток времени  $dt_0$  в неподвижной системе:  $dt = dt_0 \sqrt{1 - w^2 / c^2}$ . Вместе с тем, имеет место сокращение масштаба длины  $\Delta x$  в системе, движущейся со скоростью  $w$ , по сравнению с масштабом длины  $\Delta x_0$  в покоящейся системе:  $\Delta x = \Delta x_0 \sqrt{1 - w^2 / c^2}$ .

Прямые экспериментальные подтверждения правомочности постулата Лоренца, лежащего в основе кинетической части теории относительности Эйнштейна, за более чем столетний период ее существования, не были получены. Что касается косвенных подтверждений, то они не являются убедительными.

Замедление времени проверялось Айвсом на основе поперечного Доплер - эффекта [2]. Фактически опыт Айвса подтверждает справедливость формул (3) и (13), описывающих Доплер-эффект, однако они, как было показано выше, идут в разрез с кинетической частью теории относительности Эйнштейна. Одним из методов экспериментальной проверки замедления считают исследование продолжительности жизни  $\mu$ -мезонов от энергии или скорости [2]. Возрастание времени жизни мезона с ростом его скорости может быть объяснено возрастанием массы, а значит и сил сцепления внутри мезона, повышающих его устойчивость. Полагают [2], что подтверждением сокращения длины отрезков является опыт Майкельсона. Опыт Майкельсона однозначно показал, что скорость света не зависит ни от движения источника, ни от движения приемника света. Однако опыт проводился на интерферометре, который мог двигаться со скоростью, много меньшей скорости света, и его геометрические характеристики оставались неизменными. Поэтому обнаружение уменьшения длины отрезков при возрастании скорости движения в опыте Майкельсона было невозможным. Из формулы (5) следует, что скорость света является предельной скоростью движения любых тел. Это подтверждается тем, что в синхротронах период обращения электрона не зависит от его энергии уже начиная с энергии в несколько МэВ [2].

Далее, исходя из условия достижения совместимости соотношений (5) и (13), излагается динамическая теория относительности. Она позволяет достаточно наглядно объяснить процессы энерго - и массопереноса во всех инерциальных системах в условиях воздействия гравитационных и электромагнитных сил. Принцип относительности Галилея заключается в том, что во всех инерциально движущихся системах отсчета механические явления протекают одинаково. При этом координаты одной и той же точки пространства в неподвижной  $Oxyz$  и подвижной  $O'x'y'z'$  системах отсчета связаны следующими уравнениями:  $x' = x - wt$ ;  $y' = y$ ;  $y' = y$ ;  $z' = z$ ;  $t' = t$ , если система отсчета  $O'x'y'z'$  движется вдоль оси  $x$  со скоростью  $w$ , направления соответствующих осей совпадают, время отсчитывается от момента совпадения точек  $O$  и  $O'$ . Расстояние между двумя точками и временной интервал между двумя событиями инвариантны относительно преобразования Галилея. Уравнение движения Ньютона сохраняет свой вид в любой инерциальной системе. Все указанные положения принципа относительности Галилея сохраняются и в динамической теории относительности. Дополнительно принимается, что зависимость массы тела от его скорости определяется выражением (5). Электромагнитный эфир неподвижен. Фотоны распространяются в эфире с постоянной скоростью, равной скорости света в вакууме. Воспринимаемая наблюдателем частота фотонов зависит от скорости источника и наблюдателя относительно электромагнитного эфира и определяется по формулам (13)-(15). Выражения для нахождения массы покоя, инертной массы и скорости движения частиц при их взаимодействии на базе релятивистских уравнений сохранения представлены в [3]. Зависимость параметров электромагнитного поля от скорости  $w$  подвижной системы координат относительно неподвижной, находится исходя из следующего.

Взаимодействие между телами может осуществляться под действием гравитационных, электромагнитных и других массовых сил. Векторной характеристикой гравитационного поля является его напряженность  $\mathbf{g}$ , которая равна отношению силы тяготения  $\mathbf{F}$ , действующей на материальную точку, к величине ее массы  $m$ ,  $\mathbf{g} = \mathbf{F} / m$ . Потенциальный характер сил тяготения делает возможным введение скалярной характеристики гравитационного поля – потенциала  $\phi$ , который связан с  $\mathbf{g}$  соотношением

$$\mathbf{g} = -\text{grad } \phi = -\left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial \phi}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial \phi}{\partial z} \mathbf{e}_z \right), \quad (20)$$

где  $\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$ ,  $\mathbf{e}_z$  – орты, направленные в прямоугольных координатах вдоль осей  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$ .

Между гравитационным и электростатическим полями существует формальная аналогия, обусловленная сходством математических выражений для сил  $F = f \frac{m_1 m_2}{r^2}$  и  $F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$  (где  $f$  – гравитационная постоянная,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $r$  – расстояние), напряженностей  $\mathbf{g} = \mathbf{F} / m$  и  $\mathbf{g}_e = \mathbf{E} = \mathbf{F}_e / q$ , потенциалов  $\phi = -mf / r$  и  $\phi_e = -q / (4\pi\epsilon_0 r)$  при взаимодействии соответственно двух материальных точек и двумя точечными электрическими зарядами. В общем случае потенциалы  $\phi$  и  $\phi_e$ , создаваемые произвольно распределенными в пространстве массами и зарядами в вакууме, удовлетворяют дифференциальные уравнения Пуассона

$$\Delta \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = -\rho 4\pi f, \quad \Delta \phi_e = -\rho_e / \epsilon_0, \quad (21)$$

где  $\rho = dm / dV$  и  $\rho_e = dq / dV$  – объемные плотности распределения массы и заряда.

Если условие  $w \ll c$  не удовлетворяется, тогда инертная плотность массы  $\tilde{\rho}$  согласно (5) определяется по формуле  $\tilde{\rho} = \rho / \sqrt{1 - w^2/c^2}$ . Формулы преобразования для скалярных и векторных характеристик электромагнитного поля при переходе от неподвижной системы координат  $K$  к системе  $\tilde{K}$ , движущейся относительно системы  $K$ , в динамической теории относительности находятся следующим образом.

Энергия переменного электромагнитного поля, переносимая через единицу поверхности, перпендикулярной к направлению распространения энергии, определяется вектором Пойнтинга [1]  $\mathbf{S} = \varepsilon_0 c^2 \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ , где  $\mathbf{B}$  – вектор магнитной индукции. Плотность импульса электромагнитного поля  $\mathbf{p} = \mathbf{S} / c^2 = \varepsilon_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ . Для точечного заряда, равномерно движущегося со скоростью  $w$ , векторы [1]  $\mathbf{E} = \frac{\mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \frac{q}{r^3}$ ,  $\mathbf{B} = \mathbf{w} \times \mathbf{E} / c^2$ . При этом  $p = \varepsilon_0 w E^2 \sin(\theta) / c^2$ ,  $\theta = (\mathbf{w}, \mathbf{E})$ . Полный импульс [9] электромагнитного поля заряда радиуса  $a$  находится путем интегрирования функции  $p$  по всему объему пространства, занятого полем:

$$\mathbf{p} = \int_{r=a}^{\infty} \int_{\theta=0}^{2\pi} \frac{\varepsilon_0 \mathbf{w}}{c^2} E^2 \sin^2(\theta) 2\pi r^2 \sin(\theta) d\theta dr = \frac{2}{3} \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\mathbf{w}}{ac^2}. \quad (22)$$

Согласно полученному выражению импульс электромагнитного поля  $\mathbf{p}$  заряда, как и импульс материальной точки, пропорционален скорости  $\mathbf{w}$ . Поэтому коэффициент пропорциональности между величинами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{w}$  называют [9] электромагнитной массой

$$m_{em} = \frac{2}{3} \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{ac^2}. \quad (23)$$

При больших значениях скорости  $\mathbf{w}$  инертная электромагнитная масса согласно закону (5) приобретает значение

$$M_{em} = m_{em} / \sqrt{1 - w^2/c^2}. \quad (24)$$

Величины  $\varepsilon_0$ ,  $a$  и  $c$  можно считать не зависящими от скорости  $w$ . Тогда величина движущегося заряда  $\tilde{q}$ , которую будем называть инертным зарядом, согласно (23), (24), должна зависеть от  $w$ . В движущейся системе инертные значения массы и заряда связаны соотношением

$$M_{em} = \frac{2}{3} \frac{\tilde{q}^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{ac^2}. \quad (25)$$

В результате почленного деления (23) на (25) находим, что  $m_{em} / M_{em} = q^2 / \tilde{q}^2$ . Подстановка в это уравнение значения  $m_{em} / M_{em}$ , вытекающего из выражения (24), приводит к закону зависимости инертного электрического заряда от скорости  $w$  и величины этого заряда в состоянии покоя

$$\tilde{q} = q / \sqrt[4]{1 - w^2/c^2} \quad (26)$$

В соответствии с (26) формулы преобразований приведенных выше характеристик электрических и магнитных полей при переходе от неподвижной системы координат к подвижной инерциальной системе имеют следующий вид

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_e &= \rho_e / \sqrt[4]{1 - w^2/c^2}, \quad \tilde{\mathbf{E}} = \mathbf{E} / \sqrt[4]{1 - w^2/c^2}, \quad \tilde{\mathbf{B}} = \mathbf{B} / \sqrt[4]{1 - w^2/c^2}, \quad \tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{H} / \sqrt[4]{1 - w^2/c^2}, \\ \tilde{\mathbf{D}} &= \mathbf{D} / \sqrt[4]{1 - w^2/c^2}, \quad \tilde{\mathbf{F}}_e = \mathbf{F}_e / \sqrt{1 - w^2/c^2}, \quad \tilde{\mathbf{S}} = \mathbf{S} / \sqrt{1 - w^2/c^2}, \quad \tilde{\mathbf{p}} = \mathbf{p} / \sqrt{1 - w^2/c^2}, \end{aligned} \quad (27)$$

где  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$  – векторы электрической индукции и напряженности магнитного поля. Полученные выражения существенно отличаются от формул преобразований Лоренца для электромагнитного поля. При свободном движении электромагнитного поля в вакууме плотность потока переносимой энергии  $\tilde{\mathbf{S}}$  равна плотности энергии электромагнитного поля [9]. В соответствии с (27) эта энергия в системе координат, движущейся со скоростью  $w$ , обратно пропорциональна величине  $\sqrt{1 - w^2/c^2}$ , т.е. изменяется так же, как общая энергия тела (19). Согласно преобразованиям Лоренца для электромагнитного поля, значения

компонентов векторов **E**, **B**, **D**, **H** электрического и магнитного полей при переходе от неподвижной системы координат к подвижной [1] изменяются обратно пропорционально величине  $\sqrt{1 - w^2/c^2}$ .

При этом плотность энергии электромагнитного поля изменяется пропорционально величине  $1 - w^2/c^2$ . Этот результат не согласуется с формулой (19), и это еще раз подтверждает некорректность использования преобразования Лоренца для описания относительного движения инерциальных систем.

**Выводы.** На базе молекулярно-радиационной теории переноса найдена формула для изменения частоты фотонов, воспринимаемых наблюдателем, возникающего при взаимном движении наблюдателя и источника. В пределе эта формула переходит в известную формулу для эффекта Доплера в оптике. На основе анализа полученной формулы и недостатков, присущих теориям относительности Галилея и Эйнштейна, построены основы динамической теории относительности. Исходя из аналогии математических выражений сил, напряженностей и потенциалов для гравитационных и электрических полей, получены формула для инертного электрического заряда и формулы преобразования характеристик электрического и магнитного полей при переходе от неподвижной к движущейся системе координат.

## РЕЗЮМЕ

На основі молекулярно-радіаційної теорії переносу знайдена формула для зміни частоти фотонів, що сприймаються спостерігачем, що виникає при взаємному руху спостерігача і джерела. На межі ця формула переходить у відому формулу для ефекту Доплера в оптиці. На основі аналізу отриманої формули і недоліків, властивих теоріям відносності Галілея і Ейнштейна, побудовані основи динамічної теорії відносності. Виходячи з аналогії математичних виразів для сил, напруженостей і потенціалів гравітаційних і електричних полів, отримані формула для інертного електричного заряду і формули перетворення характеристик електричного і магнітного полів при переході від нерухомої до рухомої системі координат.

*Ключові слова:* явища Доплера, закон інтенсивності спектрального випромінювання частинок, інертний електричний заряд, молекулярно-радіаційна теорія; динамічна теорія відносності.

## SUMMARY

On the basis of molecular-radiation theory of transfer found a formula for changing the frequency of photons perceived by the observer, occurs when the mutual motion of the observer and the source. In the limit, this formula becomes the known formula for the Doppler effect in optics. Based on the analysis of this formula and the shortcomings of the theories of Galileo and Einstein built a foundation the dynamic theory of relativity. Based on the analogy of the mathematical expressions for the forces, strengths and potentials of gravitational and electric fields derived formula for inert electrical charge and transformation formulas for the characteristics of electric and magnetic fields in the transition from a stationary to a moving coordinate system.

*Key words:* Doppler phenomenon, the law of the intensity of the spectral radiation particles, inertly electric charge, molecular-radiation theory of transfer, the dynamical theory of relativity.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Яворский Б. М. Справочник по физике / Б. М. Яворский, А. А. Детлаф. – М.: Наука, 1974. – 942 с.
2. Карякин Н. И. Краткий справочник по физике / Н. И. Карякин, К. Н. Быстров, П. С. Киреев. – М.: Высшая школа, – 1962. – 424 с.
3. Никитенко Н. И. Температурная зависимость межатомного потенциала и уравнение состояния конденсированных тел / Н. И. Никитенко // Журн. физ. химии. – 1978. – Т. 52, № 4. – С. 866-870.
4. Никитенко Н. И. Теория теплопереноса / Н. И. Никитенко. – К.: Наук. думка. – 1983. – 350 с.
5. Никитенко Н. И. Проблемы радиационной теории тепло- и массопереноса в твердых и жидких средах / Н. И. Никитенко // Инженерно-физ. журнал. – 2000. – Т. 73, № 4. – С. 851-860.
6. Никитенко Н. И. Исследование динамики испарения конденсированных тел на основе закона интенсивности спектрального излучения частиц / Н. И. Никитенко // Инженерно-физ. журнал. – 2002. – Т. 75, № 3. – С. 128-134.
7. Никитенко Н. И. Молекулярно-радиационная теория фотонной, диффузионной и электронной теплопроводности / Н. И. Никитенко // Доповіді НАНУ. – 2009. – № 12. – С. 90-98.
8. Эрдеи-Груз Т. Основы строения материи / Т. Эрдеи-Груз. – М.: Мир, 1976. – 488 с.
9. Брон О. Б. Электромагнитное поле как вид материи / О. Б. Брон. – М.-Л.: Гостехиздат, 1962. – 260 с.

*Поступила в редакцию 19.01.2012 г.*

УДК 541.64:542.62:546.23

**ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЙ И ПЕРЕГРЕВА РАСПЛАВА НА ПРЕДКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ***В.А. Постников, Т.В. Мозгунова**Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка*

Методом циклического термического анализа исследовано влияние числа перекристаллизаций  $N$  и величины перегрева  $\Delta T^-$  расплава относительно температуры плавления  $T_L$  на предкристаллизационные переохлаждения  $\Delta T^-$  бензойной кислоты. Установлено, что с ростом величин  $N$  и  $\Delta T^+$  происходит увеличение переохлаждения с последующим выходом в режим насыщения, в котором величина  $\Delta T^-$  случайным образом колеблется относительно среднего значения с амплитудой, не превышающей 15%. Наблюдаемые средние переохлаждения на малой капле (2.5 мг) составили  $\langle \Delta T^- \rangle = 37.6 \text{ K}$ . Причина наблюдаемых относительно высоких переохлаждений жидкой фазы объясняется кардинальной разницей картин ближнего окружения в кристалле и расплаве, выраженной анизотропией межмолекулярных связей, приводящей к геометрическим и кинетическим затруднениям для молекулярных перестроек.

*Ключевые слова:* бензойная кислота, расплав, переохлаждение, перегрев, термический циклический анализ, плавление, кристаллизация.

**Введение.** Величина предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T^-$  жидкой фазы играет существенную роль при анализе термодинамических и кинетических характеристик фазовых превращений: работы образования зародышей и их критических размеров, скорости зародышеобразования, скорости роста кристаллов и пр. Поэтому первоочередной задачей при исследовании кинетики кристаллизации является изучение переохлаждений и влияние на них различных факторов (термической предыстории расплавов, условий проведения экспериментов, внешних воздействий, примесей и др.) [1].

Исследованию влияния перегрева  $\Delta T^+$  расплава на величину  $\Delta T^-$  посвящено немало работ, однако приводимые данные разрозненные и зачастую противоречивы. В работе [2] предполагалось, что переохлаждение не зависит от перегрева, а имеющиеся результаты находятся в пределах погрешностей эксперимента. Учитывая его работы при сверхскоростных охлаждениях, то возможно именно в этих трудно контролируемых условиях проявляется большой разброс переохлаждений.

В работе [3] показано, что ни перегрев, ни скорость охлаждения не влияют на предкристаллизационное переохлаждение расплавов. С другой стороны в ряде работ [4 – 7] обнаружена зависимость предкристаллизационного переохлаждения от перегрева расплава. В работах [4, 6] установлено скачкообразное возрастание  $\Delta T^-$  с увеличением перегрева расплава. В работе [5] установлен монотонно-экспоненциальный рост переохлаждения с увеличением перегрева. Более сложный, но также скачкообразный характер изменения  $\Delta T^-$  с ростом  $\Delta T^+$  обнаружен в работе [7]. Весьма мало в литературе исследований влияния числа перекристаллизаций образца на величину  $\Delta T^-$ . В многочисленных исследованиях, проводимых коллективом авторов во главе с Александровым В.Д. на неорганических и органических веществах [1], установлено, что обычно в первых опытах переохлаждаемость расплава зависит от числа перекристаллизаций, а в последующих является не воспроизводимой случайной величиной. Подобная закономерность установлена и другими авторами, например в работах [8, 9].

Цель настоящей статьи - исследование влияния числа перекристаллизаций образца  $N$  и величины перегрева жидкой фазы  $\Delta T^+$  на величину предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T^-$  расплава бензойной кислоты  $C_6H_5COOH$  (БК).

**Методика и результаты экспериментов.** Использовали бензойную кислоту (БК) марки «ЧДА». Согласно справочным данным температура плавления БК  $T_L = 122.4^\circ C$ , температура кипения  $T_{кип} = 249.2^\circ C$  [10]. Исследования проводили на образце массой 150 мг, который размещали в стеклянную пробирку диаметром 8 и высотой 90 мм и герметизировали. Для достижения высокого температурного контроля в образце также использовали допустимо малый объем навески – 2.5 мг. Для этого мелкодисперсные кристаллики бензойной кислоты помещались в запаянный с одного конца стеклянный капилляр с внутренним диаметром 1,0 мм, затем вещество расплавляли и к образовавшейся капле с другого конца капилляра придвигали ХА термопару с диаметром головки 0.8 мм. Данный капилляр с

навеской в свою очередь размещался в герметизированной пробирке диаметром 8 и высотой 90 мм. В качестве печи использовался низкоомный керамический полый резистор ПЭВ с внутренним диаметром 20 мм и высотой 140 мм, снаружи покрытый теплозащитным кожухом. Исследования проводили методом циклического термического анализа (ЦТА) в интервале температур от 80 до 130°C со средней скоростью нагрева-охлаждения 5 К/мин. Сущность метода ЦТА заключается в том, что в условиях постоянства скорости нагрева и охлаждения на одном образце проводится серия непрерывных термоциклов плавления и кристаллизации. При этом нижняя граница термоцикла фиксируется, а верхняя, лежащая выше температуры плавления  $T_L$ , в зависимости от задачи, может меняться от цикла к циклу на заданную величину либо также оставаться строго фиксированной. Запись температурных данных осуществлялась с помощью цифрового двухканального термометра UNI-t UT 325 через интерфейс RS-232 на ПК. Паспортная погрешность прибора 0.2 % ( $\pm 0.6$  К), разрешение 0.1 К. Производили калибрование термоизмерений путем сравнения в адиабатических условиях с показаниями ртутного термометра с разрешением 0.05 К.

На рис. 1 представлены экспериментальные температурные кривые, характеризующие плавление и кристаллизацию образца бензойной кислоты массой 2.5 мг. За температуру плавления БК принималась точка, отмеченная изломом на участке нагревания, а величина перегрева расплава  $\Delta T^+$  ( $\Delta T^+ = T^+ - T_L$ ,  $T^+$  – максимальная температура прогрева расплава) отсчитывалась от данного излома до наивысшей точки температурной кривой в термоцикле. В настоящих исследованиях температура плавления БК в среднем составляла 121.6°C. Под величиной предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T^-$  понимается разница между температурой плавления  $T_L$  и минимальной температурой

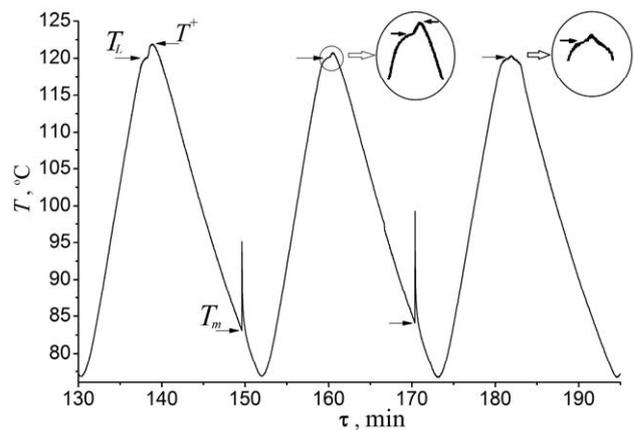


Рис.1. Экспериментальные температурные кривые, характеризующие плавление и кристаллизацию образца бензойной кислоты массой 2.5 г.

переохлажденного расплава  $T_m$  (см. рис. 1):  $\Delta T^- = T_L - T_m$ . Острые пики в первом и втором термоциклах на рис. 1 свидетельствуют о взрывном характере кристаллизации переохлажденной жидкости.

На рис. 2 приведены данные о зависимости величины предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T^-$  от количества термоциклов плавления и кристаллизации  $N$  для образцов массой 150 мг ( $\Delta$ ) и 2.5 мг ( $\blacksquare$ ). В данных исследованиях верхняя граница термоцикла была фиксированной вблизи 130°C. Как видно из рис. 2, для капли массой 150 мг в течение первых 9 ÷ 10 термоциклов наблюдается постепенный рост переохлаждения, а далее величина  $\Delta T^-$  перестает расти, случайным образом колеблясь относительно среднего значения  $\langle \Delta T_{\Delta}^- \rangle = 27.7$  К. Подобная картина наблюдается и на капле массой 2.5 мг с той лишь разницей, что по прошествии 15 термоциклов происходит скачкообразное увеличение переохлаждения, и далее величина  $\Delta T^-$  колеблется относительно среднего значения  $\langle \Delta T_{\blacksquare}^- \rangle = 37.6$  К. Установленные зависимости интерполируются логистической (сигмоидальной) функцией:

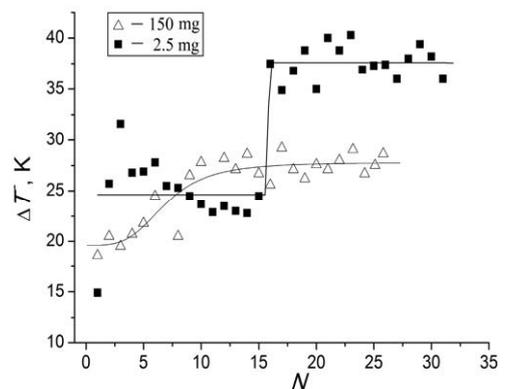


Рис. 2. График зависимости величины переохлаждения жидкой фазы бензойной кислоты от числа термоциклов

$$\Delta T_{\Delta}^- = 27.8 - 8.2 / (1 + (N / 6.90)^{3.697}), \quad R^2 = 0.9987;$$

$$\Delta T_{\blacksquare}^- = 37.6 - 13.0 / (1 + (N / 15.87)^{4.432}), \quad R^2 = 0.8411. \quad (1)$$

На следующем этапе исследований на тех же самых образцах проведено изучение влияния перегрева расплава  $\Delta T^+$  на величину предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T^-$ . На рис. 3 приведены результаты данного исследования. Как видно из этого рисунка, для капли массой 2.5 мг с преодолением

порога перегрева расплава  $\Delta T_{кр}^+ = 0.6 \div 0.8 K$  имеет место скачкообразное повышение величины  $\Delta T^-$ . С дальнейшим ростом перегрева наблюдаются случайные колебания переохлаждения относительно среднего значения  $\langle \Delta T_{\blacksquare}^- \rangle$ . Подобная картина наблюдается и на капле массой 150 мг, однако переход к большому переохлаждению происходит монотонно с увеличением перегрева вплоть до значений  $\Delta T^+ \geq 5K$ , при которых величина  $\Delta T^-$  перестаёт расти, колеблясь относительно среднего значения  $\langle \Delta T_{\triangle}^- \rangle$ . Зависимость величины  $\Delta T^-$  от предварительного перегрева расплава также достаточно хорошо интерполируется логистической функцией:

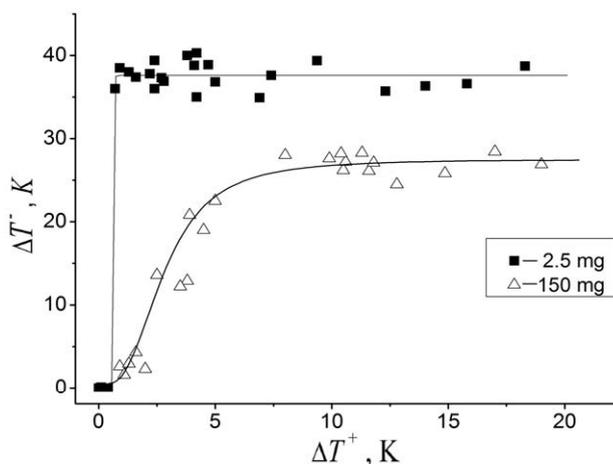


Рис.3. Влияние перегрева расплава бензойной кислоты на величину предкристаллизационного переохлаждения

$$\Delta T_{\triangle}^- = 27.5 - 27.5 / \left( 1 + \left( \Delta T^+ / 2.786 \right)^{2.797} \right), \quad R^2 = 0.9862;$$

$$\Delta T_{\blacksquare}^- = 37.6 - 37.6 / \left( 1 + \left( \Delta T^+ / 0.657 \right)^{49.6} \right), \quad R^2 = 0.8411 \quad (2)$$

**Обсуждение результатов.** Исследование на малой капле (2.5 мг) БК выявили резкий, скачкообразный характер повышения предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T_c^-$  ростом числа термоциклов  $N$  и величины перегрева расплава  $\Delta T^+$  в отличие от массивного образца массой 150 мг, на котором наблюдался монотонный рост величины  $\Delta T_c^-$  ростом указанных параметров. Однако после некоторых количеств термоциклов и по достижении определенных перегревов как на малом так и на массивном образце наблюдается неконтролируемый разброс переохлаждений относительно средних значений:  $\langle \Delta T_{\blacksquare}^- \rangle = 37.6 K$  для малой капли и  $\langle \Delta T_{\triangle}^- \rangle = 27.7 K$  для массивного образца. При этом разброс величины предкристаллизационного переохлаждения относительно среднего значения как для малой капли, так и для массивного образца не превышал 15%. Т.о., для ввода образца в режим наблюдения максимальных переохлаждений (режим насыщения) необходима предварительная термоциклическая обработка. Причина влияния числа термоциклов вероятно кроется в влиянии примесных центров, а точнее – в снижении их гетерогенной каталитической активности в ходе актов перекристаллизации. Подобное воздействие, по-видимому, оказывает и перегрев жидкой фазы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что на массивных образцах имеет место более размытая картина процессов перехода от кристаллизации квазиравновесного характера с небольшими переохлаждениями к неравновесно-взрывной кристаллизации с значительными величинами  $\Delta T^-$ , что вероятно связано с повышением неоднородности температурного поля в образце и увеличением абсолютной концентрации гетерогенных примесных центров.

Причина наблюдаемых значительных переохлаждений при кристаллизации расплава бензойной кислоты может иметь следующее объяснение. Согласно литературным данным кристаллическая решетка БК является моноклинной с параметрами  $a = 0.551$ ,  $b = 0.516$ ,  $c = 2.197$  нм,  $Z = 4$  (число молекул в элементарной ячейке), при этом в кристаллической решетке молекулы посредством функциональной группы  $COOH$  образуют димерную конфигурацию [11]. После плавления в жидкой фазе картина ближнего окружения значительно отличается от структуры ближнего порядка в кристалле, поскольку молекулы  $C_6H_5COOH$  через водородные связи имеют тенденцию к ассоциации с образованием пространственной нерегулярной сети. Т.о., в расплаве на уровне ближайших соседей мы имеем существенно отличную от ближней структуры кристалла картину. Для подобного рода ситуации Уббелоде предложил модель «антикристаллического расплава» [12]. Молекулы в данном расплаве при пересечении температуры плавления в силу указанных причин, а также выраженной анизотропии связи испытывают геометрические и кинетические затруднения для перестройки в термодинамически более выгодную кристаллическую структуру. Предположительно по этой причине вероятность зародышеобразования достигает критических значений при относительно высоких переохлаждениях.

## РЕЗЮМЕ

Методом циклічного термічного аналізу досліджено вплив числа перекристалізацій  $N$  і величини перегріву  $\Delta T^+$  розплаву відносно температури плавлення  $T_L$  на предкристалізаційні переохолодження  $\Delta T^-$  бензойної кислоти. Установлено, що з ростом величин  $N$  і  $\Delta T^+$  відбувається збільшення переохолодження з наступним виходом у режим насичення, у якому величина  $\Delta T^-$  випадковим образом коливається щодо середнього значення з амплітудою, що не перевищує 15 %. Спостережувані середні переохолодження на малій краплі (2.5 мг) склали  $\langle \Delta T^- \rangle = 37.6 \text{ K}$ . Причина спостережуваних відносно високих переохолоджень рідкої фази пояснюється кардинальною різницею картин ближнього оточення в кристалі й розплаві, вираженою анізотропією міжмолекулярних зв'язків, що приводить до геометричних і кінетичних ускладнень для молекулярних перебудов.

*Ключові слова:* бензойна кислота, розплав, переохолодження, перегрів, термічний циклічний аналіз, плавлення, кристалізація.

## SUMMARY

We have investigated the effect of recrystallization number  $N$  and the value of melt overheating  $\Delta T^+$  on precrystallization supercoolings  $\Delta T^-$  of benzoic acid by the method of thermal cyclic analyze. It was established that increase of  $N$  and  $\Delta T^+$  values result in increasing of supercooling with subsequent release into the saturation regime in which the value fluctuates randomly about the mean. The observed average supercooling on a small drop (2.5 mg) were  $\langle \Delta T^- \rangle = 37.6 \text{ K}$ . The reason for the observed relatively high supercooling of the liquid phase due to a fundamental difference in the pictures of the nearest environment of the crystal and melt and by the expressed anisotropy of intermolecular bonds, which leads to the geometric and kinetic difficulties for molecular rearrangements.

*Keywords:* benzoic acid, melt, supercooling, overheating, thermal cyclic analyze, melting, crystallization

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Александров В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред (Сборник избранных трудов) / В. Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – С. 18.
2. Мирошниченко И. С. Влияние скорости охлаждения на кристаллизацию металлических сплавов: Дис. докт. физ.-мат. наук / И. С. Мирошниченко. – Днепрпетровск: ДГУ, 1975. – С. 353.
3. Коробкова М. П. Переохлаждение чистых легкоплавких металлов / М. П. Коробкова, В. П. Максимов, В. П. Черпаков // Сб. Некоторые вопросы физики твердого тела. В.1. – Воронеж: ВПИ, 1969. – С. 152-165.
4. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости / В. И. Данилов. – Киев: АН УССР, 1956. – 424 с.
5. Глазов В. М. Влияние скорости охлаждения и температуры перегрева на степень переохлаждения антимонида индия / В. М. Глазов // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1970. Т.6, № 10. – С. 1775-1778.
6. Копач О. В. Структурні перетворення поблизу температури плавлення при синтезі нелегованого та легovanого кадмій телуриду: Дис. канд. хім. наук: 02.00.01 / О. В. Копач. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т ім. Юрія Федьковича, 2004. – 189 с.
7. Кидяров Б. И. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники: Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук / Б. И. Кидяров. – Новосибирск: Ин-т физики полупроводников СО РАН, 2011. – 40 с.
8. Takahiro Wada. Studies on Salt Hidrate for Latent Heat Storage, II. Eutectic Mixture of Pseudo-Binary System  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}\text{-CO}(\text{NH}_2)_2$  / Wada Takahiro // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1983. – Vol. 56, No 4. – P. 1223-1226.
9. Sug Yoon Woo. Encapsulation of Sodium Acetate Trihydrate and Stearic Acid for Thermal Energy Storage / Woo Sug Yoon, Young Gun Shul, Jong Kuk Kim et al. // HWAHAK KONGHAK (Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers). – 2000. – Vol. 38, No. 5. – P. 725-731.
10. Химическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. И. Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – С. 267.
11. Bruno G. A Refinement of the benzoic acid structure at room temperature / G. Bruno, L. Randaccio // Acta Cryst. 1980. – Vol. B36. – P. 1711-1712.
12. Уббелодде А. Р. Расплавленное состояние вещества / А. Р. Уббелодде. – М: Металлургия, 1982. – 376 с.

*Поступила в редакцию 15.03.2012 г.*

УДК 541.127:542.943:535.379

## МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТ ДИСОЦІАЦІЇ ФЛАВОНОЇДІВ

Н.І. Біла, О.В. Білий, Л.М. Пронько, О.А. Попов

Вдосконалено методику визначення константи дисоціації фенольних антиоксидантів флавоноїдної природи на прикладі кверцетину. Було встановлено, що застосування стандартної процедури потенціометричного титрування розчину кверцетину неможливо внаслідок значного ступеня гідролізу фенолят-іона, що утворюється. Для усунення такого небажаного ефекту процес титрування модифікували за рахунок деоксигенування розчинів титранту і речовини, що титрується, шляхом барботування аргону до проведення експерименту і безпосередньо під час титрування, а також додавання неіоногенної поверхнево-активної речовини – Твін-80 – в концентрації, що перевищує критичну концентрацію міцелотворення ( $> 1,4 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>). Такий прийом дозволяє видалити розчинений кисень із системи, запобігти окисленню кверцетину у водно-етанольній суміші і посилити процес дисоціації фенолу.

*Ключові слова:* константа дисоціації, потенціометричне титрування, фенольні сполуки, кверцетин

**Вступ.** У зв'язку з бурхливим розвитком фармакокінетики та суміжних з нею галузей науки, для яких головним методом дослідження є високоефективний біоскринінг, особливу актуальність набуває завдання визначення фізико-хімічних параметрів біологічно-активних сполук, зокрема константи їх дисоціації ( $K_a$ ) [1, 2]. Це пов'язано з тим, що, по-перше, від значення  $pK_a$  залежать усі транспортні властивості речовин, тобто можливість, напрямок та інтенсивність процесів переносу, а по-друге, ця величина визначає положення кислотно-основної рівноваги у даному середовищі, а значить – заряд рівноважних форм і характер електростатичних взаємодій [3]. Аналіз зміни величини константи дисоціації дозволить кількісно оцінити вплив на стан хімічної рівноваги двох найважливіших факторів: структури речовини і природи реакційного середовища. У той же час, величина  $pK_a$  є ключовою характеристикою речовини, що використовується у фізичній хімії. Так, для характеристики реакційної здатності фенольних сполук як антиоксидантів у водних середовищах необхідно мати дані про кислотність їх молекул [4, 5].

Очевидно, що розвиток методів визначення констант дисоціації органічних кислот у розчинах не втрачає своєї актуальності. Особливо це стосується речовин фенольної природи, які є дуже слабкими кислотами і здатні швидко окислюватися у водних середовищах під дією розчиненого кисню повітря [6]. Для таких сполук методики визначення  $pK_a$  продовжують удосконалюватися і до теперішнього часу.

Метою даної роботи є модифікація методики визначення константи дисоціації фенольних антиоксидантів флавоноїдної природи на прикладі кверцетину у деоксигенованій системі вода – етанол (1:1) у присутності неіоногенної поверхнево-активної речовини (ПАР) – Твін-80.

**Експериментальна частина.** В якості об'єкта дослідження була обрана природна фенольна сполука групи флавоноїдів – кверцетин,  $pK_a$  якої найбільш часто згадується у літературі [7], що дозволить отримане експериментальне значення константи дисоціації порівняти з літературними величинами, визначеними у різні роки. Кверцетин («Aldrich-Sigma») і Твін-80 («AppliChem GmbH») використовували без попереднього очищення.

Для визначення величини  $pK_a$  застосовували методику потенціометричного титрування розчину досліджуваної сполуки з концентрацією від  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> у деоксигенованому розчиннику вода-етанол (1:1) гідроксидом натрію. Вимірювання проводили при температурі  $293 \pm 2$  К в скляній комірці при постійному барботуванні аргону. Для вимірювання рН використовували іономер «И-160 МИ» та електродну систему з робочого скляного електроду і хлорсрібного електроду порівняння. Калібрування проводили безпосередньо перед вимірюванням за водним стандартом. Для визначення константи дисоціації використовували всю криву титрування до точки еквівалентності, розраховуючи  $pK_a$  у кожній точці [2]. Статистичну обробку отриманих даних проводили у системі Statistica Demo 6.0, розробник – StatSoft (<http://www.statsoft.ru>). Для створення, відображення та розрахунку властивостей хімічних сполук застосовували програмний пакет Marvin 5.9.1, 2012, розробник – ChemAxon (<http://www.chemaxon.com>). Для квантовохімічних розрахунків використано MOPAC2009, розробник – Stewart Computational Chemistry (<http://OpenMOPAC.net>).

**Аналіз результатів експерименту.** Використовуючи стандартну методику потенціометричного титрування розчину кверцетину у суміші вода – етанол (1:1) гідроксидом натрію, була отримана інтегральна крива титрування, за якою визначити  $pK_a$  кверцетину неможливо через відсутність стрибків у точці еквівалентності внаслідок значного ступеня гідролізу фенолят-іона, що утворюється (рис.1).

Для усунення небажаних ефектів, обумовлених окисленням аналітів, стандартна процедура по-

тенціометричного титрування потребує модифікації. Оптимальним способом може бути деоксигенування розчинів титранту і речовини, що титрується, шляхом барботування аргону до проведення експерименту і безпосередньо під час титрування. Такий прийом повинен видалити розчинений кисень повітря із системи і запобігти окисленню кверцетину у водно-етанольній (1:1) суміші. Отримані результати показали, що вид потенціометричної кривої дійсно змінюється, але при цьому встановити точку еквівалентності, як і раніше, важко.

Очевидно, що однієї процедури видалення кисню при потенціометричному титруванні недостатньо для визначення  $pK_a$  фенольної сполуки з дуже низькими кислотними властивостями. Тому наступним етапом оптимізації методики стала добавка до системи неіоногенної ПАР - Твін-80, здатної згідно з літературними даними підсилувати кислотні властивості речовин у водному середовищі [8].

Аналіз отриманих даних показав складний характер впливу подібних добавок на результати потенціометричного титрування. Було встановлено, що введення Твін-80 у розчин кверцетину при концентрації до критичної концентрації міцелоутворення ( $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>) не впливає на процес титрування. При подальшому збільшенні концентрації ПАР у розчині речовини, що титрується, спостерігається значне зміщення кривої титрування до області більш низьких значень рН (рис. 2).

Це свідчить про підвищення кислотних властивостей кверцетину за рахунок посилення процесу його дисоціації, мабуть, внаслідок утворення водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга неіоногенної ПАР і воднем гідроксильної групи фенолу.

При концентрації Твін-80 більше  $1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> на інтегральних кривих потенціометричного титрування з'являються перегини до точки еквівалентності, що дозволяє за відповідними диференціальними кривими точно визначити рН в кінцевій точці титрування.

Однак, розраховане таким чином значення  $pK_a$  кверцетину є ефективним, оскільки, як показали експерименти (рис. 2), добавка Твін-80 при концентрації до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> зміщує величину  $pK_a$ . Тому для визначення точної константи іонізації досліджуваної речовини (без добавки ПАР) будували залежність експериментальних значень  $pK_a$  кверцетину від концентрації Твін-80 (рис. 3). Потім лінійну ділянку отриманої залежності екстраполювали на вісь ординат, де концентрація ПАР дорівнює 0. Величину  $pK_a$  кверцетину, що відповідає відтинку, який відсікається прямою на вісі Оу, визначали за рівнянням лінійної регресійної залежності:

$$pK_{a(ef.)} = (6,51 \pm 0,03) - (152,1 \pm 1,3) C_{Твін-80}, \quad r = 0,998.$$

Знайдене  $pK_a$  за першим ступенем дисоціації було співставлене з літературними значеннями [7], визначеними у різні роки (табл. 1). Видно, що довідкові дані неоднозначні, причому величини  $pK_a$  кверцетину,

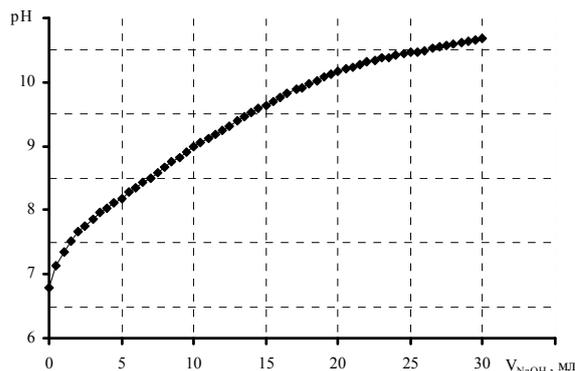


Рис. 1. Інтегральна крива потенціометричного титрування водно-етанольного (1:1) розчину кверцетину ( $C=2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>) гідроксидом натрію ( $C_{NaOH}=2,8 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>).  $T=293 \pm 2$  К

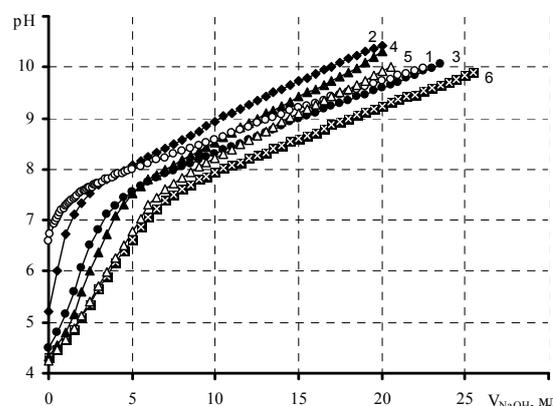


Рис. 2. Інтегральні криві потенціометричного титрування деоксигенованого водно-етанольного (1:1) розчину кверцетину ( $C = 2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>) гідроксидом натрію ( $C= 2,8 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) при постійному барботуванні аргону з добавками Твін – 80: 1 – без добавок Твін – 80; 2 –  $2,02 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>; 3 –  $3,24 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>; 4 –  $4,85 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>; 5 –  $6,47 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>; 6 –  $8,09 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>

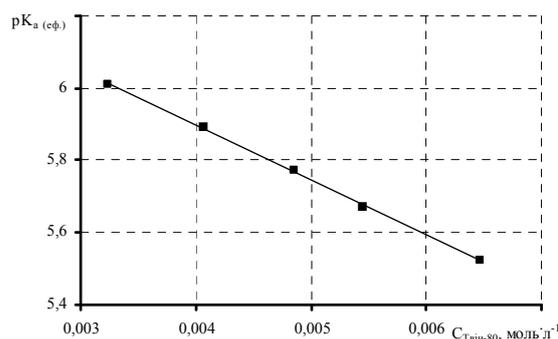


Рис. 3. Лінійна однофакторна регресійна залежність величини  $pK_{a(ef.)}$  молекули кверцетину від концентрації Твін-80

отримані в останні роки менші у порівнянні з ранішим періодом часу. Очевидно, це пов'язано з удосконаленням методик визначення констант дисоціації для сполук з низькими кислотними властивостями. Найбільший збіг отриманого  $pK_a$  кверцетину спостерігається з величинами, визначеними в останній час. Методами квантової хімії [9] була встановлена фенольна О-Н група молекули кверцетину, за якою здійснюється дисоціація за першим ступенем і для якої власно і була визначена константа іонізації.

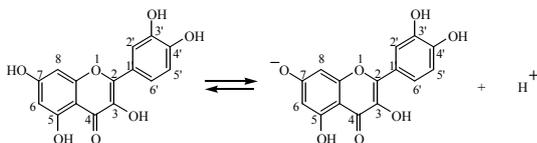
Для цього проводили оцінку енергії гетеролітичного розриву О-Н зв'язку  $D_{O-H(гас)}$  у газовій фазі за ентальпіями утворення фенолів і відповідних фенолят-іонів у наближенні необмеженого методу Хартрі - Фока з використанням напівемпіричного методу AM1 в програмному пакеті MOPAC 2009 [10] за ривнянням

$$D_{O-H(гас)} = (\Delta H_{f(PhO^-)}^{\circ} + \Delta H_{f(H^+)}^{\circ}) - \Delta H_{f(PhOH)}^{\circ},$$

де  $\Delta H_{f(PhO^-)}^{\circ}$  – стандартна енергія утворення фенолят-іона,  $\Delta H_{f(H^+)}^{\circ}$  – стандартна енергія утворення протона,  $\Delta H_{f(PhOH)}^{\circ}$  – стандартна енергія утворення молекули кверцетину в кДж·моль<sup>-1</sup>.

Можливість застосування методу AM1 для розрахунку ентальпій утворення молекул і іонів фенолів досліджувалась окремо. Для цього порівнювали експериментальні значення тепліт утворення заміщених гідроксибензолів різної будови, взяті з роботи [11] з розрахунковими величинами. Встановлено, що дані, отримані в наближенні методу AM1, задовільно узгоджуються з експериментальними значеннями.

На підставі результатів розрахунків (табл. 2.) було встановлено О-Н групу (в положенні 7) з найменшою енергією гетеролітичного розриву зв'язку, за якою відбувається дисоціація за I ступенем:



Отримані дані були підтвержені розрахунками  $pK_a$  за кожною з фенольних гідроксигруп молекули кверцетину в програмному пакеті Marvin 5.9.1 методами QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship – Кількісний взаємозв'язок структура-властивість), що використовують в якості дескрипторів проміжні результати квантовохімічних обчислень [12]. Аналіз величин  $D_{O-H}$  та  $pK_a$  показав (табл. 2), що чим менше міцність гетеролітичного розриву, тим вище величина константи іонізації.

Однак, отримані висновки не узгоджуються із взаємозв'язком структура – реакційна здатність, оскільки логічним була б дисоціація за першим ступенем у положенні 3, де гідроксигрупа знаходиться в о-положенні до електроноакцепторної С=О групи. Такі розбіжності можуть бути пов'язані з неточністю квантовохімічних розрахунків у газовій фазі. Для вирішення цього питання квантовохімічні розрахунки проводили з урахуванням водного середовища (табл. 3). Основні утруднення полягають в коректному врахуванні впливу середовища (розчинника) [13]. Це пояснюється великою роллю ефектів сольватації молекули кверцетину та протону, які є схильними до специфічної сольватації. Взаємодія з розчинником є фактором, який в значно більший мірі визначає величину  $pK_a$ , ніж енергія протонування самої кислоти.

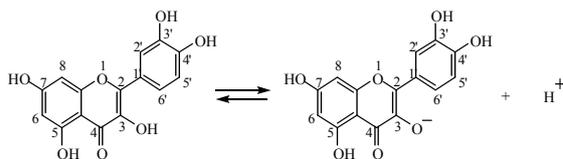
Аналіз отриманих даних (табл. 3) показав, що енергія гетеролітичного розриву О-Н зв'язку у воді значно менше у порівнянні з газовою фазою, а найбільш слабкий зв'язок має гідроксигрупа у положенні 3. Це підтверджується і літературними даними [7]. Таким чином, було встановлено, що в деоксигенованому розчиннику вода-етанол (1:1) при температурі  $293 \pm 2$  К в молекулі кверцетину першою дисоціює О-Н група у положенні 3 з  $pK_a=6,51 \pm 0,03$ :

Таблиця 1  
Порівняння експериментального значення  $pK_a$  кверцетину з аналогічними довідковими величинами

Рік	Літературні значення $pK_{a(I)}$	Експериментальне значення $pK_{a(I)}$
1988	8,21	6,51±0,03
2002	8,00	
2006	7,65	
2008	7,59	
2010	6,62	

Таблиця 2  
Результати квантовохімічних розрахунків параметрів структури молекули та іонів кверцетину у газовій фазі.  $\Delta H_{f(PhOH)}^{\circ} = -897$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta H_{f(H^+)}^{\circ} = 1318$  кДж·моль<sup>-1</sup>

Іонна форма кверцетину	$\Delta H_{f(PhO^-)}^{\circ}$	$D_{O-H(гас)}$	$pK_a$ (Marvin)
	-1085	1136	6,40
	-1046	1168	7,79
	-1052	1161	9,19
	-1051	1140	9,88
	-1039	1214	12,82



Запропонований спосіб дозволить визначати константи іонізації методом потенціометричного титрування для ряду фенольних антиоксидантів, що є схильними до окиснення киснем повітря у водних середовищах.

**Висновки.** Запропонована модифікована методика визначення  $pK_a$  за допомогою потенціометричного титрування дозволила визначити константу іонізації кверцетину ( $pK_a=6,51\pm 0,03$ ), отримане значення підтверджено літературними даними, результатами квантовохімічних розрахунків та моделювання методами QSPR в програмному пакеті Marvin 5.9.1.

Проведені розрахунки підтвердили, що визначена константа іонізації відповідає фенольній ОН-групі в положенні 3 молекули кверцетину.

Представлена методика може бути застосована для визначення  $pK_a$  сполук флавоноїдної природи, схильних до окиснення киснем повітря.

Таблиця 3

Результати квантовохімічних розрахунків параметрів структури Молекули та іонів кверцетину у водній фазі.  
 $\Delta H_{f(PhOH)}^{\circ} = -955 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\Delta H_{f(H^+)}^{\circ} = 218 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$

Іонна форма кверцетину	$\Delta H_{f(PhO^-)}^{\circ}$	$D_{O-H(вода)}$	$D_{O-H(газ)}$
	-814	359	1136
	-830	343	1168
	-875	297	1161
	-872	301	1140
	-853	319	1214

## РЕЗЮМЕ

Усовершенствована методика определения константы диссоциации фенольных антиоксидантов флавоноидной природы на примере кверцетина. Было установлено, что применение стандартной процедуры титрования раствора кверцетина невозможно вследствие значительной степени гидролиза образующегося фенолят-иона. Для устранения такого нежелательного эффекта процесс потенциометрического титрования модифицировали за счет деоксигенирования растворов титранта и титруемого вещества путем барботирования аргона до проведения эксперимента и непосредственно во время титрования, а также добавления неионогенного поверхностно-активного вещества – Твин-80 – в концентрации, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования. Такой прием позволяет удалить растворенный кислород из системы, предотвратить окисление кверцетина в водно-этанольной смеси и усилить процесс диссоциации фенола.

*Ключевые слова:* константа диссоциации, потенциометрическое титрование, фенольные соединения, кверцетин.

## SUMMARY

The technique for determining of dissociation constants of flavonoid was improved, quercetin was used as example. It was found that the standard titration procedures for quercetin solution can not be used due to the significant degree of produced phenolate ion hydrolysis. To eliminate this unwanted effect the potentiometric titration process was modified using deoxygenation of solutions of titrants and titrated substance by argon sparging before the experiment and directly during titration and using adding of non-ionogenic surfactant – Twin-80 – at concentrations that exceeds the critical micelle concentration. This method allows to remove dissolved oxygen from the system to prevent oxidation of quercetin in water-ethanol mixture and enhance the process of phenol molecule dissociation.

*Keywords:* dissociation constant, potentiometric titration, phenolic compounds, quercetin

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Potentiometric determination of aqueous dissociation constants of flavonols sparingly soluble in water / Jose M. Herrero-Martinez, Carme Repolles, Elisabeth Bosch, Marti Roses, Clara Rafols // *Talanta*. – 2007. – Vol. 74. – P. 1008-1013.
- Мчедлов-Петросян Н. О. Современные методы экспериментального определения констант диссоциации органических кислот в растворе / Н. О. Мчедлов-Петросян // *Журнал общей химии*. – 2009. – Т. 79, вып. 9. – С. 1505-1531.
- Шорина Н. В. Протолитические свойства фенолов гваяцильного ряда в системе вода – ацетон / Н. В. Шорина, Д. С. Косяков, К. Г. Боголицын // *Журнал прикладной химии*. – 2005. – Т. 78, вып. 1 – С. 27.
- Азатян В. В. Ингибирование цепных реакций / В. В. Азатян, Е. Т. Денисов. – М.: Черноголовка, 1997. – 267 с.
- Рогинский В. А. Фенольные антиоксиданты / В. А. Рогинский. – М.: Наука, 1988. – 242 с.
- Окисление фенольных антиоксидантов кислородом в водных средах / А. Н. Шендрик, Л. В. Каниболоцкая, И. Д. Одарюк, В. В. Безнос // *Украинский химический журнал*. – 2009. – Т. 75, № 12. – С. 91-97.
- Зенкевич И. Г. Определение констант диссоциации соединений, окисляющихся кислородом воздуха в водных растворах (на примере кверцетина) / И. Г. Зенкевич // *Журнал аналитической химии*. – 2010. – Т. 65, вып. 4. – С. 382-387.
- Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян. – Харьков: Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, 2004. – 326 с.

9. Исследование кислотности радикальных интермедиатов окисления лингина квантово-химическими методами / В. Е. Тарабанько, С. А. Варганов, Д. В. Петухов и др. // Химия растительного сырья. – 1998. – № 3. – С. 99-106.
10. MOPAC2009, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2008).
11. Денисов Е. Т. Ингибиторы в радикально-цепных процессах / Е. Т. Денисов– М.: Наука, 1997. – 360 с.
12. Kunal Poy. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant ( $pK_a$ ) of phenols in different solvents / Kunal Poy, Paul L. A. Popeliel // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2009. – № 22. – P. 186-196.
13. Зевацкий Ю. Э. Расчеты констант диссоциации карбоновых кислот эмпирическим и квантовохимическим DFT методами / Ю. Э. Зевацкий, Д. В. Самойлов, Н. С. Панина // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79, вып. 5. – С. 772-790.

*Надійшло до редакції 03.05.2012 р.*

УДК 547.833.93

## СИНТЕЗ СПИРОПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛО- И ТИЕНО[3,4-С]ИЗОХИНОЛИНА

С.Ю. Зинченко\*, И.К. Кобраков\*\*, В.Н. Кошелев\*\*, С.Л. Богза

\*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г.Донецк

\*\*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, г. Москва

Взаимодействием 4-арил-5-аминопиразолов, 3-амино-4-арилтиофенов с изатинами в трифторуксусной или муравьиной кислоте получены 4,5-дигидропиразоло[3,4-с]изохинолин-5-спиро-3'-(2-оксоиндолины) и 4,5-дигидротиено[3,4-с]изохинолин-5-спиро-3'-(2-оксоиндолины).

Ключевые слова: 4-арил-5-аминопиразолы, 3-амино-4-арилтиофены, изатин, реакция Пикте-Шпенглера/

**Введение.** За последние 100 лет реакция Пикте – Шпенглера стала одной из наиболее используемых для синтеза изохинолинов, β-карболинов и их изостеров. Тем не менее, этот синтетический подход до недавних пор был ограничен узким набором применяемых субстратов – производными гистамина (гистидина) [1], дофамина (тирамина) и триптамина (триптофана) [2]. В последние годы развивается альтернативная стратегия реакции Пикте – Шпенглера, в которой образование пиридинового цикла протекает в результате реакции орто-арилзамещенных гетероциклических аминов или орто-гетероарилзамещенных анилинов с карбонильными соединениями. Эта модификация была успешно использована для синтеза ряда полизагетероциклических систем, содержащих пиридиновое ядро (рис. 1): азола[с]хинолинов **1** – **3** [3; 4] и хиноксалинов **4** [5], бензотиено[3,2-с]хинолинов **5** [6] и других.

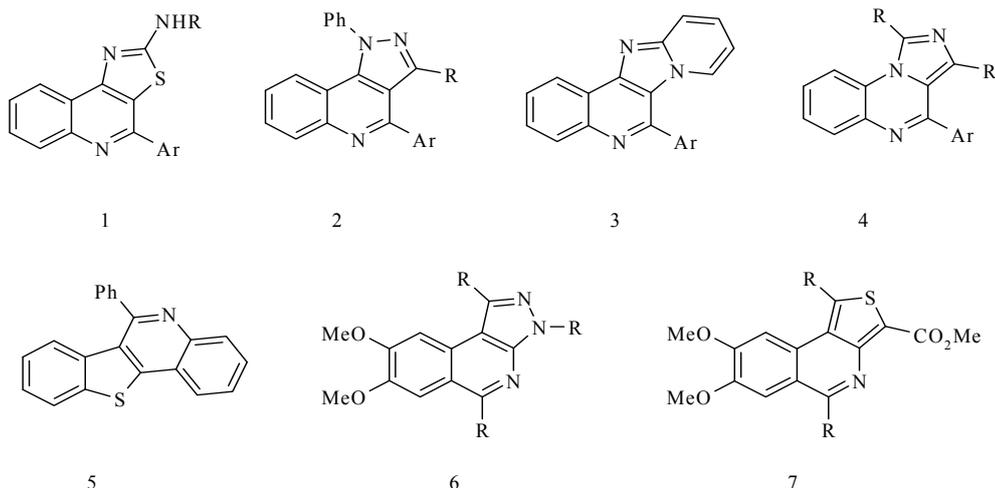


Рис. 1. Полизагетероциклические системы, содержащие пиридиновое ядро, полученные альтернативной стратегией реакции Пикте – Шпенглера

В предыдущих исследованиях авторами были изучены циклизации 4-арил-5-аминопиразолов и 3-арил-4-аминотиофенов в условиях реакции Пикте-Шпенглера, что позволило получить производные пиразоло [3,4-с] изохинолина (**6**) [7; 8] и тиено [3,4-с] изохинолина (**7**) [9], содержащие разнообразные заместители как в пиридиновом, так и в пиразольном и тиофеновом ядрах. Отличительная особенность этих превращений — возможность получения в условиях реакции ароматических гетеросистем за счет окисления связи CH-NH образующегося дигидропиридинового цикла кислородом воздуха [10].

Целью настоящей работы является продолжение конструирования новых гетероциклических систем на основе орто-арилзамещенных аминазолов и аминотиофенов, что позволяет расширить ряд новых полизагетероциклических биологически активных соединений – перспективных лекарственных субстанций и полупродуктов. На данном этапе была поставлена задача изучить взаимодействие 4-арил-5-аминопиразолов (**8 a – d**) и 3-амино-4-(3,4-диметоксифенил)-5-метилтиофен-2-карбоксилатов (**10**) с изатинами (A – F).

**Основной раздел.** Установлено, что в кипящей трифторуксусной или муравьиной кислоте протекает циклизация при участии карбонильной группы изатина C<sup>3</sup>=O с образованием 4,5-дигидропиразоло[3,4-с]изохинолин-5-спиро-3'-(2-оксоиндолинов) (**9**) с выходами 65 – 80 %, что показано на рис. 2.

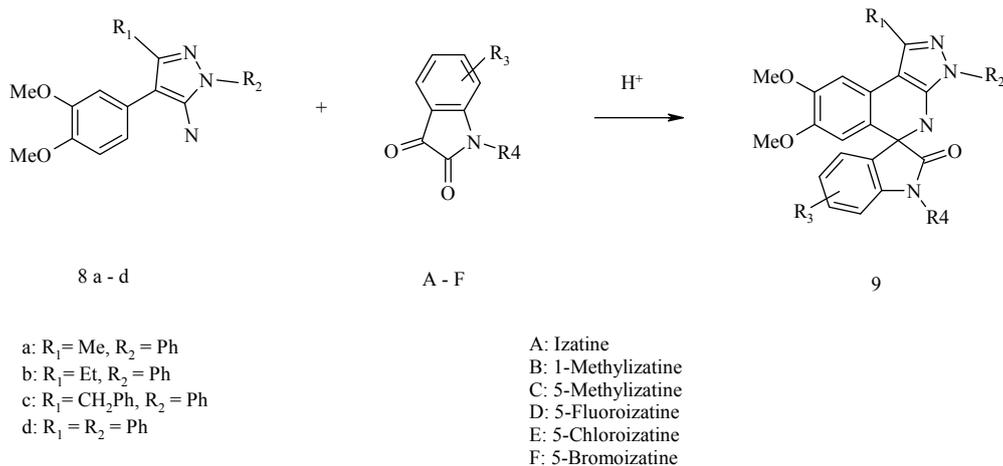


Рис. 2

Аминотиофен **10** также взаимодействует с изатином с образованием 1-метил-3-метоксикарбонил-7,8-диметокси-4,5-дигидротиено[3,4-с]изохинолин-5-спиро-3'-(2-оксоиндолина) **11** (рис.3).

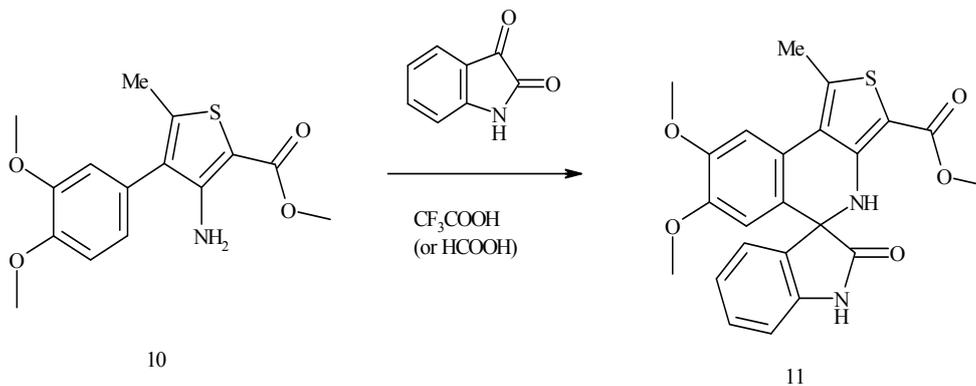


Рис. 3

В случае 3-амино-4-(3,4-диметоксифенил)-малеимида **12**, который авторами ранее успешно использован для циклизации в условиях реакции Пикте-Шпенглера с ароматическими бензальдегидами [9], продукты циклизации с изатином получены не были (рис.4).

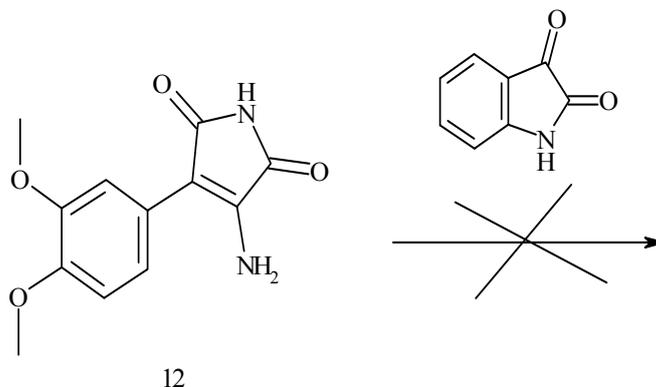


Рис. 4

Спектрально-аналитические характеристики полученных соединений (**9**, **11**) показаны в табл. 1 и согласуются с предложенной для них структурой. В <sup>1</sup>H ЯМР спектрах присутствуют характерные синглеты связей N-H дигидропиридинового кольца (5,9 – 6,05 м.д.) и изатина (10,0 – 10,2 м.д.). В ИК спектрах регистрируются полосы поглощения в области 3200 – 3350 см<sup>-1</sup>, принадлежащие этим же фрагментам. Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 2.

Спектральные характеристики соединений

Соединение	Спектр ИК, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Спектр $^1\text{H}$ ЯМР ( $\delta$ , м.д., $\text{dmsO-d}_6$ ) / Спектр $^{13}\text{C}$ ЯМР ( $\delta$ , м.д., $\text{dmsO-d}_6$ )
<b>9aA</b>	3370, 3230, 1710, 1615, 1595, 1530	2,47 (3H, s, $\text{CH}_3$ ); 3,50 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 3,83 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 6,05 (1H, s, NH); 6,87 (1H, t, $J = 7,6$ Hz); 6,95 (1H, уш.с, NH); 6,97 (1H, s, CH); 7,19 (2H, m); 7,38 (1H, t, $J = 7,4$ Hz, CH); 7,50 (1H, s, CH); 7,52 (1H, d, $J = 7,6$ Hz); 10,24 (1H, s, NH) / 14,38 (Me); 55,4, 55,8 (MeO); 66,41 (C-3); 99,0; 105,0; 109,59; 110,1; 121,3; 122,08; 122,15; 124,39; 124,48; 125,92; 128,98; 129,23; 134,49; 138,28; 141,37; 143,38; 143,54; 145,65; 149,09; 177,58 (C=O).
<b>9bA</b>	3350, 3220, 1710, 1610, 1595, 1540	1,34 (3H, t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 2,89 (2H, k, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 3,44 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 3,82 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 5,98 (2H, s, $\text{CH}_2$ ); 6,89 (1H, t, CH); 6,97 (2H, t, CH); 7,15 (1H, уш.с, NH); 7,19 – 7,31 (3H, m); 7,44 (2H, t, CH); 7,48 (1H, s, CH); 7,50 (1H, d, CH); 10,24 (1H, s, NH) / 12,32 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 21,52 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 55,43 (OMe); 55,85 (OMe); 66,36 (C-3); 98,29; 105,24; 109,59; 110,15; 121,46; 122,15; 124,36; 125,94; 128,98; 129,21; 134,55; 138,34; 141,34; 143,45; 145,62; 148,80; 149,10; 177,59 (C=O).
<b>9cA</b>	3375, 3200, 1705, 1620, 1600, 1530	3,39 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 3,50 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 4,25 (2H, s, $\text{CH}_2$ ); 6,63 (1H, s, NH); 6,86 (1H, d, CH); 6,94 (1H, t, CH); 7,21 (2H, t, CH); 7,24 (1H, s, NH); 7,32 (2H, t, CH); 7,35 (1H, s, CH); 7,47 (1H, t, CH); 7,55 (2H, t, CH); 10,26 (1H, s, NH) / 33,81 ( $\text{CH}_2$ ); 55,25 (OMe); 55,78 (OMe); 66,31 (C-3); 99,05; 105,61; 109,63; 109,77; 121,42; 122,14; 122,34; 123,70; 124,22; 126,11; 126,17; 128,18; 128,39; 129,07; 129,22; 134,41; 138,20; 138,83; 141,21; 143,88; 145,57; 145,68; 148,80; 177,53 (C=O).
<b>9dA</b>	3375, 3225, 1710, 1620, 1605, 1535	3,43 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 3,44 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 6,0 (2H, s, $\text{CH}_2$ ); 6,82 (1H, s, NH); 6,89 (1H, d, CH); 6,98 (1H, t, CH); 7,28 (2H, t, CH); 7,31-7,37 (2H, m); 7,45-7,61 (7H, m); 7,73 (2H, d, CH); 10,35 (1H, s, NH) / 54,89 (OMe); 55,77 (OMe); 66,17 (C-3); 99,04; 105,10; 109,69; 109,89; 121,93; 122,20; 122,56; 123,56; 124,44; 126,56; 128,25; 128,33; 128,62; 129,11; 129,33; 134,02; 134,09; 138,13; 141,35; 144,08; 146,03; 147,17; 148,55; 177,42 (C=O).
<b>9aB</b>	3375, 1715, 1615, 1590, 1530	2,47 (3H, s, $\text{CH}_3$ ); 3,10 (3H, s, $\text{CH}_3$ ); 3,43 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 3,82 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 5,91 (1H, s, NH); 7,0 – 7,03 (2H, m), 7,09 (2H, d), 7,24 – 7,43 (7H, m); 7,46 (1H, s, CH).
<b>9bC</b>	3370, 3200, 1705, 1615, 1595, 1540	2,19 (3H, s, $\text{CH}_3$ ); 1,34 (3H, t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 2,88 (2H, k, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 3,45 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 3,82 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 5,99 (2H, k, $\text{CH}_2$ ); 6,76 (1H, d, CH); 6,97 (1H, s, NH); 7,01 – 7,06 (3H, m); 7,27 (1H, t, CH); 7,43 (2H, t, CH); 7,49 (1H, s, CH); 7,51 (1H, d, CH); 10,07 (1H, s, NH) / 12,33 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 20,55; 21,54; 55,49 (OMe); 56,01 (OMe); 66,48 (C-3); 98,06; 105,30; 109,32; 110,50; 121,59; 122,13; 124,42; 124,91; 125,86; 128,93; 129,40; 130,96; 134,71; 138,39; 138,87; 143,43; 145,64; 148,77; 149,15; 177,62 (C=O).
<b>9bD</b>	3360, 3235, 1705, 1620, 1605, 1545	1,33 (3H, t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 2,89 (2H, k, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 3,47 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 3,83 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 5,97 (2H, s, $\text{CH}_2$ ); 6,85 – 6,90 (1H, m); 6,98 (1H, s, NH); 7,09 (2H, d, CH); 7,24 (1H, s, CH); 7,29 (1H, t, CH); 7,45 (2H, d, CH); 7,49 (1H, s, CH); 7,51 (1H, d, CH); 10,22 (1H, s, NH) / 12,33 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 21,49; 55,35 (OMe); 55,77 (OMe); 66,69 (C-3); 97,95; 105,15; 109,81; 110,42; 110,52; 111,87; 112,19; 115,46; 115,77; 120,61; 122,16; 124,29; 126,01; 129,02; 135,93; 136,03; 137,71; 138,20; 143,16; 145,60; 148,79; 149,15; 156,52; 159,67; 177,67 (C=O).
<b>9bE</b>	3360, 3245, 1700, 1610, 1595, 1550	1,33 (3H, t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 2,89 (2H, k, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 3,47 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 3,83 (3H, s, $\text{OCH}_3$ ); 5,99 (2H, s, $\text{CH}_2$ ); 6,89 (1H, d, CH); 6,98 (1H, s, CH); 7,22 – 7,27 (3H, m); 7,25 (1H, s, CH); 7,43 – 7,53 (4H, m); 10,39 (1H, s, NH) / 12,32 ( $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ); 21,48; 55,35 (OMe); 55,83 (OMe); 66,49 (C-3); 97,90; 105,17; 109,75; 111,16; 120,48; 122,14; 124,23; 124,27; 125,86; 126,03; 129,03; 129,13; 136,34; 136,38; 138,16; 140,16; 140,31; 143,08; 145,61; 148,80; 149,19; 177,36 (C=O).

Продолж. табл. 1

<b>9bF</b>	3375, 3230, 1715, 1625, 1600, 1530	1,33 (3H, t, CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ); 2,89 (2H, k, CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ); 3,48 (3H, s, OCH <sub>3</sub> ); 3,83 (3H, s, OCH <sub>3</sub> ); 5,99 (2H, s, CH <sub>2</sub> ); 6,85 (1H, d, CH); 6,98 (1H, s, NH); 7,26 (1H, s, CH); 7,27 – 7,33 (2H, m); 7,43 – 7,53 (4H, m); 10,41 (1H, s, NH) / 12,32 (CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> ); 21,48; 55,35 (OMe); 55,84 (OMe); 66,46 (C-3); 97,88; 105,17; 1109,75; 111,71; 113,53; 120,49; 122,14; 124,21; 126,04; 126,93; 129,04; 136,77; 138,15; 140,68; 143,06; 145,61; 148,81; 149,20; 177,23 (C=O).
<b>11</b>	3350; 1730; 1620; 1230	2,75 (3H, c, CH <sub>3</sub> ); 3,45 (3H, c, CH <sub>3</sub> O); 3,68 (3H, c, CH <sub>3</sub> O); 3,86 (3H, c, CH <sub>3</sub> O); 6,00 (1H, c, NH); 6,93...7,20 (4H, m, H аром.); 7,05 (1H, c, H аром.); 7,34 (1H, c, H аром.); 10,40 (1H, c, NH).

Таблица 2

Физико-химические характеристики полученных соединений

Соединение	Выход, %	Т пл., °С	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
<b>9aA</b>	78	247 – 248	71,1	4,9	12,6	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	71,2	5,0	12,8
<b>9bA</b>	77	230 – 231	71,8	4,8	12,5	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	72,0	4,9	12,4
<b>9cA</b>	80	240 – 241	74,5	5,0	11,0	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	74,7	5,1	10,9
<b>9dA</b>	77	281 – 282	74,4	4,7	11,4	C <sub>31</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	74,4	4,8	11,2
<b>9aB</b>	65	209 – 211	71,5	5,1	12,6	C <sub>27</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	71,6	5,3	12,4
<b>9bC</b>	63	244 – 245	72,0	5,8	12,0	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	72,1	5,6	12,0
<b>9bD</b>	50	247 – 248	68,6	4,65	12,0	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> FN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	68,9	4,9	11,9
<b>9bE</b>	73	263 – 264	66,6	4,6	11,6	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	66,6	4,7	11,5
<b>9bF</b>	75	196 – 197	60,85	4,1	10,7	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	61,0	4,3	10,5
<b>11</b>	71	262 – 264	63,1	4,5	6,3	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	63,29	4,62	6,42

**Экспериментальная часть.** Спектры ЯМР записаны на спектрометре BRUKER AVANCE-II-400 (400 МГц на ядрах <sup>1</sup>H, 100 МГц на ядрах <sup>13</sup>C) и VARIAN GEMINI (200 МГц на ядрах <sup>1</sup>H, 50 МГц на ядрах <sup>13</sup>C) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления определены в аппарате Voetius и не исправлены. ИК спектры записаны на спектрометре Perkin-Elmer 881 в нуйоле. Аминопиразолы **8 a – d**, аминотиофен **10** получены по описанным нами ранее методикам [7; 8; 9].

Общая методика получения 4,5-дигидропиразоло[3,4-с]изохинолин-5-спиро-3'-(2-оксоиндолинов) **9** и 1-метил-3-метоксикарбонил-7,8-диметокси-4,5-дигидротиено[3,4-с]изохинолин-5-спиро-3'-(2-оксоиндолина) **11**. 5 Ммоль аминопиразола (аминотиофена) и 5 ммоль изатина в 25 мл трифторуксусной кислоты (муравьиной кислоты) кипятят с обратным холодильником 8 – 10 час. Растворитель удаляют в вакууме, остаток смешивают с 5 %-ным гидроксидом аммония, промывают водой и сушат. Выходы, температуры плавления, данные элементного анализа индивидуально выделенных соединений приведены в табл. 2, спектральные характеристики – в табл. 1.

**Выводы.** 4-Арил-5-аминопиразолы и 3-амино-4-арил-тиофены реагируют с изатинами в трифторуксусной или муравьиной кислоте с образованием 4,5-дигидропиразоло[3,4-с]изохинолин-5-спиро-3'-(2-оксоиндолинов) и 4,5-дигидротиено[3,4-с]изохинолин-5-спиро-3'-(2-оксоиндолинов) – новых поликонденсированных гетероциклических систем.

## РЕЗЮМЕ

Взаємодією 4-арил-5-амінопіразолів та 3-аміно-4-арилтіофенів з ізатинами в трифтороцтовій або мурашиній кислоті отримані спіропохідні піразоло[3,4-с]ізохінолінів та тієно[3,4-с]ізохінолінів.

*Ключові слова:* 4-арил-5-амінопіразоли, 3-аміно-4-арилтіофени, ізатин, реакція Пікте-Шпенглера.

**SUMMARY**

4,5-Dihydropyrazolo[3,4-c]isoquinoline-5-spyro-3'-(oxoindolynes) and 4,5-dihydrothieno [3,4-c]isoquinoline-5-spyro-3'-(oxoindolyne) were got by the reaction of 4-aryl-5-amino-pyrazoles and 3-amino-4-aryl-thiophenes with isatines in the area of trifluoroacetic or formic acid.

*Keywords:* 4-aryl-5-aminopyrazoles, 3-amino-4-aryl-thiophenes, isatin, the Pictet-Spengler reaction.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Beke G. Investigation of Pictet-Spengler type reactions of secologanin with histamine and its benzyl derivative / G. Beke, L. F. Szaby, B. Podnyi // *Journal of Natural Products*. – 2002. – Vol. 65, No 5. – P. 649-655.
2. Royer J. Chiral Heterocycles by Iminium Ions Cyclization / J. Royer, M. Bonin, L. Micouin // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 104, No 5. – P. 2311-2352.
3. Duggineni S. Application of modified Pictet-Spengler reaction for the synthesis of thiazolo- and pyrazolo-quinolines / S. Duggineni, D. Sawant, B. Saha, B. Kundu // *Tetrahedron*. – 2006. – Vol. 62. – P. 3228 - 3241.
4. New application of Pictet-Spengler reaction leading to the synthesis of an unusual seven-membered heterocyclic ring system / B. Kundu, D. Sawant, P. Partani, A. P. Kesarwani // *Journal of Organic Chemistry*. – 2005. – Vol. 70, No 12. – P. 4889-4892.
5. Kundu B. A modified strategy for Pictet-Spengler reaction leading to the synthesis of imidazoquinoxalines on solid phase / B. Kundu, D. Savant, R. Chabra // *Journal Comb. Chem*. – 2005. – Vol. 7, No 6. – P. 317-321.
6. Synthesis of fluorescent rhodamine dyes using an extension of the Heck reaction / E. David [et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – Vol. 49. – P. 1860-1864.
7. The improved one pot synthesis of 5-unsubstituted pyrazolo[5,4-c]Isoquinolines / S. L. Bogza [et al.] // *Journal Heterocyclic Chemistry*. – 2001. – Vol. 38, No 3. – P. 523-525.
8. A versatile synthesis of pyrazolo[3,4-c]isoquinoline derivatives by reaction of 4-aryl-5-amino-pyrazoles with aryl / heteroaryl aldehydes: the effect of heterocycle on the reaction pathways / S. L. Bogza [et al.] // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2005. – Vol. 3, No 5. – P. 932-940.
9. Кислотные циклизации аминзамещенных гетероциклов. Синтез 1,3-диоксопирроло[3,4-c]- и тиено-[3,4-c]изохинолинов и циннолинов / С. Ю. Зинченко [и др.] // *Химия гетероциклических соединений*. – 2009. – № 4. – С. 449-454.
10. Об участии молекулярного кислорода при циклизации 5-арилметиленамино-4-(3,4-диметоксифенил) пиразолов / С. Л. Богза [и др.] // *Журнал органической химии*. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 637-638.

*Поступила в редакцию 19.03.2012 г.*

УДК 547.722:541.127

## ВПЛИВ РОЗЧИННИКІВ НА АМІНОЛІЗ *цис*-5-НІТРО-2-ФУРИЛВІНІЛТРИМЕТИЛАМОНІЙ БРОМІДУ

В.В. Кравченко, А.Ф. Луцюк, А.О. Котенко,

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, м. Донецьк

Досліджена реакція амінолізу *цис*-5-нітро-2-фурилвінілтриметиламоній броміду в ряді полярних розчинників і у воді. На підставі застосування донорно-акцепторного підходу здійснена кількісна оцінка впливу природи розчинника на швидкість процесу амінолізу. Показано, що результати знаходяться у добрій відповідності із стадійним механізмом реакції амінолізу вініламонієвих солей.

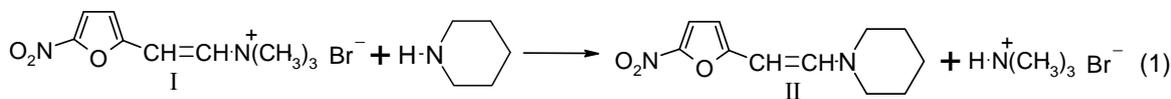
*Ключові слова:* нуклеофільне вінільне заміщення, вініламонієві солі, вплив розчинників, аміноліз.

**Вступ.** Реакції 5-нітро-2-фурилвінілування амінів знаходять широке застосування в хімічній практиці для отримання енамів 5-нітрофуранового ряду, які мають широкий спектр біологічної активності [1, 2] та проявляють нелінійно оптичні властивості [3]. При цьому ефективними вінілюючими реагентами є четвертинні вінілонієві солі типу (I) [1], використання яких в органічному синтезі має ряд істотних технологічних переваг, пов'язаних з їх високою стабільністю при зберіганні і малою токсичністю, в порівнянні з відповідними вінілгалогенідами і ацетиленовими похідними [1, 2].

Вказані солі добре розчинні у воді, обмежено розчинні в органічних полярних і практично нерозчинні в неполярних розчинах. Слід відзначити той факт, що кількісні дані із впливу природи розчинника на швидкість реакцій 5-нітрофурилвінілування нуклеофільних реагентів вініламонієвими солями практично відсутні, що створює певні труднощі при виборі оптимальних умов проведення вказаних процесів  $S_NVin$ -заміщення.

В даній роботі була поставлена задача кількісно оцінити вплив природи розчинників на швидкість амінолізу четвертинних вініламонієвих солей з метою уточнення механізму протікання цих реакцій.

**Основний розділ.** У роботі була досліджена кінетика реакцій *цис*-5-нітро-2-фурилвінілтриметиламоній броміду (I) з піперидином в ряді полярних органічних розчинників та у воді при 25 °С.



Контрольними дослідженнями було встановлено, що сполука I, кількісно і необоротно реагує з піперидином з утворенням продукту заміщення атома хлору аміногрупою. Швидкість реакції було визначено спектрофотометричним методом за накопиченням *цис*-2-( $\beta$ -піперидилвініл)-5-нітрофурану (II).

Константи швидкості другого порядку (першого по кожному з реагентів) для всіх досліджених реакцій приведені в таблиці.

Реакційна здатність вініламонієвих солей залежить від природи розчинника. При переході від гексаметилфосфортриаміду (ГМФТА) до ацетону швидкість взаємодії *цис*-5-нітро-2-фурилвінілтриметиламоній броміду з піперидином збільшується в 5 разів.

З врахуванням того, що, як це було показано раніше [4], в полярних середовищах в умовах проведення експерименту (концентрація солей –  $5 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) вініламонієві солі практично повністю дисоційовані на іони, наведені в таблиці константи швидкості будуть характеризувати реакційну здатність вільного сольватованого катіону солі I.

Таблиця  
Константи швидкості реакції *цис*-5-нітро-2-фурилвінілтриметиламоній броміду з піперидином в різних розчинниках при 25 °С

Розчинники	ДН <sup>а</sup>	АН <sup>а</sup>	$k \cdot 10^3$ , л моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
Бензонітрил	12,0	13,8	4,01±0,02
ДМСО	30,1	17,6	3,21±0,04
Нітрометан	4,8	19,3	3,79±0,01
ГМФТА	38,1	12,3	6,70±0,01
Вода	17,0	41,0	3,11±0,08
Етанол	6,5	26,6	2,84±0,01
2-Пропанол	20,0	22,3	1,44±0,05
Ацетон	17,0	14,0	1,19±0,06
Метанол	12,0	31,2	4,27±0,01
Дихлорметан	1,2	12,6	2,80±0,01
Диметилацетамід	27,4	15,0	3,08±0,03
Нітробензол	3,7	13,8	1,90±0,05
Тетрагідрофуран	20,6	7,8	1,59±0,01

<sup>а</sup> Значення донорних (ДН) і акцепторних (АН) чисел приведені за даними роботи [5] (шкала ДЧ<sub>В</sub> і АЧ<sub>Е</sub>)

Кількісна оцінка впливу природи розчинника на швидкість процесу амінолізу *цис*-5-нітро-2-фурилвінілтриметиламоній броміду була здійснена за допомогою донорно-акцепторного підходу [5], оскільки в дослідженому наборі розчинників в широких межах змінювались акцепторні та донорні властивості, і в меншій мірі розчинники відрізнялись величинами діелектричної проникності ( $\epsilon$ ).

У відповідності з вказаним підходом залежність швидкості реакції від природи розчинника можна виразити рівнянням [5]:

$$\lg k = \lg k_0 + d(DN) + a(AN), \quad (2)$$

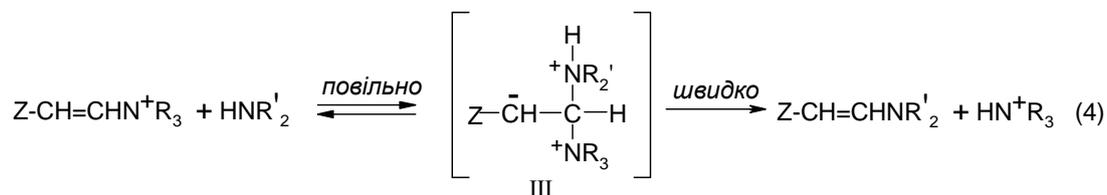
де  $DN$  – донорне число,  $AN$  – акцепторне число розчинника,  $d$  і  $a$  – коефіцієнти чутливості швидкості досліджуваної реакції до донорних і акцепторних властивостей розчинника

Обробка даних таблиці за рівнянням (2) дає вираз (3):

$$\lg k = - (2,50 \pm 0,11) + (0,046 \pm 0,005) (DN) - (0,013 \pm 0,003) (AN), \quad (3)$$

$$S = 0,13, R = 0,973, N = 13$$

Позитивний знак коефіцієнта  $d$  та негативний – коефіцієнта  $a$  в рівнянні (3) вказує на те, що швидкість реакції амінолізу солі I прискорюється при збільшенні донорного і уповільнюється при збільшенні акцепторного числа розчинника. Спостережуваний результат знаходиться в добрій відповідності із стадійним механізмом реакцій амінолізу вініламонієвих солей [7]. У відповідності з вказаним механізмом в проміжному продукті III (і ведучому до нього перехідному стані) збільшується кислотність зв'язаного з азотом аміногрупи атому водню, що збільшує його здатність до сольватації донорними розчинниками в порівнянні з вихідним субстратом (катионом вініламонієвої солі).



В результаті – із зростанням донорних властивостей розчинника за рахунок більшої стабілізації перехідного стану в порівнянні з вихідним, швидкість проходження досліджуваного процесу повинна збільшуватися. З другого боку, вплив акцепторних властивостей середовища повинен мати протилежну направленість, тобто уповільнювати реакцію за рахунок електрофільної сольватації аміна в вихідному стані, яка знижує нуклеофільність останнього.

Слід звернути увагу на те, що кореляція (2) добре виконується не тільки для апротонних розчинників, але й для протонних (вода, спирти), тоді як в роботі [5] був зроблений висновок, що при аналізі лінійної регресії (2) не можна змішувати апротонні і протонні розчинники (останні в розглянутих авторах [5] прикладах суттєво відхилялись від такого типу кореляцій). На наш погляд, спостережуване явище зумовлене тим, що в досліджуваній реакції відхідна група ( $NR_3$ ) є незарядженою, і відмінності в її сольватації в протонних і апротонних середовищах не такі суттєві, як у випадку реакцій, розглянутих в роботі [5], де відхідними групами були аніони, по відношенню до яких сольватуєчі властивості апротонних і протонних розчинників різко відрізняються [8].

**Експериментальна частина.** Швидкість досліджуваних реакцій визначали спектрофотометричним методом, використовуючи розходження в спектрах поглинання вихідної речовини і продуктів реакції за накопиченням *цис*-2-( $\beta$ -піперидилвініл)-5-нітрофурану. Вимірювання проводили в термостатованих кварцових кюветах товщиною 10 мм на спектрофотометрі СФ-26 при температурі  $25,0 \pm 0,1$  °C в інтервалах довжини хвиль 480 – 520 нм. Кінетичні вимірювання проводили в умовах значного надлишку нуклеофілу (умови псевдопершого порядку). Концентрація солей варіювалася в інтервалі  $5 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л, концентрація аміну –  $1 \cdot 10^{-3}$  –  $5 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Спостережувану константу швидкості знаходили за формулою:

$$k_c = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D_0 - D_\infty}{D_\tau - D_\infty}, \quad (5)$$

де  $D_0$ ,  $D_\infty$ ,  $D_\tau$  – відповідні оптичні щільності розчину в початковий, кінцевий та поточний момент часу,  $\tau$  – час, що пройшов з початку реакції.

Використані в роботі розчинники і піперидин очищали звичайними способами безпосередньо перед проведенням кінетичних вимірювань [9]. Продукт амінолізу II був виділений в умовах близьких до кінетичних. Його характеристики відповідають описаним в літературі [10].

**Висновки.** На підставі використання донорно-акцепторного підходу була здійснена оцінка впливу природи розчинника на швидкість процесу амінолізу *цис*-5-нітро-2-фурилвінілтриметиламоній броміду.

Показано, що швидкість реакції прискорюється при збільшенні донорного і уповільнюється при збільшенні акцепторного числа розчинника, що знаходиться у відповідності із стадійним механізмом амінолізу вініламонієвих солей. Вказана закономірність проявляється як для протонних, так і апротонних розчинників.

#### РЕЗЮМЕ

Исследована реакция аминолита *cis*-5-нитро-2-фурилвинилтриметиламмоний бромида в ряде полярных растворителей и в воде. На основании применения донорно-акцепторного подхода осуществлена количественная оценка влияния природы растворителя на скорость процесса аминолита. Показано, что результаты находятся в хорошем соответствии со стадийным механизмом реакций аминолита виниламониевых солей.

*Ключевые слова:* нуклеофильное винильное замещение, виниламониевые соли, влияние растворителей, аминолит.

#### SUMMARY

The aminolysis of *cis*-5-nitro-2-furylvinyltrimethylammonium bromide in some polar solvents and water have been studied. Quantitative evaluation of effects of the nature of the solvent on the rate aminolysis has been made based on the donor-acceptor approach. It was shown that the results are in good accordance with stage mechanism aminolysis vinylammonium salts.

*Keywords:* nucleophilic vinylic substitution, vinylammonium salts, effect of solvents, aminolysis.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. The influence of solvents on the reaction of 5-nitro-2-furylvinyltrimethyl ammonium bromide with piperidine / V. V. Kravchenko, A. F. Popov, L. I. Kostenko et al // Nucleic Acids Research, Symposium Series. – 1984. – No 14. – P. 17-18.
2. Vegh D. 5-Nitro-2-thienylvinylolation. Nucleophilic substitution on 2-(2-bromovinyl)-5-nitrothiophene, new one-step method for preparation of new biologically active ethylenic derivatives of 5-nitro-2-thiophene / D. Vegh, J. Kovač, M. Dandarova // Tetrahedron Lett. – 1980. – Vol. 21. – P. 969-970.
3. A Straightforward Modular Approach to NLO-Active  $\beta$ -Amino Vinyl Nitrothiophenes // T. J. J. Müller, J. P. Robert, E. Schmäzlin et al. // Org. Lett. – 2000. – Vol. 16, No 2. – S. 2419-2421.
4. Влияние структуры субстрата и нуклеофила на скорость реакций арилсульфовинил-триалкиламмониевых солей / А. Ф. Попов, В. В. Кравченко, Л. И. Костенко и др. // Журн. орган. химии. – 1986. – Т. 22, № 16. – С. 2135-2138.
5. Шмид Р. Неформальная кинетика / Р. Шмид, В. Н. Сапунов – М.: Мир, 1985. – С. 158.
6. Gutmann V. The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction / V. Gutmann. – New York: Plenum Press, 1978. – 279 p.
7. Нуклеофильный катализ в реакциях  $S_NVin$ -замещения с участием четвертичных триалкиламмониевых солей / А. Ф. Луцюк, А. Ф. Попов, В. В. Кравченко, А. А. Котенко // Докл. НАН Украины. – 2005. – № 11. – С. 140-44.
8. Днепровский А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова – Л.: Химия, 1983. – 237 с.
9. Свойства органических соединений: Справочник / Под ред. А. А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
10. Механизм взаимодействия 2-( $\beta$ -бромвинил)-5-нитрофурана с пиперидином в метаноле / А. Ф. Попов, Л. И. Костенко, В. В. Кравченко, Д. Вегх // Журн. орган. химии. – 1979. – Т. 15, № 2. – С. 367-371.

*Надійшло до редакції 28.09.2012 р.*

УДК 541.64:678.045.3

## ІНГІБУЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ПОХІДНИХ ФЕНІЛГІДРАЗОНУ В ІНІЦІЙОВАНІЙ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІНЛОВИХ МОНОМЕРІВ

В.І. Мельниченко, О.П. Бовкуненко, О.І. Хижан, С.М. Батіг

Досліджено вплив фенілгідрозонів коричневого, саліцилового, індольного, анісового, *para*-хлорбензольного альдегідів, фенілгідрозонів 3,5-дитретбутил-4-гідроксибензальдегіду, 2,4-дигідроксибензальдегіду та дифенілгідрозону 2,6-діацетилпіридину на термічну та ініційовану бензоїлпероксидом полімеризацію стиролу та метилметакрилату в масі. Встановлено, що вони виявили властивості слабких інгібіторів і придатні для контролю молекулярної маси, ММР полімеру та швидкості процесу полімеризації на глибоких стадіях. Визначені кінетичні параметри реакції передачі полімерного ланцюга для всіх досліджених фенілгідрозонів.

*Ключові слова:* похідні фенілгідрозону, полімеризація, інгібітори, передача ланцюга, кінетичні параметри

**Вступ.** Для регулювання швидкості росту полімерного ланцюга і його довжини в умовах радикального ініціювання запропоновано широкий спектр речовин, у тому числі гідрокси-, азот- та сіркувмісні сполуки. Більшість цих речовин виявляють властивості слабких інгібіторів, які здатні не тільки визначати молекулярну масу (ММ) та молекулярно-масовий розподіл полімеру, але й впливати на швидкість перебігу процесу та властивості полімеру. До перспективного класу речовин, що потенційно придатні для використання в якості регуляторів довжини полімерного ланцюга і швидкості полімеризації, належать малотоксичні похідні фенілгідрозону (ФГ), багато з яких є лікарськими препаратами. Інгібуючі властивості ФГ раніше були виявлені у процесах окиснення органічних речовин та олій [1, 2].

Метою даної роботи було вивчення впливу фенілгідрозонів коричневого (ФК), саліцилового (ФС), індольного (ФІ), анісового (ФА), *para*-хлорбензольного (ФХ) альдегідів, ФГ 3,5-дитретбутил-4-гідроксибенз-альдегіду (ФД), 2,4-дигідрокси-бензальдегіду (ФБ) та дифенілгідрозону 2,6-діацетилпіридину (ФП) на термічну та ініційовану полімеризацію стиролу (СТ) та метилметакрилату (ММА) в масі.

**Експериментальна частина.** СТ та ММА очищували шляхом перегонки у вакуумі в атмосфері інертного газу [3]. Полімеризація відбувалась в ампулах або дилатометрах в атмосфері інертного газу. Термоініційовану полімеризацію мономерів здійснювали в температурному інтервалі 383 – 403 К, а у присутності бензоїлпероксиду — 333 – 358 К. Концентрацію похідних ФГ варіювали в межах  $1,5 \cdot 10^{-3}$  -  $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Похідні ФГ синтезували конденсацією арилгідрозонів з карбонільними сполуками у спиртовому розчині у присутності оцтової кислоти в каталітичних кількостях [1]. Ідентифікацію та ступінь чистоти одержаних сполук здійснювали шляхом визначення температури топлення, методами хроматографії у тонкому шарі, УФ ( $\lambda = 345$  нм, хлороформ), ІЧ ( $\nu_{\text{NH}} = 3250 - 3300$   $\text{cm}^{-1}$ , KBr) та ПМР (ДМСО- $d_6$ ;  $\delta_{\text{NH}} = 9,69$  м.д.;  $\delta_{\text{CH}} = 7,91$  м.д.) спектроскопії. Вміст основної речовини в ФГ був не менший, ніж 99%. ММ полімеру визначали вискозиметричним методом [3].

**Аналіз результатів експерименту.** На рис. 1, а представлена кінетика ініційованої полімеризації ММА у присутності різних концентрацій ФХ при 343 К. Аналогічні залежності отримані для всіх похідних ФГ при варіюванні температури та способу ініціювання (термічне або з використанням БП). З підвищенням концентрації ФГ спостерігається відповідне зниження швидкості полімеризації СТ і ММА. На рис. б показана кінетика ініційованої полімеризації ММА у присутності ФГ різної будови при 343 К. Як видно з рис. а та б, наявність ФГ призводить до появи періоду індукції та до зменшення швидкості полімеризації після його завершення. Для похідних ФГ характерні невеликі періоди індукції і відсутність чіткої залежності їх тривалості від концентрації, а для ФК у стиролі період індукції відсутній зовсім. При ініціюванні БП для більшості досліджених ФГ характерна наявність критичної концентрації інгібітору, коли період індукції не фіксується, і при даній концентрації пероксиду ( $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) вона становить приблизно  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Аналіз експериментальних кінетичних залежностей показав, що взаємодія первинних радикалів пероксиду з молекулами ФГ не підкоряється закону стехіометричності, що характерно для "слабких" інгібіторів [5]. Після завершення періоду індукції в полімеризаційній системі присутні радикали ФГ, що утворилися при їх взаємодії з первинними радикалами. У порівнянні з первинними та макрорадикалами їх реакційна здатність помітно нижча, вони повільніше реагують з молекулами мономерів, що гальмує зародження нового полімерного ланцюга. Стабільність радикалів ФГ визначає міру зниження швидкості полімеризації після завершення періоду індукції: чим вона вища, тим повільніше протікає процес. Обрив полімерного радикалу на ФГ також зменшує ступінь полімеризації, а, отже, і молекулярну масу (ММ) полімеру. Речовини з подібним впливом на процес радикальної полімеризації – "слабкі" інгібітори – широко застосовують для регулювання швидкості на середніх та глибоких стадіях полімеризації, що змен-

шує прояв гелі-ефекту [4, 5]. Внаслідок цих процесів полімерні ланцюги містять фрагменти ФГ як кінцеві ланки. Наявність фрагментів інгібітору, рівномірно розподіленого в полімерній матриці, може сприяти підвищенню стійкості полімеру до окиснювальної деструкції, бо, як відомо [4], вона часто починається з кінцевої ланки.

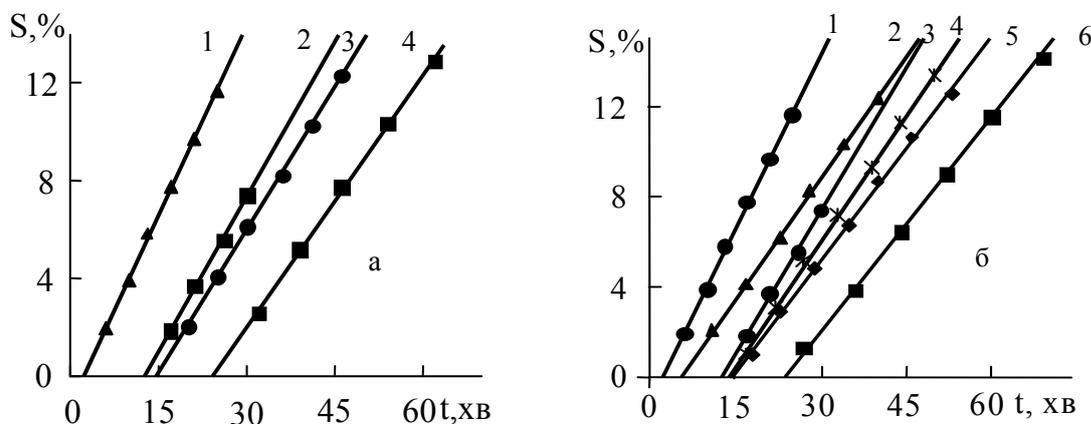


Рис. 1. Кінетика ініційованої полімеризації ММА у присутності ФГ при 343 К і концентрації ПБ  $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л. а – Концентрація ФХ, моль/л  $\cdot 10^3$ : 1—0; 2—1,50; 3—2,55; 4—3,00. б – Концентрація ФГ  $1,50 \cdot 10^{-3}$  моль/л. 1 - ФХ; 2 - ФП; 3 - ФА; 4 - ФД; 5 - ФК; 6 - ФС.

На початкових стадіях процесу (до 10% конверсії мономеру) швидкість полімеризації постійна. Використовуючи схему полімеризації у присутності інгібітору, після ряду перетворень отримуємо наступний вираз [2]:

$$W_{in} = \frac{2 k_z [InH]}{k_p [M]} W_{inz} + \frac{k_t W_{inz}^2}{k_p^2 [M]^2}$$

де  $W_{in}$  – швидкість ініціювання;  $k_z$  – константа швидкості інгібування;  $k_p$  – константа швидкості росту ланцюга;  $k_t$  – константа швидкості обриву ланцюга;  $[InH]$  – концентрація інгібітору;  $[M]$  – концентрація мономеру;  $W_{inz}$  – швидкість полімеризації у присутності інгібітору. Швидкість реакції ініціювання була розрахована за рівнянням:

$$W_{in} = 2k_d f[I]$$

де:  $k_d$  – константа швидкості розпаду ініціатора, для ПБ  $k_d = 1,05 \cdot 10^{14} \exp(-29600 / RT)$ ;  $f$  – ефективність ініціювання ( $f = 0,8$  для даних умов полімеризації).

Константи швидкості росту ( $k_p$ ) і обриву полімерного ланцюга ( $k_t$ ) при полімеризації стиролу і метилметакрилату були розраховані на основі літературних даних [6,7]. Використовуючи визначені константи швидкостей росту і обриву ланцюга, а також експериментально визначені величини швидкостей полімеризації у присутності інгібіторів розраховали константи швидкості інгібування ( $C_z = k_z/k_p$ ) при трьох температурах для всіх досліджених систем. В таблиці 1 для прикладу наведені дані, отримані для ФГ коричневого альдегіду. Константа швидкості інгібування ( $k_z$ ) входить у рівняння, яке описує швидкість витривання інгібітору:

$$-\frac{d[InH]}{dt} = k_z [R_n^*][InH]$$

Фактично після завершення індукційного періоду це є реакція взаємодії молекули інгібітору з полімерним радикалом, яка веде до обриву матеріального ланцюга. При полімеризації СТ та ММА в системі накопичується деяка кількість відносно стабільних радикалів ФГ, а також продуктів їх перетворення. Надалі вони можуть взаємодіяти з різними частинками: мономером, утворюючи алкільний радикал, полімерним радикалом, первинним радикалом, молекулою пероксиду а також між собою з утворенням не-радикальних продуктів. Всі реакції, крім першої, ведуть до уповільнення швидкості полімеризації, оскільки зменшують концентрацію вільних радикалів в системі. Оцінити швидкість кожної з цих реакцій достатньо складно, оскільки невідомі не тільки концентрації реагентів, але й відповідні константи швидкостей. На початкових стадіях процесу концентрація мономеру на три порядки перевищує концентрацію пероксиду і на 7 – 9 порядків сумарну концентрацію радикалів у реакційній суміші. Тобто ймовірність взаємодії радикалу ФГ з мономером достатньо велика у порівнянні з іншими реакціями, і тоді першою ланкою полімерної молекули буде фрагмент ФГ. Таким чином, оцінити вплив ФГ можна як вимірюючи швидкість полімеризації, так і визначаючи ММ полімеру.

Таблиця 1

Кінетичні параметри реакції полімеризації ММА у присутності ФГ коричневого альдегіду

№	$[InH]10^3$ , моль/л	$\tau_{ind} 10^{-2}$ , с	$W_{инг} 10^4$ , моль/л с	$C_z$	$k_z 10^{-2}$ , л/моль с	$1/\bar{P}_n$ $10^{-3}$	$M_n$ $10^3$
T = 333 K							
1	0	0	2.35	0,58	3.0 ± 0,1	2,80	36
2	1.50	13,2	2.34			2,88	35
3	3.00	18	2.29			2,92	34
4	4.50	19.8	2.17			2,88	35
T = 343 K							
1	0	0	4.83	1,02	6.6 ± 0,2	4,12	24
2	1.50	7.5	4.73			4,21	24
3	2.55	6.9	4.54			4,14	24
4	3.00	9	3.84			3,62	28
T = 353 K							
1	0	0	11.6	1,86	15.0 ± 0,4	7,20	14
2	1.50	3.6	10.0			6,53	15
3	2.55	3	9.94			6,65	15
4	3.00	4.5	9.52			6,55	15

В табл. 1 також представлені розраховані величини середньо-чисельної ММ поліметилметакрилату, який утворюється на початкових стадіях процесу. Розрахунок здійснювали за рівнянням Майо [6, 7], враховуючи експериментально визначену швидкість інгібованої полімеризації та визначені константи швидкості реакції передачі полімерного ланцюга на інгібітор та його фрагменти. Аналіз отриманих даних показує, що ФГ коричневого альдегіду майже не змінює ММ полімеру. Причина такого ефекту – двояка дія ФГ: по-перше він досить суттєво зменшує швидкість процесу полімеризації, що призводить до відповідного зростання ММ; по-друге як речовина, яка бере участь у реакції передачі полімерного ланцюга, він сприяє зниженню ММ. Ці два ефекти мають протилежний напрямок і нівелюють один одного. В результаті зменшення швидкості процесу при зростанні концентрації інгібітору не призводить до зміни ММ полімеру, що утворюється на початкових стадіях синтезу.

На основі експериментальних даних для всіх інтервалів температур та ФГ розраховували ефективні енергії активації взаємодії полімерних радикалів з молекулами ФГ, які наведені в таблиці 2. Достатньо висока енергія активації для процесу передачі ланцюга свідчить про те, що алкільний радикал переважно приєднує мономер, оскільки його концентрація набагато більша, а енергія активації реакції росту нижча (складає близько 30 кДж/моль). Як видно з даних табл. 2, величина енергії активації визначається природою ФГ та мономеру, і майже не залежить від способу ініціювання (термічне чи за допомогою БП). Для порівняння в таблиці 2 представлені також константи швидкості реакції передачі ланцюга на деякі з ФГ, які визначені шляхом вимірювання ММ, а розрахунок здійснено за допомогою рівняння Майо (позначені \*). Зауважимо, що величини  $k_{fs}$ , визначені за допомогою рівняння Майо в 1,5 рази нижчі, а енергії активації дещо вищі, ніж розраховані за кінетичними даними. Причиною цього може бути неврахована реакція взаємодії радикалів ФГ між собою з утворенням молекулярних продуктів, що обумовлює додаткове зниження швидкості процесу. Різниця між визначеними величинами енергії активації несуттєва і не перевищує 5 – 8 кДж/моль. Порівняння отриманих величин  $k_z$  з літературними даними [5] для бензохінону (класичного інгібітору радикальної полімеризації вінільних мономерів) показало, що у випадку ФГ вони майже на два порядки менші, тобто вони більш слабкі інгібітори.

Активність ФГ як інгібітора визначається рухливістю атому водню (або іншого атому), який відокремлюється алкільним радикалом від молекули інгібітору і стабільністю радикалу, що утворився. Як зазначено в роботах [1,8], реакційним центром, що відповідає за обрив ланцюгів окиснення етилбензолу, є NH-група гідразонового фрагменту молекули. Радикал, що утворюється, стабілізується внаслідок делокалізації неспареного електрону по системі супряжених зв'язків бензольного кільця та азометинового зв'язку. Цей радикал може знаходитись в таутомерній рівновазі з відповідним C-азорадикалом. Якщо інгібуючі властивості ФГ залежать тільки від стабільності гідразонільного радикалу, то активність всіх досліджених ФГ в радикальній полімеризації СТ та ММА повинна залишатися сталою. Натомість, як видно з вище наведених даних, вони виявили низьку інгібуючу активність, але впливали як на швидкість полімеризації, так і на молекулярну масу полімеру. Серед досліджених ФГ ефективними регуляторами довжини ланцюга в середовищі стиролу є ФП, ФІ і ФД, а в середовищі ММА – ФС. Молекули ФД і ФС містять OH-групу, від яких достатньо легко відривається атом водню, а ФП та ФІ містять третинний атом азоту безпосередньо в ароматичному кільці. Радикали, що утворюються, здатні приєднувати мономер, і, таким чином, продовжити кінетичний ланцюг.

Константи передачі ланцюга та енергія активації при полімеризації СТ та ММА у присутності ФГ різноманітної будови

ФГ	Мономер	T, К	$k_{fs}$	E, кДж/моль	Температурний інтервал, К
ФК	ММА	343	655	$-79 \pm 2$	333 - 353
		393	610	$-49 \pm 1$	383 - 403*
	СТ	393	990	$-44 \pm 1$	383 - 403
		348	1430	$-63 \pm 3$	338 - 358
ФС	ММА	343	890	$-33 \pm 1$	333 - 353
		393	520	$-74 \pm 2$	383 - 403*
	СТ	393	750	$-69 \pm 4$	383 - 403
		348	1500	$-77 \pm 1$	338 - 358
ФД	ММА	343	920	$-54 \pm 1$	333 - 353
		393	790	$-46 \pm 2$	383 - 403*
	СТ	393	1100	$-38 \pm 2$	383 - 403
		348	1700	$-41 \pm 3$	338 - 358
ФБ	СТ	393	520	$-70 \pm 2,5$	383 - 403*
ФП	СТ	393	790	$-46 \pm 2$	383 - 403*
ФІ	СТ	348	1800	$-44 \pm 3$	338 - 358
ФХ	ММА	343	700	$-62 \pm 1$	333 - 353
ФА	ММА	343	630	$-63 \pm 1$	333 - 353

**Висновки.** Досліджено вплив фенілгідразонів коричневого, саліцилового, індольного, анісового, *para*-хлорбензолного альдегідів, фенілгідразонів 3,5-дитретбутил-4-гідроксибензальдегіду, 2,4-дигідроксибензальдегіду та дифенілгідразону 2,6-діацетилпіридину на термічну та ініційовану бензоїлпероксидом полімеризацію стиролу та метилметакрилату в масі.

Визначені константи швидкості передачі полімерного ланцюга на молекули похідних фенілгідразону, а також величина ефективної енергії активації цього процесу і показано, що вона залежить від природи інгібітора та мономера, і не залежить від способу визначення та ініціювання.

Встановлено, що похідні фенілгідразону виявили властивості слабких інгібіторів і придатні для контролю молекулярної маси, ММР полімеру та швидкості процесу полімеризації як стиролу, так і метилметакрилату на початкових та глибоких стадіях. Визначені кінетичні параметри реакції передачі полімерного ланцюга дають змогу прогнозувати перебіг реакції полімеризації та молекулярно-масові характеристики полімеру для всіх досліджених похідних фенілгідразону.

## РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние фенилгидразонов коричневого, салицилового, индольного, анисового, *para*-хлорбензолного альдегидов, фенилгидразонов 3,5-дитретбутил-4-гидроксибензальдегида, 2,4-дигидроксибензальдегида и дифенилгидразона 2,6-диацетилпиридина на термическую и инициированную бензоилпероксидом полимеризацию стирола и метилметакрилата в массе. Установлено, что они обладают свойствами слабых ингибиторов и пригодны для контроля молекулярной массы, ММР полимера и скорости процесса полимеризации на глубоких стадиях. Определены кинетические параметры реакции передачи полимерной цепи для всех исследованных фенилгидразонов.

*Ключевые слова:* производные фенилгидразона, полимеризация, ингибиторы, передача цепи, кинетические параметры.

## SUMMARY

The influence of cinnamic, salicylic, indole, anise, *p*-chlorbenzene aldehydes phenylhydrazones, of 3,5-ditertbutyl-4-hydroxybenzaldehyde, 2,4-dihydroxybenzaldehyde phenylhydrazones and of 2,6-diacetylpyridine diphenylhydrazone on the thermal and initiated by benzoyl peroxide polymerization of styrene and of methyl methacrylate in bulk is studied. It is established that they possess the properties of weak inhibitors, and are suitable for the control of molecular weight, MWD of the polymer and the rate of polymerization in the deep stages. The kinetic parameters of the polymer chain transfer reactions for all investigated phenylhydrazones are determined.

*Keywords:* derivatives of phenylhydrazones, polymerization, inhibitor, transmission of chain, kinetic parameters.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Николаевский А. Н. Ингибирующее действие фенилгидразонов в реакции окисления этилбензола / А. Н. Николаевский, Е. И. Плещушкина, Т. А. Филиппенко // Нефтехимия. – 2000. – Т. 40, № 2. – С. 145-148.
2. Хижан Е. И. Реакционная способность арилгидразонов в реакциях с молекулярным кислородом / Е. И. Хижан, Т. А. Филиппенко, А. Н. Николаевский // ЖПХ. – 2004. – Вып. 3. – С. 430-433.
3. Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных веществ // Под ред. В. П. Шибаева. – М.: МГУ. Химический факультет, 2002. – 40 с.

4. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации / Х. С. Багдасарьян. – М.: Наука, 1966. – 300 с.
5. Гладышев Г. П. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения / Г. П. Гладышев, В. А. Попов. – М.: Наука, 1974. – 244 с.
6. Hui W. Thermal polymerization of styrene at high temperatures and conversions / W. Hui, A. E. Hamielec // J. Appl. Polym. Sci. – 1972. – Vol. 16, No 3. – P. 749-769.
7. Справочник по химии полимеров // Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский // К.: Наукова думка, 1971. – 536 с.
8. Победимский Д. Г. О механизме реакций перекисей с ароматическими аминами / Д. Г. Победимский, А. Л. Бучаченко, Н. Б. Нейман // ЖФХ. – 1975. – Т. 42, № 6. – С. 1436-1440.

*Надійшло до редакції 08.05.2012 р.*

УДК 543:669

## ГАЗОУТВОРЮЮЧІ ДОМШКИ В ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМАХ ТИТАНУ

Л.О. Омелянчик, Н.П. Синяєва, О.В. Луганська  
Запорізький національний університет, м. Запоріжжя

Розроблено диференційний метод визначення поверхневого та об'ємного кисню і водню в дисперсних частках порошку титану. Проведена оцінка вмісту кожної складової до загальної кількості кисню й водню. Визначена форма знаходження кисню і водню на поверхні порошку титану і його речовин. Встановлено, що кисень на поверхні знаходиться в формі  $H_2O$  та  $-OH$  груп. Доведена правильність визначення об'ємної концентрації кисню.

*Ключові слова:* порошок титану, питома поверхня, поверхневий та об'ємний кисень, інфрачервона спектроскопія.

**Вступ.** Порошки титану використовують у сучасній техніці, зокрема для високоекономічного виробництва металокерамічних виробів, гетерів, твердого палива. Однією з технологій одержання порошків є електролітичне рафінування відходів титану у розплаві хлоридних солей. Катодний осад металу після гідрометалургійної обробки хлоридною кислотою, водою, сушать в вакуумних сушिलाх [1, 2]. Одержані за такою технологією порошки електролітичного титану мають велику кількість ділянок з дефектами структури зі значною величиною вільної енергії. Такі центри можуть бути центрами адсорбції молекул води та водню, який виділяється при гідрометалургійній обробці [3, 4]. Вплив кисню та водню на властивості порошків різноманітний в залежності від вмісту на поверхні та об'ємі часток, а також форми їх знаходження [5]. Тому розробка диференційного методу визначення кисню та водню задача актуальна.

Сучасні методи аналізу дозволяють визначити загальний вміст кисню та водню. В той же час при визначенні дуже малого вмісту газів в монолітному металі, коли їх кількість в об'ємі та на поверхні приблизно однакові використовують спосіб, який дозволяє оцінити долю кожної величини в загальному вмісті [6]. При цьому визначають загальний кисень і водень в зразках металу, які мають різне відношення площини поверхні до об'єму і вираховують коефіцієнти рівняння лінії регресії  $y = a + bx$ , визначених газів по питомій поверхні зразків. Вільний член рівняння ( $a$ ) відповідає об'ємному, а кутовий ( $bx$ ) коефіцієнт – поверхневому вмісту газів.

В даній роботі запропоновано методику диференційної оцінки вмісту кисню та водню на поверхні порошків електролітичного титану, яка має той же принцип.

**Матеріали та методи дослідження.** Для проведення дослідів порошки розсіювали на вузькі фракції за допомогою механічних сит. Від кожної фракції відбирали проби для визначення загального кисню та водню. Визначення кисню проведено методом відновного плавлення в графітовому тиглі при температурі  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  в струмі інертного газу аргону. Вимірювання проводили на приладах фірми LECO RO-16, водень визначали методом гарячої екстракції при температурі  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  на приладі RH-1.

Питому поверхню кожної фракції визначали методом теплової десорбції азоту з хроматографічним визначенням результатів [7]. Форму знаходження кисню та водню на поверхні порошку  $Ti$  досліджували методом інфрачервоної спектроскопії [8].

**Результати та їх обговорення.** Результати визначення вмісту водню, кисню та питомої поверхні приведені в табл. 1, 2.

Таблиця 1  
Залежність вмісту водню і величини питомої поверхні від крупності частинок порошку ( $n=10$ ,  $P=0,95$ )

Фракція, мкм	Питома оверхня, $см^2/г$	Вміст водню, %мас
-630+400	$185 \pm 6$	0,030
-400+250	$289 \pm 3$	0,037
-250+180	$388 \pm 2$	0,038
-180+140	$458 \pm 7$	0,039
-140+100	$589 \pm 3$	0,044
-100+40	$718 \pm 4$	0,054

Довірчий інтервал середнього значення розраховано за  $t$  критерієм. Як видно з табл. 1 та 2 питома поверхня прийнята в подальшому як незалежна перемінна в рівнянні регресії визначена більш точно, ніж вміст газів.

Метод [6] можливо використати тільки в тому разі, якщо вміст газів в об'ємі можна допустити незалежними від крупності часток порошку. Справедливість допущення сталості об'ємного вмісту кисню та водню підтверджена експериментально (табл. 3).

Таблиця 2  
Залежність кисню і величини питомої поверхні від крупності частинок порошку (n=10, P=0,95)

Аналізований матеріал	Фракція порошку, мкм	Питома поверхня, см <sup>2</sup> /г	Валовий вміст кисню в пробі, % мас.
Титан електролітичний, партія 1	1000+630	139 ± 1	0,018 ± 0,020
	-630+400	260 ± 3	0,027 ± 0,020
	-250+180	449 ± 7	0,062 ± 0,060
	-180+140	557 ± 6	0,118 ± 0,004
	-140+100	617 ± 26	0,133 ± 0,010
-100+40	1282 ± 32	0,158 ± 0,007	
Титан електролітичний, партія 2	1000+630	140 ± 2	0,029 ± 0,005
	-630+400	209 ± 10	0,038 ± 0,002
	-400+250	310 ± 12	0,068 ± 0,014
	-250+180	391 ± 4	0,064 ± 0,006
	-180+140	501 ± 7	0,079 ± 0,014
	-140+100	598 ± 16	0,111 ± 0,013
-100+40	1090 ± 8	0,158 ± 0,009	

Таблиця 3

Мікротвердість в зрізі часток порошку електролітичного титану (n=10)

Фракція, мкм	Вміст, % мас									Мікротвердість
	O	N	H	Fe	C	Mo	C	Si	Al	
-630+400	0,038	0,030	0,030	0,076	0,011	0,058	0,005	0,010	0,038	110 ± 5
-140+100	0,100	0,030	0,044	0,062	0,020	0,077	0,005	0,010	0,038	112 ± 3
-100+40	0,158	0,040	0,054	0,062	0,020	0,077	0,005	0,010	0,038	112 ± 2

Для цього від порошку партії 1 було взято три вузьких фракції порошку різної крупності, в яких вміст домішок (окрім газотворюючих) був близьким. В зрізі десяти часток порошку кожної фракції (після того, як поверхневий шар металу був знятий шліфуванням) визначили мікротвердість на приладі ПМТ-3. Як видно з табл. 3 загальний вміст кисню та водню різний, мікротвердість матеріалу в розрізі часток не залежить від їх крупності. Сталість об'ємного вмісту підтверджено також наближеністю лінії регресії до прямої лінії  $y = a + bx$  (рис. 1, 2).

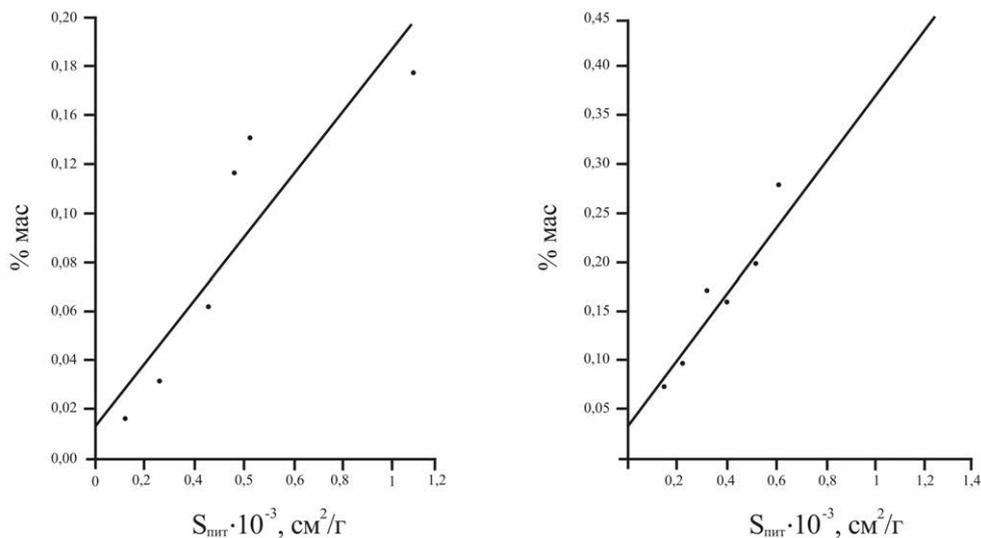


Рис. 1. Залежність вмісту кисню у порошку електролітичного титану від питомої поверхні  $S_{\text{пит}}$ , см<sup>2</sup>/г (до та після помелу)

Розрахований вміст кисню в об'ємі та на поверхні часток порошку титану (див. табл. 1) представлені в табл. 4. Об'ємний вміст водню склав 0,024 % мас, а на поверхні часток 0,33 мкг/см<sup>2</sup>. Рівняння регресії загального вмісту кисню та водню в пробах по питомій поверхні порошків вираховано методом найменших квадратів. При цьому для розрахунку дисперсій коефіцієнтів рівняння використовували данні всіх паралельних вимірів. Величину об'ємної концентрації вираховували по графіку, яка дорівнювала відрізку на графіку від нульового значення до перетину прямої з віссю ординат [9].

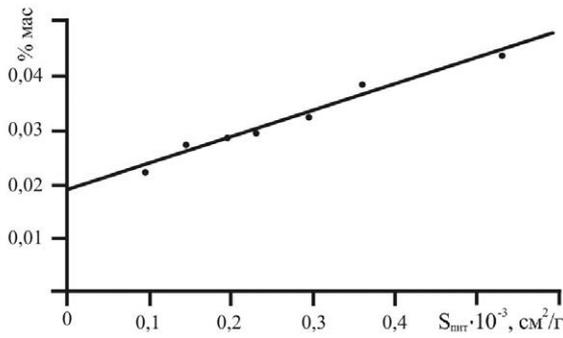


Рис. 2. Залежність вмісту водню у порошку титану від питомої поверхні  $S_{\text{пит}}$ ,  $\text{см}^2/\text{г}$

Таблиця 4  
Розраховані значення вмісту кисню в об'ємі та на поверхні частинок порошку титану

Матеріал	Об'ємний вміст, % мас	Вміст на поверхні, $\text{см}^2/\text{г}$
Титан електролітичний партія до помелу	$0,014 \pm 0,005$	$1,28 \pm 0,08$
Титан електролітичний партія після помелу	$0,014 \pm 0,006$	$1,3 \pm 0,1$
Гідрид титану після розмелу	$0,155 \pm 0,009$	$1,9 \pm 0,1$

Правильність визначення об'ємного вмісту кисню доведено наступним експериментом. Зливков стандартного зразку ВНИИСО сплаву ВТ – 1 з вмістом кисню по паспорту ( $0,17 \pm 0,02$ ) % мас, де методом відновного плавлення визначено ( $0,16 \pm 0,01$ ) % мас гідрували воднем. В зразку після гідрування до помелу визначили кисень (визначено  $0,16 \pm 0,01$ ) цим підтверджено, що при гідруванні окислення зливку не було. Зливков після гідрування було розмелено в млині, порошок розсіяний на фракції та визначили питому поверхню методом теплової десорбції азоту [7] (табл. 5).

Таблиця 5  
Залежність вмісту кисню в гідрованому стандартному зразку після помелу

Аналізуемий матеріал	Фракція мкм	Питома поверхня $\text{см}^2/\text{г}$	Загальний вміст кисню, %мас
Гідрид титану, одержаний зі зливку стандартного зразку ВНИИСО	-630+500	$370 \pm 2$	$0,216 \pm 0,013$
	-500+400	$480 \pm 2$	$0,244 \pm 0,012$
	-400+315	$520 \pm 2$	$0,260 \pm 0,015$
	-315+250	$600 \pm 2$	—
	-250+160	$640 \pm 2$	$0,278 \pm 0,015$
	-160+100	$840 \pm 2$	$0,333 \pm 0,020$
	-100+40	$1320 \pm 2$	$0,397 \pm 0,020$

Графік залежності вмісту кисню у порошку титану, одержаного з розмеленого стандартного зразку з вмістом кисню ( $0,16 \pm 0,01$ )% мас від питомої поверхні  $S_{\text{пит}}$  в стандартному зразку після гідрування та помелу представлено на рис. 3. Як видно з графіку, об'ємний вміст дорівнював  $0,155 \pm 0,009$ , як у вихідному стандартному зразку, що підтверджувало правильність визначення об'ємної концентрації.

В процесі гідрометалургійної обробки катодного осаду електролітичного титану можливе утворення захисного оксиду TiO завширшки 3,5-4 нм [4]. Поверхня кристалів має дефектну структуру, яка може служити центрами адсорбції молекул води та водню, які виділяються при вилюговуванні і сприяє можливо утворенню зв'язків типу Ti-O-H.

Дослідження форми знаходження кисню на поверхні здійснювалося методом ІЧ-спектроскопії. На порошках фракцій  $> 40$  мкм і  $< 40$  мкм з метою виявлення груп –ОН і молекул води досліджували спектри віддзеркалення і дифузного розсіяння від проб порошоків титану у області 0,8-2 мкм і спектри пропускання у області 5-25 мкм. ІЧ-спектри відображення вимірювали на установці, що складається із спектрометра ІКС-21, інтегруючої сфери і фотоопори. Зразок проби вільно насипався в герметичну кювету. ІЧ-спектри пропускання реєструвались на приладі UR-20 фірми Карл Цейс. Зразки готувалися у вигляді спресованих пігулок з 3 мг досліджуваного порошку і 200 мг порошку KBr. У ІЧ-спектрах У спектрах пропускання були смуги поглинання при довжинах хвиль біля 6 мкм ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ) і 9 мкм ( $1100 \text{ см}^{-1}$ ), смуга  $1650 \text{ см}^{-1}$  відповідає деформаційному коливанню води, а смуга  $1100 \text{ см}^{-1}$  –гідроксильних груп (рис. 4). Різниця в спектрах фракцій порошку з різною поверхневою концентрацією кисню не виявлена. Інтенсивність смуг в спектрах дифузного віддзеркалення і в спектрах пропускання незначна, що свідчить про вельми невеликий сумарний вміст  $\text{H}_2\text{O}$  і груп –ОН.

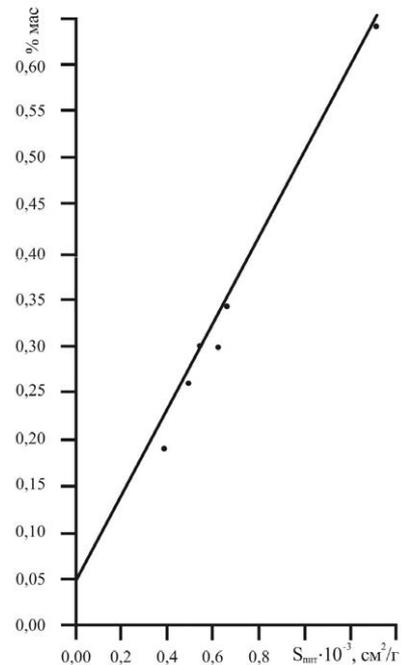


Рис. 3

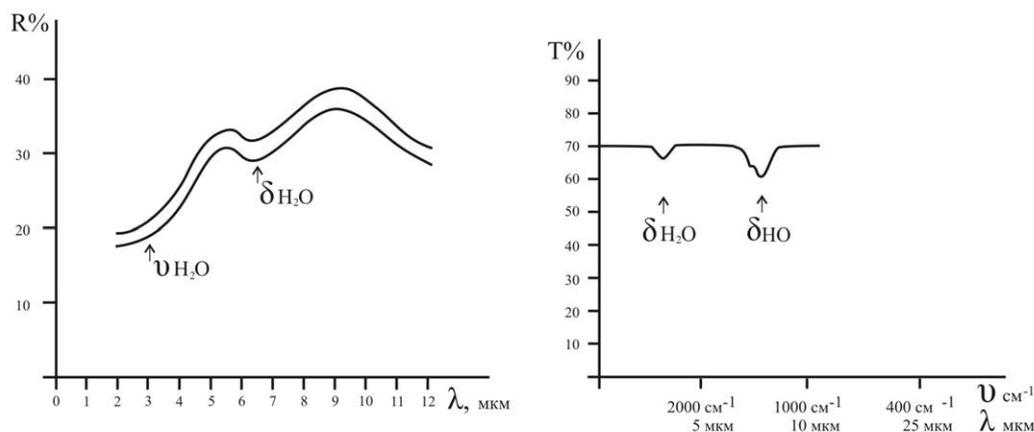


Рис. 4. ІЧ-спектри відображення та пропускання фракції > 40μкм

Таким чином, проведення досліджень дозволяє зробити деякі припущення про форму існування кисню та водню на поверхні порошків. Поверхневі атоми титану пов'язані головним чином з киснем. Крім того, може бути зв'язок типу Ti-O-H. У порах порошку можлива конденсація молекул води.

**Висновки.** Запропоновано роздільне визначення кисню та водню методом багатьох зразків. Обґрунтовано необхідність визначення кисню та водню в об'ємі та на поверхні частинок порошку.

Методом ІЧ-спектроскопії, по спектрах віддзеркалення, дифузного розсіювання встановлено присутність на поверхні кристалів титану молекул води та груп -ОН, координованих до поверхні, можливо існування зв'язку Ti-O-H. Кисень на поверхні також може бути у вигляді плівки оксиду TiO [4].

Метод може бути доцільним для використання контролю якості порошків в технологіях отримання, при виробництві металокерамічних виробів, гетерів та твердого палива.

## РЕЗЮМЕ

Разработан дифференциальный метод определения поверхностного и объемного кислорода и водорода в дисперсных частицах порошка титана. Проведена оценка содержания каждой составляющей в общем количестве кислорода и водорода, определение формы нахождения кислорода на поверхности порошка титана. Установлено, что кислород на поверхности находится в форме H<sub>2</sub>O и -ОН групп. Доказана правильность определения объемной концентрации.

*Ключевые слова:* порошок титана, удельная поверхность, поверхностный и объемный кислород, инфракрасная спектроскопия.

## SUMMARY

The differential method of determination of oxygen and hydrogen superficial and by volume is developed in the dispersible particles of powder of titan, estimation of maintenance of every constituent in the common amount of oxygen and hydrogen, determination of form of finding of oxygen on-the-spot powder of titan. It is set that oxygen on-the-spot is as H<sub>2</sub>O and -ОН groups. Well-proven rightness of determination of by volume concentration.

*Keywords:* titanium powder, specific surface, surface and bulk oxygen, infrared spectroscopy.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Олесов Ю.Г. Гидрометаллургия титана / Ю.Г. Олесов, Н.А. Плакотникова, В.А. Дрозденко. – М.: Цветметинформация, 1970. – 80 с.
2. Электролитическое рафинирование титана в расплавленных средах / Под редакцией В.Г. Гоппенко. – М.: Металлургия, 1972. – 90 с.
3. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность / С. Грег, О.Синг. – М.: Мир, 1970. – 362 с.
4. Шаповалова О.М. Поглощение газовых примесей при производстве титановых порошков / О.М. Шаповалова, Е.П. Бабенко // Вісн. Дніпропетровськ. ун-ту. Сер. «Ракетно-космічна техніка». – 2003. – № 7. – С. 25-27.
5. Шаповалова О.М. Влияние температуры нагрева на процесс насыщения газами титановых порошков / О.М. Шаповалова, Е.П. Бабенко // Вестник двигателестроения. – 2009. – № 1. – С. 134.
6. Guardipee K. W. The differential method of determination of oxygen and hydrogen / K. W. Guardipee // Analytical chemistry. – 1970. – Vol. 42, No 469. – P. 469-474.
7. Государственный стандарт Союза ССР. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности ГОСТ 23401-90 (СТ СЭВ 6746-89). Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандарта. – [Действует от 1992-01-01]. - М.: Госстандарт СССР, 1992. – 12 с.
8. Накамото К. ИК и КР спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
9. Манита А.Д. Теория вероятностей и математическая статистика / А.Д. Манита. – М.: Изд. отдел УНДО МГУ, 2001. – 120 с.

Надійшло до редакції 15.03.2012 р.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОПОЛИ- И ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ РЕЗИСТИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ РУТЕНИТОВ

Г. М. Розанцев, Л.В. Заславская, Е.Е. Белоусова, Т.И. Лобода, С.М. Вавилова, В.В. Игнатъева\*, С.В. Радио  
\*Донецкий национальный медицинский университет им. М. Горького, г. Донецк

Разработаны новые методики синтеза порошков рутенита бария, висмута, свинца путем совместного осаждения из водных растворов  $\text{RuOHCl}_3$  и  $\text{Me}(\text{NO}_3)_n$  ( $\text{Me} - \text{Ba}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$ ) купферомом и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . РФА показал, что рутенит бария имеет структуру перовскита, а висмута и свинца – пирохлора. Исследована зависимость электрофизических свойств ( $\rho_s$ , температурный коэффициент сопротивления и э.д.с. токовых шумов) резистивных пленок на основе индивидуальных рутенитов, а также модифицированных добавками (гетерополисоединения ниобия и вольфрама, паравольфраматы элементов III группы), от состава паст, типа стекол и температуры вжигания. Введение модифицирующих добавок увеличивает  $\rho_s$  с переходом ТКС в область отрицательных значений, что позволяет получать высокоомные толстопленочные резисторы с номиналами  $\rho_s = 1000-10000$  кОм/кв и  $\text{ТКС} \leq -250 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ .

*Ключевые слова:* синтез; растворы, рутениты бария, висмута, свинца, резистивные пасты, модифицирующие добавки, электрофизические свойства, композиции.

**Введение.** Одной из актуальных задач резисторостроения является освоение производства на основе соединений рутения широкой номенклатуры толстопленочных элементов с высокими эксплуатационными характеристиками, как в дискретном исполнении, так и в составе гибридных интегральных схем [1 – 3]. Оксиднрутениевые резисторы определяют высокий технический уровень этих изделий: диапазон номиналов удельного поверхностного сопротивления ( $\rho_s$ ) от  $1 \div 10$  Ом/кв до 100 МОм/кв при значениях температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от  $\pm 25 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  до  $\pm 500 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ , коэффициента напряжения порядка  $20 \cdot 10^{-6}$  В $^{-1}$  и небольшого уровня токовых шумов. В качестве токопроводящей фазы (ТПФ) резистивных паст нашли применение оксид рутения (IV), рутениты бария, висмута и свинца, которые, благодаря уникальному сочетанию потребительских свойств оказались незаменимыми при конструировании аппаратуры, в которой предъявляются повышенные требования к надежности и воспроизводимости параметров резисторов [3 – 8].

Рутенит бария  $\text{BaRuO}_3$  может быть получен при спекании карбоната или пероксида бария с металлическим рутением при  $950-1000^\circ\text{C}$  в течение 1-1,5 суток [9]. Изучение твердофазного взаимодействия в системе  $\text{BaO}-\text{RuO}_2$  показало, что прокаливание стехиометрической смеси при температурах  $600-750^\circ\text{C}$  приводит к образованию кубического перовскита ( $a = 14,615 \text{ \AA}$ ) [10]. Для аналогичной стехиометрии типа  $\text{ARuO}_3$  рутенит свинца отличается тем, что имеет дефектную структуру кубического пирохлора с параметром элементарной ячейки  $a = 10,253 \text{ \AA}$ , поэтому состав этого соединения отражается формулой  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6+\square}$  ( $\square$  – вакансия) [11]. Степень дефектности свинец рутениевого пирохлора зависит от условий синтеза. В системе  $\text{PbO}-\text{RuO}_2$  может быть получен и стехиометрический пирохлор  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  [11] и перовскит  $\text{PbRuO}_3$  [12]. Наиболее широкое применение в производстве толстопленочных резисторов (ТПР) нашли рутениты свинца и висмута со структурой пирохлора. Первый имеет удельное сопротивление  $\rho = 2,7 \cdot 10^{-4}$  Ом·см и  $\text{ТКС} = +100 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ . Для рутенита висмута  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  ( $a = 10,286 \text{ \AA}$ )  $\rho = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Ом·см, а  $\text{ТКС} = -100 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$  [13].

Недостатками твердофазного метода синтеза являются высокие температуры, длительное время прокаливания и в результате низкая дисперсность продуктов. Синтез рутенитов из водных растворов дает возможность получать однородные по химическому и фазовому составу дисперсные порошки высокой степени чистоты. Имеются сведения о химическом методе получения пирохлорных соединений свинца и висмута стехиометрического ( $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-y}$ ) и нестехиометрического ( $\text{A}_2\text{Ru}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_{7-y}$ ) составов в щелочной среде [14, 15]. Метод включает смешивание водных растворов соединений рутения и катионов при  $\text{pH} = 13,5$  в присутствии источника кислорода при температуре  $200^\circ\text{C}$ . В одной из последних работ описан синтез  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  добавлением раствора  $\text{RuCl}_3$  к раствору нитрата висмута при  $\text{pH} = 6,75$ . Осажденный продукт представляет собой смесь гидроксидов с размером частиц 100-200 нм, термообработка которого при  $600^\circ\text{C}$  в течение 4 часов приводит к образованию кристаллического порошка  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  с незначительной примесью  $\text{RuO}_2$  [16]. Присутствие последнего приводит к понижению  $\rho_s$  резистивных пленок и ограничивает использование продукта в качестве функционального материала высокоомных резисторов.

Целью настоящей работы является исследование путей получения резистивных композиций на основе соединений рутения для толстопленочных резисторов с заданными свойствами. Достижение цели осуществлялось решением следующих задач: 1) получение порошков рутенитов бария, висмута и свинца в результате синтеза из водных растворов; 2) Разработка резистивных композиций на основе полученных

порошков и исследование основных электрофизических характеристик толстопленочных резисторов; 3) Корректировка свойств резистивных пленок путем введения модифицирующих добавок.

**Экспериментальная часть.** Для получения порошков рутенитов использовали гидроксохлорид рутения  $\text{RuOHCl}_3$  (ч),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (х.ч.),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (х.ч.) и  $\text{V}(\text{NO}_3)_3$  (ос.ч.). Содержание рутения в исходных растворах и синтезированных порошках определяли фотоколориметрическим методом, основанном на измерении светопоглощения комплекса рутения с тиомочевинной в среде  $\text{HCl}$ . Содержание бария устанавливали гравиметрическим методом (гравиметрическая форма  $\text{BaSO}_4$ ,  $\delta \leq \pm 0,5\%$ ), а свинца и висмута – комплексометрическим (индикаторы – ксиленоловый оранжевый и пирокатехиновый фиолетовый соответственно  $\delta \leq \pm 0,8\%$ ) [17]. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных солей методом порошка проводили на рентгендифрактометре «ДРОН-3» ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Дифрактограммы записывали в интервале брегговских углов  $5^\circ < \theta < 30^\circ$ .

Резистивные композиции на основе полученных ТПФ, с содержанием 10÷60 мас.%, и высоко-свинцовистых боросиликатных стекол готовили в различных соотношениях, усредняли путем перетирания и пропускания через сито с размером ячейки 150 мкм и диспергировали в органическом связующем на основе терпинола (ТЭД). Полученные резистивные пасты наносили методом трафаретной печати на керамические подложки ВК-54-1 по 10 резисторов размером  $1,5 \times 3 \text{ мм}^2$ , подсушивали при  $t = 300 \pm 10^\circ\text{C}$  в течение 10 минут. Вжигание проводили в конвейерных печах ДЕК-840 при скорости нагрева и охлаждения  $30 \pm 5$  град/мин. Длительность выдержки при пиковой температуре составляла  $15 \pm 1$  мин. Количество испытанных резисторов для каждой пасты и каждого режима было не менее 30 штук. Сопротивление резисторов постоянному току измеряли универсальным вольтметром В7-23. ТКС определяли в интервале температур  $20 \div 155^\circ\text{C}$  и  $20 \div -60^\circ\text{C}$  в соответствии с ГОСТ ИБАО 027 003 ТУ-Л2. Контроль уровня шумов ТПР проводили согласно ГОСТ 21342.19-78 при номинальной мощности рассеяния  $5 \text{ Вт/см}^2$  в диапазоне частот от 60 Гц до 6000 Гц.

**Синтез порошков токопроводящей фазы с использованием купферона.** Рутениты свинца, бария и висмута получали методом совместного осаждения с применением органического осадителя купферона. Исследования о влиянии порядка смешивания компонентов, избытка органического осадителя (табл. 1, на примере рутенитов свинца), режимов сушки и прокаливания совместно осажденной шихты на стехиометрию и выход целевого продукта показали, что для полноты осаждения рутения необходимо использовать 20-ти кратный избыток 6%-го водного раствора купферона. При этом соотношение компонентов в составе прокаленных осадков соответствует стехиометрии.

Таблица 1  
Валовый состав осадков рутенита свинца в зависимости от избытка осадителя

Избыток купферона	Содержание основных компонентов, мас. %			Валовый состав осадков
	PbO	RuO <sub>2</sub>	∑%	
5	68,89	30,28	99,17	PbO-0,74RuO <sub>2</sub>
10	67,85	31,62	99,47	PbO-0,78RuO <sub>2</sub>
15	65,59	34,11	99,70	PbO-0,87RuO <sub>2</sub>
20	63,65	36,73	99,95	PbO-1,00RuO <sub>2</sub>

Оптимальным порядком смешивания исходных компонентов оказалось параллельное добавление к 6%-му раствору купферона растворов гидроксохлорида рутения и нитрата свинца (бария, висмута) при постоянном перемешивании. В конце такого осаждения pH достигало нейтральной области 6,3-7,5, что выгодно отличает разработанную методику от синтеза в сильнощелочных средах, требующих использования специального оборудования.

Полученные осадки фильтровали, промывали дистиллированной водой до отсутствия аналитической реакции на ионы хлора и высушивали на воздухе до постоянной массы. Полученный по разработанной методике порошок имел размер частиц 0,05–0,2 мкм. Для определения суммарного содержания воды и органической компоненты в составе шихты, ее прокаливали при  $t = 700^\circ\text{C}$ , а твердый остаток анализировали на содержание основных компонентов. Содержание оксида свинца – 19,45 мас.%, оксида рутения (IV) – 11,72 мас.%, потери массы – 68,17 мас.%, поэтому формульный состав продукта можно представить  $\text{PbO} \cdot \text{RuO}_2 \cdot 6,1\text{КФ}$  (КФ – купферон). В процессе приготовления резистивных композиций в качестве ТПФ использовали как непосредственно шихту, состоящую из купферонатов свинца и рутения, так и продукты ее термической обработки. Прокаливание проводили в интервале температур 20–800<sup>0</sup>С с шагом 100<sup>0</sup>С через каждые 30 минут. Окончательная термообработка для рутенита свинца проводилась 2 часа при  $t=700^\circ\text{C}$  и для рутенитов висмута (бария) – 2 часа  $t=800^\circ\text{C}$ . Данные РФА свидетельствуют, что полученные рутениты свинца и висмута имеют структуру пирохлора, а рутенит бария – перовскита.

**Электрофизические характеристики композиций.** На основе воздушно-сухого порошка, состоящего из смеси купферонатов свинца и рутения готовили композиции с различным содержанием ТПФ и стеклосвязующего С-2. Исследование электрофизических свойств резисторов полученных при  $t=800^\circ\text{C}$

показало, что снижение содержания ТПФ от 60 до 30 мас.% сопровождается незначительным ростом  $\rho_s$  от 1,2 до 11,0 кОм/кв, в то время как при 20 мас.% наблюдается его резкое увеличение (табл. 2).

Повышение температуры вжигания до 850<sup>0</sup>С практически не влияет на величину сопротивления в составах от 40 до 60 мас.% ТПФ. По мере снижения ее содержания наблюдается увеличение  $\rho_s$  от 1,41кОм/кв до 69,20кОм/кв. Температурный коэффициент сопротивления находится в пределах требуемых норм  $\pm 150 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> только для резисторов с  $\rho_s$  до 10 кОм/кв. Исследование основных электрофизических характеристик резисторов с использованием в качестве ТПФ шихты, прокаленной при 700<sup>0</sup>С показало, что при 20 мас.% ТПФ в составе композиций значение удельного поверхностного сопротивления ниже, чем в предыдущем случае (табл. 2, 3).

Таблица 2

Электрофизические свойства резисторов на основе воздушно-сухих купферонатов рутения и свинца

Состав, мас.%		Толщина, Δh Мкм	$\rho_s$ , кОм/кв.	ТКС · 10 <sup>-6</sup> град <sup>-1</sup>		эдс т.ш., мкВ/В
ТПФ	Стекло С-2			20÷150 <sup>0</sup> С	20÷-60 <sup>0</sup> С	
Температура вжигания резисторов 800 <sup>0</sup> С						
20	80	5,05	12000	-	-	-
30	70	5,06	11,00	+172	+139	3,55
40	60	5,05	2,50	+150	+128	2,11
50	50	8,00	1,75	+22,5	+53	1,28
60	40	9,60	1,20	+7,7	+3,8(-18)	1,73
Температура вжигания резисторов 850 <sup>0</sup> С						
20	80	8,45	69,20	+370	+555	
30	70	8,20	31,10	+322	+454	
40	60	8,40	3,30	+155	+162	0,50
50	50	6,60	2,11	+90	+127	2,13
60	40	5,60	1,41	+94	+22,5	1,52

Изменение содержания ТПФ от 20 до 10 мас.% приводит к росту  $\rho_s$  от 15,1 до 294 кОм/кв при температуре вжигания резисторов 800<sup>0</sup>С и к менее резкому увеличению  $\rho_s$  от 11,3 до 93,3 кОм/кв при t=850<sup>0</sup>С (рис. 1, 2).

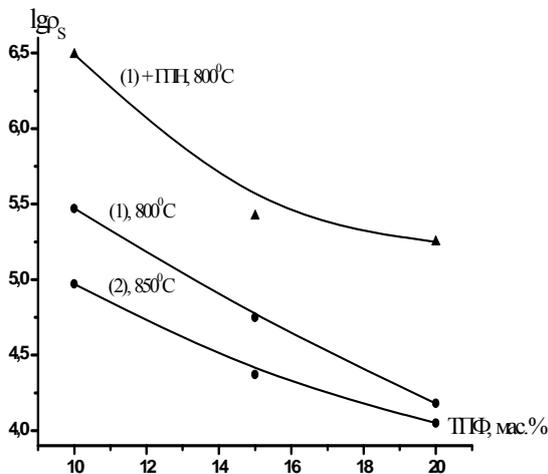


Рис. 1. Зависимость удельного поверхностного сопротивления ( $\rho_s$ ) от содержания токопроводящей фазы (ТПФ)

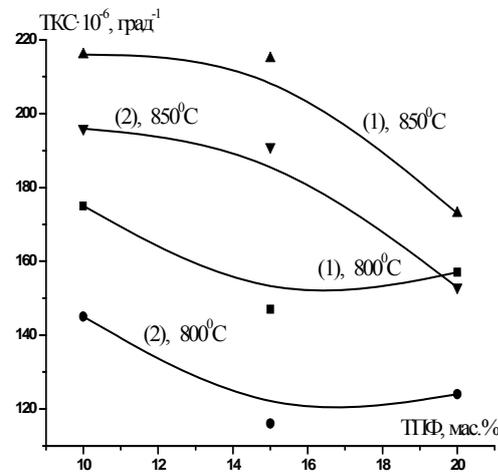


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от содержания токопроводящей фазы (ТПФ)

Изменение ТКС как при нагревании, так и при охлаждении имеет аналогичный характер (рис. 2, табл. 3). При t=800<sup>0</sup>С его значения находятся в более низкой области, что свидетельствует об оптимальном режиме вжигания исследуемых паст. Величина э.д.с. токовых шумов несколько выше, чем при t=850<sup>0</sup>С, однако находится в пределах нормы (5 мкВ/В). Проведенные исследования показали, что использование прокаленной шихты купферонатов рутения и свинца в качестве ТПФ дает возможность реализовать только средние значения номиналов  $\rho_s$ .

С целью получения высокоомных резисторов целесообразно было введение модифицирующих добавок различного состава. Для этого использовали паравольфраматы элементов III группы и гетерополисоединения соединения (ГПС) ниобия и вольфрама. Наиболее подходящими по характеристикам оказались добавки гетерополиниобатов кадмия и меди, содержащие в качестве гетероатома либо неодим, либо европий (табл. 4).

Таблиця 3

Электрофизические свойства резисторов на основе прокаленных купферонатов рутения и свинца

Состав, мас.%		Толщина Δh мкм	ρ <sub>s</sub> , кОм/кв.	ТКС · 10 <sup>-6</sup> град <sup>-1</sup>		эдс т.ш., мкВ/В
ПФ	Стекло С-2			20 ÷ 150°C(1)	20 ÷ -60°C(2)	
Температура вжигания резисторов 800°C						
10	90	25,5	294,0	+175	+145	5,80
15	85	17,0	128,0	+147	+116	3,72
20	80	11,7	15,1	+157	+124	4,51
Температура вжигания резисторов 850°C						
10	90	24,7	93,3	+216	+196	2,12
15	85	17,0	23,2	+215	+191	1,75
20	80	15,4	11,3	+173	+153	0,5

Таблиця 4

Электрофизические свойства резисторов модифицированных гетерополиниобатами

Состав резистивной композиции, мас.%					ρ <sub>s</sub> , кОм/кв	ТКС · 10 <sup>-6</sup> град <sup>-1</sup>	
ТПФ	%	С-2,%	добавка	%		20 ÷ 150°C (1)	20 ÷ -60°C (2)
Рутенит свинца	10	90	№2	2	3107,0	-60	-200
	15	85	№2	2	264,00	-105	-237
	20	80	№2	2	178,00	-59	-208
	20	80	№1	2	782,00	-235	-250
	20	80	№3	2	75,65	+60	-7
Рутенит бария	15	85	-	-	15,00	-93	-205
	15	85	№4	10	52,50	-22	-37
	15	85	№5	10	18,04	-91,9	-187

Примечание. Валовый состав добавок: №1 9CdO·Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·55H<sub>2</sub>O; №2, 9CuO·Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·76H<sub>2</sub>O; №3 9CuO·Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·81H<sub>2</sub>O; №4 9Ti<sub>2</sub>O·Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·20H<sub>2</sub>O; №5 9Ti<sub>2</sub>O·Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·20H<sub>2</sub>O

Введение в состав ТПФ гетерополиниобата кадмия (добавка №1) значительно больше увеличивает ρ<sub>s</sub> (782 кОм/кв) по сравнению с гетерополиниобатом меди (178 кОм/кв), но значения ТКС резисторов с добавками №2 и №3 при этом ближе к требуемым нормам. Поэтому целесообразно было изучить более детально зависимость основных электрофизических характеристик резисторов модифицированных добавкой с валовым составом 9CuO·Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·76H<sub>2</sub>O.

Оказалось, что введение добавки №2 в количестве 2 мас.% в состав композиций с ТПФ 10÷20 мас.% приводит к увеличению ρ<sub>s</sub> на порядок (рис. 1, табл. 4), а уменьшение содержания ТПФ до 10 мас.% дает возможность получить высокоомные резисторы (ρ<sub>s</sub>=3107 кОм/кв и ТКС≤-200·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>) уже при температуре вжигания 800°C (рис. 3, табл. 4). Следует отметить, что увеличение температуры вжигания до 850°C приводит к уменьшению ρ<sub>s</sub> до 1500 кОм/кв и ТКС=-170·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>. Таким образом, введение модификатора №2 способствует снижению критичности резисторов к температуре вжигания.

Использование таллиевой соли гетерополиниобата неодима (№4) в качестве модифицирующей добавки в резистивных композициях на основе рутенита бария позволяет получить среднеомные резисторы с удельным сопротивлением 50 кОм/кв и ТКС<-50 10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup> (табл. 4). Исследование зависимости удельного поверхностного сопротивления от состава резистивных композиций показало, что замена стеклосвязующего компонента С-2 на Ru-41 при аналогичных составах сопровождается увеличением ρ<sub>s</sub> на порядок (табл. 2, 5). Поэтому для получения толсто пленочных резисторов с номинальным значением ρ<sub>s</sub>=500 кОм/кв целесообразно было использовать композиции на основе рутенитов свинца и стеклосвязки Ru-41, оптимальное соотношение которых составило 30 : 70 мас.%. Удельное поверхностное сопротивление таких композиций в зависимости от температуры вжигания изменялось в пределах 150÷200 кОм/кв (табл. 5). Введение 5мас.% солей гетерополивольфраматов редкоземельных элементов в качестве добавок приводит к увеличению ρ<sub>s</sub>≥500 кОм/кв. При этом

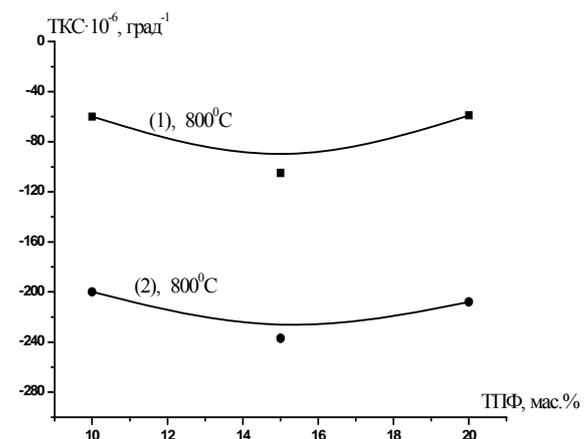


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента сопротивления (ТКС) от содержания токопроводящей фазы (ТПФ)

температурный коэффициент сопротивления уходит в отрицательную область, но не превышает оптимальных значений. Использование добавки состава  $Mn_{4,5}HoW_{10}O_{36}$  дает возможность получить резисторы с номиналом  $\rho_s=1000$  кОм/кв.

Таблица 5

Электрофизические свойства резисторов модифицированных гетерополивольфраматами

Состав резистивной композиции, мас.%					$\rho_s$ , кОм/кв	ТКС·10 <sup>6</sup> град <sup>-1</sup>	
ТПФ	%	Ru-41	добавка	%		20 ÷ 150°C	20 ÷ -60°C
Температура вжигания резисторов T=800°C							
Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	30	70	–	–	194	+102	+297
	30	70	Pb <sub>4,5</sub> HoW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ·nH <sub>2</sub> O	5	508	-206	-248
	30	70	Pb <sub>4,5</sub> SmW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ·nH <sub>2</sub> O	5	603	-185	-219
	30	70	Mn <sub>4,5</sub> HoW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ·nH <sub>2</sub> O	5	730	-140	-190
	30	70	Mn <sub>4,5</sub> SmW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ·nH <sub>2</sub> O	5	687	-157	-217
Температура вжигания резисторов T=850°C							
Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	30	70	–	–	156	+54	+170
	30	70	Pb <sub>4,5</sub> HoW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ·nH <sub>2</sub> O	5	313	-160	-180
	30	70	Pb <sub>4,5</sub> SmW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ·nH <sub>2</sub> O	5	265	-108	-136
	30	70	Mn <sub>4,5</sub> HoW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ·nH <sub>2</sub> O	5	650	-114	-161
	30	B70	Mn <sub>4,5</sub> SmW <sub>10</sub> O <sub>36</sub> ·nH <sub>2</sub> O	5	514	-190	-205

**Синтез порошков токопроводящего материала для высокоомных резисторов.** Исследование свойств резистивных пленок на основе рутенита висмута полученного из купферонатов и стекла Ru-41 показали, что они имеют более высокие значения удельного поверхностного сопротивления, чем резисторы на основе рутенита свинца. Однако поверхность пленок и критичность резисторов к температуре вжигания не соответствуют требуемым нормам. Поэтому нами предложен другой метод синтеза заключающийся в осаждении карбоната висмута (III) из водной суспензии оксида рутения и нитрата висмута насыщенным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Осажденную карбонатную смесь прокалывали, а полученный продукт выщелачивали 15%-ным раствором HNO<sub>3</sub>, промывали водой до нейтрального значения pH и высушивали при t=120°C. Исследования влияния способа получения RuO<sub>2</sub> на химический и фазовый составы порошков показали, что оксид рутения (RuO<sub>2</sub>-I) можно получать либо из пероксидного комплекса рутения, либо из раствора Ru(OH)Cl<sub>3</sub> методом осаждения гидроксида рутения с последующей термообработкой (партия RuO<sub>2</sub>-II). Изучено влияние соотношения исходных компонентов (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub>) и режима прокалывания карбонатной смеси на содержание висмута в образцах (табл. 6, 7).

Таблица 6

Результаты химического анализа висмут-рутений содержащих порошков токопроводящей фазы

№ опыта	Содержание оксидов, мас.%			Мольный % оксидов		Условия получения ТПФ
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuO <sub>2</sub>	∑ %	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuO <sub>2</sub>	
1	1,00	98,04	99,04	0,30	99,70	Исходное соотношение Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :RuO <sub>2</sub> -I=0,67:1,00 T <sub>прок</sub> = 500°C (1ч.), T <sub>высуш</sub> = 120°C (1ч.)
2	7,32	92,47	99,79	2,21	97,79	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :RuO <sub>2</sub> -I=2:1, T <sub>прок</sub> = 500°C (1ч.), T <sub>высуш</sub> = 120°C(1ч.)
3	26,53	71,78	98,31	9,52	90,48	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :RuO <sub>2</sub> -I =2:1, T <sub>прок</sub> = 300°C (1ч.), 400 (1ч.), 500°C (1ч.), T <sub>высуш</sub> = 120°C (1ч.)
4	2,01	96,94	98,95	0,60	99,40	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :RuO <sub>2</sub> -I=2:1, T <sub>прок</sub> = 500°C (1ч.), выщелачивание при t=60°C, T <sub>высуш</sub> = 120°C(1ч.)
5	11,32	86,81	98,13	3,57	96,43	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :RuO <sub>2</sub> -II=2:1, T <sub>прок</sub> = 500°C (1ч.), T <sub>высуш</sub> = 120°C(1ч.)
6	55,07	44,13	99,20	26,32	73,68	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :RuO <sub>2</sub> -II =2:1, T <sub>прок</sub> = 300°C (1ч.), 400(1ч.), 500°C (1ч.), 600°C (2ч.), T <sub>высуш</sub> = 120°C (1ч.)

В опытах 1, 2, 4, 5 температура была постоянной t = 500°C, но изменялось соотношение компонентов в исходной смеси (опыт 1), способ получения оксида рутения (IV) (опыт 2, 5) и процесс обработки избыточного количества Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> горячим раствором разбавленной HNO<sub>3</sub> (опыт 4). В этих партиях порошка количество оксида висмута не превышало 4 мол.% (опыт 5). Наименьшее его содержание обнаружилось в опыте 1, что обусловлено соотношением компонентов в исходной смеси Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/RuO<sub>2</sub> = 0,67. Изменение режима термообработки (опыты 3, 6) приводит к увеличению количества висмута в составе до 26 мол.%

(опыт 6). Рентгенограммы прокаленных порошков содержащих в составе не более 4 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , содержат рефлексы отнесенные по данным JCPDS к фазе  $\text{RuO}_2$  со значительным смещением углов отражения равным  $0,3\theta$ . Для порошка с минимальным содержанием оксида висмута 0,3 мол.% (опыт 1) наблюдается меньшее смещение углов ( $0,15\theta$ ). Рентгенограммы образцов, содержащих 9,52 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , имеют рефлексы оксида рутения (IV) и слабо выраженной второй фазы  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  (оп. 3), а висмут-рутениеевые порошки с максимальным содержанием 26,32 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  описываются набором рефлексов, относящихся к фазе рутенита висмута (табл. 7, опыт 6).

Таблица 7

Фазовый состав висмут-рутениевого порошка в зависимости от условий термической обработки

№опыта	Фазовый состав	Температура прокаливания карбонатной смеси
1	$\text{RuO}_2$	500°C (1ч.)
2	$\text{RuO}_2$	500°C (1ч.)
3	$\text{RuO}_2+\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	300°C (1ч.), 400 (1ч.), 500°C (1ч.)
4	$\text{RuO}_2$	500°C (1ч.)
5	$\text{RuO}_2$	500°C (1ч.)
6	$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	300°C (1ч.), 400 (1ч.), 500°C (1ч.), 600°C(2ч.)

Таким образом химический и рентгенофазовый анализ карбонатной смеси прокаленной 1 час при 500°C позволяет говорить об образовании твердого раствора рутенита висмута на основе  $\text{RuO}_2$ , о чем свидетельствуют смещения рефлексов этой фазы, а также отсутствие рефлексов, относящихся к оксиду или рутениту висмута. Увеличение продолжительности прокаливания исходной смеси до трех часов с поэтапным подъемом температуры (опыт 3) способствует более полному взаимодействию компонентов карбонатной смеси, что приводит к увеличению содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в продукте после выщелачивания и появлению новой фазы  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  (опыт 3). Дальнейшее повышение температуры прокаливания до 600°C в течение двух часов сопровождается образованием практически однофазного рутенита висмута со структурой пирохлора (данные РФА). Условия синтеза образца полученного в опыте №6 (табл. 6) являются основой разработанной методики получения порошков ТПФ для изготовления высокоомных резисторов.

**Электрофизические характеристики композиций на основе рутенита висмута.** Для получения резисторов со значениями удельного поверхностного сопротивления  $1000\div 10000$  кОм/кв был выбран состав композиции ТПФ:Ru-41=17:83 (мас.%). Однако ТКС таких пленок полученных при температуре вжигания 850°C, превышал требуемые нормы. Поэтому для корректировки электрофизических свойств был осуществлен поиск модифицирующих добавок. В качестве последних использовали кристаллогидраты паравольфраматов элементов III группы.

Результаты исследований, приведенные в табл. 8 показали, что использование паравольфраматов в качестве модифицирующих добавок позволяет получать высокоомные резисторы с более низкими значениями ТКС. Значение  $\rho_s$  при одинаковом количестве добавки возрастает в ряду:  $\text{In} < \text{Sc} < \text{Ga} < \text{Y}$ . Образцы с паравольфраматами галлия и иттрия характеризуются практически одинаковым значением ТКС в области положительных и отрицательных температур, что свидетельствует о повышении стабильности высокоомных резисторов и их преимуществе при выборе модификатора.

Таблица 8

Электрофизические свойства резисторов модифицированных паравольфраматами элементов III группы

ТПФ	Состав резистивной композиции, мас.%				$\rho_s$ , кОм/кв	ТКС: $10^6$ град <sup>-1</sup>	
	%	Ru-41, %	добавка	%		20 ÷ 150°C	20 ÷ -60°C
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	17	83	—		800	-340	-470
	17	83	$\text{In}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5	3689	-209	-237
	17	83	$\text{Sc}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5	3957	-216	-185
	17	83	$\text{Ga}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5	6130	-230	-240
	17	83	$\text{Y}_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	5	8760	-240	-250

**Выводы.** Разработаны методики синтеза из водных растворов порошков рутенитов бария, висмута и свинца для получения толстопленочных резисторов с широким диапазоном номиналов удельного поверхностного сопротивления ( $\rho_s$ ).

Исследование основных электрофизических свойств резистивных композиций с различным соотношением токопроводящей фазы (двойные купферонаты рутения, бария, висмута и свинца) и стекло-связки С-2 позволили получить зависимости  $\rho_s$  и ТКС от состава и температур вжигания паст. Установлено, что уменьшение содержания ТПФ от 60 до 30 мас. % на порядок увеличивает сопротивление в интервале  $\rho_s = 1\div 10$  кОм/кв. Для получения более высокого номинала  $\rho_s = 100$  кОм/кв целесообразно использовать в качестве ТПФ (15 мас.%) порошки прокаленные 2 часа при  $t = 700^\circ\text{C}$ , поскольку они дают лучшие значения  $\text{ТКС} \leq +150 \cdot 10^{-6}$  град<sup>-1</sup> и э.д.с. токовых шумов 3,72 мкВ/В.

Изучение свойств резистивных композиций, модифицированных гетерополиниобатами, позволило установить наиболее перспективную добавку ( $9\text{CuO}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 76\text{H}_2\text{O}$ ), введение которой в композицию ТПФ:С-2 = 10:90 (мас. %) позволило получить высокоомные резисторы с  $\rho_s = 3107\text{кОм/кв}$  и  $\text{ТКС} \leq -200\cdot 10^{-6}\text{град}^{-1}$  при температуре вжигания  $800^\circ\text{C}$ .

Исследование влияния природы стеклосвязующего, природы и количества добавок на свойства композиций на основе рутенита свинца показало, что сочетание ТПФ со стеклосвязкой Ru-41 дает более высокие значения  $\rho_s$  чем с С-2. Введение 5 мас. % гетерополивольфраматов р.з.э. в состав паст на основе Ru-41 в 2-4 раза повышает удельное поверхностное сопротивление. Использование добавки состава  $\text{Mn}_{4,5}\text{HoW}_{10}\text{O}_{36}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  позволяет получить резисторы с номиналом  $\rho_s = 1000\text{кОм/кв}$  и понизить критичность резисторов к температуре вжигания.

Установлено, что резистивные пленки со значениями удельного поверхностного сопротивления  $1000\div 10000\text{кОм/кв}$  можно получить введением паравольфраматов элементов III группы (5 мас.%) в состав композиции ТПФ:Ru-41=17:83 (мас. %). При этом значение  $\rho_s$  возрастает в ряду  $\text{In} < \text{Sc} < \text{Ga} < \text{Y}$ . Для повышения стабильности высокоомных резисторов целесообразно вводить паравольфраматы галлия и иттрия.

## РЕЗЮМЕ

Розроблено нові методи синтезу порошків барій (II), вісмут (III) та плюмбум (IV) рутенітів шляхом сумісного осадження з водних розчинів  $\text{RuOHCl}_3$  та  $\text{Me}(\text{NO}_3)_n$  ( $\text{Me} - \text{Ba}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$ ) купфероном та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . РФА доведено, що барій рутеніт має структуру перовскіту, а вісмут та плюмбум рутеніти – пірохлору. Досліджено залежність електрофізичних властивостей ( $\rho_s$ , температурний коефіцієнт опору та е.р.с. струмових шумів) резистивних плівок на основі індивідуальних рутенітів, а також модифікованих домішками (гетерополісполуки ніобію та вольфраму, паравольфрамати елементів III групи), від складу паст, типу скла та температури закалювання. Введення модифікуючих домішок забезпечує зростання  $\rho_s$  із переходом ТКО в область від'ємних значень, що дозволяє отримувати товстоплівкові резистори з номіналом  $\rho_s = 1000\text{-}10000\text{кОм/кв}$  і  $\text{ТКО} \leq -250\cdot 10^{-6}\text{град}^{-1}$ .

*Ключові слова:* синтез, розчини, барій, вісмут (III) та плюмбум (IV) рутеніти, резистивні пасти, модифікуючі добавки, електрофізичні властивості, композиції.

## SUMMARY

New methods for the synthesis of the powders of barium (II), bismuth (III) and lead (IV) ruthenate (IV) through coprecipitation from aqueous solutions of  $\text{RuOHCl}_3$  and  $\text{Me}(\text{NO}_3)_n$  ( $\text{Me} - \text{Ba}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$ ) by cupferron and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  are developed. X-ray diffraction analysis showed that barium (II) ruthenate (IV) has a perovskite structure while bismuth (III) and lead (IV) ruthenate (IV) – a pyrochlore one. The dependence of electrical properties ( $\rho_s$ , temperature coefficient of resistance and current noise emf) of resistive films based on individual ruthenates and ones modified by additives (heteropoly compounds of niobium and tungsten, paratungstates of III group elements), from the paste composition, glass type and temperature of brazing is investigated. Introduction of modifying additives increases  $\rho_s$  while temperature coefficient of resistance becomes negative, that allows to obtain high-resistance thick-film resistors with  $\rho_s = 1000\text{-}10000\text{кОм/кв}$  and  $\text{TCR} \leq -250\cdot 10^{-6}\text{deg}^{-1}$ .

*Keywords:* synthesis, solutions, barium (II), bismuth (III), and lead (IV) ruthenate (IV), resistive paste, modifying additives, electrophysical properties, composition

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мартюшов К.И. Проблемы резисторного материаловедения: Обзоры по электронной технике / К.И. Мартюшов // Электронная техника. – 1985. – № 1. – С. 68.
2. Толстополеночная микроэлектроника / В.Г. Гребенкина, В.С. Доброер, Л.И. Панов [и др.]. – К.: Наук. думка, 1983. – 243 с.
3. Boffelli D. Resistance adjustment in  $\text{RuO}_2$ -based thick film strain – gauges by laser irradiation / D. Boffelli, E. Broitman, R. Zimmerman // J. Mater. Sci. Let. – 1997. – Vol. 16. – P. 1983-1985.
4. Vest R.W. Materials science of thick-film technology / R.W. Vest // Ceram. Bull. – 1986. – Vol. 65, № 4. – P. 631-636.
5. Gu Y.-J. Synthesis and Characterization of Hyperbranched  $\text{RuO}_2$  Nanostructures / Y.-J. Gu, W.-T. Wong // J. Cluster Sci. – 2006. – Vol. 17, No 3. – P. 517-526.
6. Kwon S.-H. Hybrid functional  $\text{RuO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  thin films prepared by atomic layer deposition for inkjet printhead / S.-H. Kwon, K.-H. Kim // J. Solid State Electrochem. – 2010. – Vol. 14. – P. 225-229.
7. Hrovat M. Microstructural and electrical characteristics of some “overfired” thick-film resistors / M. Hrovat, Z. Samardžija, J. Holc // J. Mater. Sci. Let. – 2001. – Vol. 20. – P. 347-351.
8. A characterisation of thick film resistors for strain gauge applications / M. Hrovat, D. Belavič, Z. Samardžija [et al.] // J. Mater. Sci. – 2001. – Vol. 36, No 11. – P. 2679-2689.
9. А.с № 882148, СССР; МКИ С 01 55/00. Способ получения рутенатов (IV) двухвалентных металлов / Т.Л. Попова, В.П. Карлов [и др.] – № 2937853/23-26, заявл. 16.06.80, опубл. 14.07.81.
10. Просычев И.Н. О взаимодействии в системе  $\text{BaO} - \text{RuO}_2$  / И.Н. Просычев, И.С. Шалпыгин // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, № 3. – С. 876-880.
11. Longo J.M.  $\text{Pb}_2\text{M}_2\text{O}_{7-x}$  ( $\text{M} - \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Re}$ ) – Preparation and Properties of Oxygen Deficient Pyrochlores / J.M. Longo, J.B. Goodenough // Mater. Res. Bul. – 1979. – Vol. 4, No 3. – P. 191-202.

12. Kafalas J.A. Pressure – induced pyrochlore to perovskite transformations in the  $Sr_{x-1}Pb_xRuO_3$  system / J.A. Kafalas, J.M. Longo // Mat. Res. Bull. – 1970. – Vol. 5. – P. 193.
13. Walton B. Principles of thick film materials formulation / B. Walton // Radio and Electronic Eng. – 1975. – Vol. 45, No 3. – P. 139-143.
14. Патент № 4129525 США, МКИ C01G 55/00. Method of making lead-rich and bismuth-rich pyrochlore compounds using an alkaline medium. – № 856648; заявл. 02.12.77; опубл. 12.12.78.
15. Патент № 4176094 США, МКИ H.01B 1/08. Method of making stoichiometric lead and bismuth pyrochlore compounds using an alkaline medium. – № 938474; заявл. 31.08.78; опубл. 29.11.79.
16. Solution route synthesis and characterization of nanocrystalline  $Bi_2Ru_2O_7$  for usage in resistor paste application / K. Gurunathan, N.P. Vyawahare, G.J. Phatak [et al.] // J. Mat. Scien.: Materials in Electronics. – 2005. – Vol. 16. – P. 159-168.
17. Шварценбах Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г.Флашка – М.: Химия, 1970. – 360 с.

*Поступила в редакцию 01.10.2012г.*

УДК 547:541.127:541.128

## ПЕРЕКРЕСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ СТРУКТУРЫ В РЕАКЦИЯХ СТИЛЬБЕНОКСИДОВ С АРЕНСУЛЬФОНЫМИ КИСЛОТАМИ

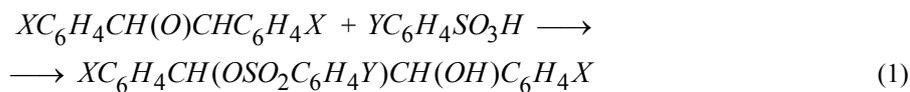
И.В. Садовая, И.В. Шпанько

Изучена кинетика реакций  $X$ -замещенных симметричных стильбеноксидов с  $Y$ -замещенными аренсульфоновыми кислотами в смеси диоксана с 1,2-дихлорэтаном (объемное соотношение 7:3) при 265 K. Проведен перекрестный корреляционный анализ кинетических результатов. Показано, что совместные эффекты структуры стильбеноксидов и аренсульфокислот в перекрестной реакционной серии являются неаддитивными. Определены изопараметрические точки по параметрам варьируемых факторов.

*Ключевые слова:* стильбеноксиды, аренсульфоновые кислоты, структурные 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 структурных факторов на скорость реакций симметричных стильбеноксидов  $XC_6H_4CH(O)CHC_6H_4X$  ( $X = H, 3-Br, 4-NO_2$ ) с аренсульфовыми кислотами  $YC_6H_4SO_3H$  ( $Y = 4-OCH_3, 4-CH_3, H, 4-Cl$ ) в смеси диоксана с 1,2-дихлорэтаном (объемное соотношение 7:3) при 265 K:



**Экспериментальная часть.** Стильбеноксиды очищали перекристаллизацией из гексана. Аренсульфоновые кислоты обезвоживали длительным (10 ч) кипячением их бензольных растворов с отделением воды насадке Дина-Старка и хранили в вакуум-эксикаторе над  $P_2O_5$ . Диоксан и 1,2-дихлорэтан сначала сушили над  $KOH$ , а затем перегоняли соответственно над металлическим натрием и  $P_2O_5$ . Для измерения скорости процесса взаимодействие между реагентами прерывали по истечении заданного времени добавлением в кинетическую пробу раствора  $HBr$  в ледяной уксусной кислоте, после трехчасовой выдержки при 265 K не вступившее в реакцию с остаточным оксираном избыточное количество  $HBr$  определяли потенциометрическим титрованием водным раствором  $AgNO_3$  [10]. Кинетику реакций (1) изучали при более чем десятикратном избытке аренсульфокислоты ( $HA$ ) относительно начальной концентрации стильбеноксида ( $S$ ):  $[HA]_0 \gg [S]_0 = (0,00195 - 0,00935)$  моль/л.

**Результаты и их обсуждение.** Во всех случаях наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка ( $k_1, c^{-1}$ ) сохраняли постоянство значений по ходу процесса до глубины конверсии кислотного реагента 70-80 % (погрешность их определения не превышала 5 %) и не изменялись при варьировании  $[S]_0$ , т. е. выполнялся первый порядок по стильбеноксиду. Между величинами ( $k_1$ ) и  $[HA]_0^2$  выполнялись линейные зависимости

$$k_1 = k_3 \cdot [HA]_0^2 \quad (2)$$

с экстраполяцией на начало координат ( $r = 0,999$ ), что указывает на второй порядок по кислоте. Статистическая обработка кинетических данных выполнена при доверительной вероятности 0,95.

Исследуемый процесс имеет общий третий порядок и его скорость описывается уравнением

$$-d[S]/dt = k_1 \cdot [S] = k_3 \cdot [S] \cdot [HA]_0^2 \quad (3)$$

Константы скорости третьего порядка  $k_3$  ( $л^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$ ), характеризующие влияние заместителей  $X$  и  $Y$  на скорость процесса, определяли из зависимости (2). Их значения для всех исследованных реакций приведены в табл. 1. Они значительно уменьшаются (увеличиваются) по мере усиления электроноакцепторных свойств заместителей  $X$  ( $Y$ ).

Таблиця 1

Константи скорости  $k_3 \cdot 10^3$  ( $\text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) реакций стильбенонидов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{O})\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$  с аренсульфоновыми кислотами  $\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  в смеси диоксана с 1,2-дихлорэтаном (объемное соотношение 7:3) при 265 К

$X (\sum \sigma_X)^*$	$Y (\sigma_Y)$			
	4-OCH <sub>3</sub> (-0,27)	4-CH <sub>3</sub> (-0,17)	H (0)	4-Cl (0,23)
H (0)	21,2 ± 0,8	30 ± 1	57 ± 1	129 ± 3
3-Br (0,54)	0,311 ± 0,001	0,393 ± 0,002	0,55 ± 0,01	1,0 ± 0,2
4-NO <sub>2</sub> (1,08)	0,015 ± 0,0007	0,0166 ± 0,0001	0,0195 ± 0,0005	0,0237 ± 0,0006

\*  $\sum \sigma_X = \sigma_X + 0,38 \sigma_X$ , где  $\sigma_X$  – константа Гаммета заместителя X в одном бензольном ядре ( $\sigma_X = 0, 0,39, 0,78$  в ряду  $X = \text{H}, 3-\text{Br}, 4-\text{NO}_2$ ), а  $0,38 \sigma_X$  – доля константы заместителя X в другом бензольном ядре, 0,38 – трансмиссионный коэффициент [11]

Для количественной оценки влияния заместителей X и Y на скорость реакций (1) использовали корреляционные уравнения Гаммета

$$\lg k_3 = \lg k_3^{cm} + \rho_X \sigma_X, \quad (4)$$

$$\lg k_3 = \lg k_3^{cm} + \rho_Y \sigma_Y. \quad (5)$$

Результаты обработки кинетических данных (табл. 1) по уравнениям (4) и (5) приведены в табл. 2.

Таблиця 2

Значения коэффициентов  $\rho_X$  и  $\rho_Y$  в уравнениях (4) и (5) для реакций стильбенонидов  $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{O})\text{CHC}_6\text{H}_4\text{X}$  с аренсульфоновыми кислотами  $\text{YC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  в смеси диоксана с 1,2-дихлорэтаном (объемное соотношение 7:3) при 265 К

X	$\rho_Y$	r	Y	$\rho_X$	r
H	1,57 ± 0,02	0,999	4-Cl	-3,4 ± 0,2	0,997
3-Br	1,00 ± 0,04	0,998	H	-3,2 ± 0,3	0,996
4-NO <sub>2</sub>	0,401 ± 0,003	0,999	4-CH <sub>3</sub>	-3,0 ± 0,3	0,996
-	-	-	4-OCH <sub>3</sub>	-2,9 ± 0,3	0,995

Как видно из табл. 2, вычисленные по уравнению Гаммета коэффициенты чувствительности  $\rho_X$  и  $\rho_Y$  для частных реакционных серий зависят соответственно от заместителей Y в аренсульфонокислоте и заместителей X в стильбенониде. Это указывает на неаддитивность совместного влияния структуры стильбенонидов и аренсульфоновокислоты на скорость процесса в перекрестной реакционной серии (1), что подтверждается величинами коэффициента перекрестного взаимодействия  $\rho_{XY}$ , равного угловым наклонам линейных зависимостей

$$\rho_X = (-3,18 \pm 0,01) + (-1,01 \pm 0,0) \sigma_Y, \quad (6)$$

$$S_0 = 0,018, r = 0,998, n = 4;$$

$$\rho_Y = (1,57 \pm 0,01) + (-1,08 \pm 0,02) \sigma_X, \quad (7)$$

$$S_0 = 0,012, r = 0,999, n = 3,$$

Таким образом, для количественной оценки совместного влияния заместителей X и Y на скорость реакции (1) было использовано уравнение перекрестной корреляции для двухпараметрового случая принципа полилинейности [12]

$$\lg k_3 = \lg k_3^{cm} + \rho_X^{cm} \sigma_X + \rho_Y^{cm} \sigma_Y + \rho_{XY} \sigma_X \sigma_Y, \quad (8)$$

где  $k_3^{cm}$  – константа скорости в стандартных условиях ( $X = Y = \text{H}, \sigma_X = \sigma_Y = 0$ ),  $\rho_X^{cm}$  и  $\rho_Y^{cm}$  – коэффициенты чувствительности стандартных реакционных серий (соответственно  $\sigma_Y = 0$  и  $\sigma_X = 0$ ),  $\rho_{XY}$  – коэффициент перекрестного взаимодействия. При расчете параметров уравнения (8) по программе мультилинейного регрессионного анализа получена регрессия (9).

$$\lg k_3 = (-1,33 \pm 0,07) + (-3,2 \pm 0,1) \sigma_X + (1,6 \pm 0,4) \sigma_Y + (-1,1 \pm 0,5) \sigma_X \sigma_Y, \quad (9)$$

$$S_0 = 0,151; R = 0,992; F = 345; n = 12,$$

Благодаря статистически значимому коэффициенту перекрестного взаимодействия ( $\rho_{XY} = -1.1 \pm 0.5$ ) регрессия (10) относится к изопараметрической. Ее атрибутами являются изопараметрические точки (ИПТ) по константе заместителя

$$\sigma_X^{ИПТ} = -\rho_Y / \rho_{XY} = 1.45$$

и по константе заместителя

$$\sigma_Y^{ИПТ} = -\rho_X / \rho_{XY} = -2.91,$$

а также одинаковая константа скорости в этих точках

$$\lg k_3^{ИПТ} = \lg k_3^{cm} - \rho_X \rho_Y / \rho_{XY} = -5,98, k_3^{ИПТ} = 1,05 \cdot 10^{-6}, \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1},$$

Экспериментальное достижение ИПТ  $\sigma_Y^{ИПТ}$ , в которой скорость процесса не должна зависеть от структуры заместителя  $X$  ( $\rho_X = 0$ ), не представляется возможным, поскольку для этого нужно ввести в молекулу аренсульфоновой кислоты нереально мощные электронодонорные заместители  $Y$  ( $\sum \sigma_Y = -2,91$ ). Что же касается ИПТ  $\sigma_X^{ИПТ}$ , в которой на скорость не должно влиять изменение структуры заместителей  $Y$  ( $\rho_Y = 0$ ), то эта точка может быть реализована в эксперименте при введении в молекулу стильбеноксида сильных электроноакцепторных заместителей.

**Выводы.** Показана перспективность метода перекрестного корреляционного анализа для количественного изучения совместного влияния структуры реагентов на скорость реакций раскрытия оксиранового цикла стильбеноксидов. Результаты многофакторного кинетического эксперимента показывают, что реакционная серия (1) является изопараметрической и характеризуется двумя ИПТ – по константе заместителя  $X$  в стильбеноксидах ( $\sigma_X^{ИПТ} = 1,45$ ) и по константе заместителя  $Y$  в аренсульфоновых кислотах ( $\sigma_Y^{ИПТ} = -2,91$ ), соответствующих минимуму реакционной способности системы ( $k_3^{ИПТ} = 1,05 \cdot 10^{-6}, \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ).

## РЕЗЮМЕ

Вивчено кінетику реакцій  $X$ -заміщених симетричних стильбеноксидів з  $Y$ -заміщеними аренсульфоновими кислотами у суміші діоксану з 1,2-дихлоретаном (об'ємне співвідношення 7:3) при 265 К. Проведено перехресний кореляційний аналіз кінетичних результатів. Показано, що сумісні ефекти структури стильбеноксидів та аренсульфонокислот у перехресній реакційній серії є неадитивними. Визначені ізопараметричні точки відносно параметрів варіюваних факторів.

*Ключові слова:* стильбеноксиди, аренсульфонові кислоти, структурні ефекти, перехресні кореляції, ізопараметричні точки.

## SUMMARY

The kinetics of reactions between stilbenoxides and aren sulfonic acids in dioxane – 1,2-dichloroethane (7:3 / v:v) at 265 K have been studied. Cross-correlation analysis of the kinetic data was conducted. It was found, that combined effects of structures of stilbenoxides and aren sulfonic acids are nonadditive. The isoparametric points with respect to the parameters of varied factors were evaluated.

*Keywords:* stilbenoxides, aren sulfonic acids, structures 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. Чердниченко // 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  $\beta$ -cyclodextrin in water / V. Srinivas, V. Pavan Kumar, R. Sridhar et al. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – Vol. 261, No 1. – P. 1-5.
3. Эпоксидные композиции “холодного” ангидридного отверждения на основе ЭД – 20 / Е. Н. Швед, М. А. Синельникова, Ю. Н. Беспалько и др. // Пластические массы. – 2011. – № 10. – С. 8 - 10.
4. Синельникова М. А. Влияние структурно-температурных факторов на скорость ацидолиза эпихлоргидрина озамещенными бензойными кислотами в присутствии органических оснований / М. А. Синельникова, Д. С. Степанова, Е. Н. Швед // Вісник Донецького національного університету. – 2012. – № 1. – С. 157-160.
5. Dormer J. Kinetics and mechanism of reaction of aryl oxiranes with dinitrogen pentoxide in dichlorometane / 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. Совместное влияние структуры и температуры на скорость реакций 3,5-динитрофенилоксирана с аренсульфоновыми кислотами. Компенсационный эффект. Явление изопараметричности / И. В. Шпанько, И. В. Садовая // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 5. – С. 662-669.
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.
11. Днепровский А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова. – Л.: Химия, 1979. – С. 92.
12. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Л.: Химия, 1977. – С. 35.

*Поступила в редакцию 21.05.2012 г.*

УДК 544.431.7:544.773.32

## АНТИОКСИДАНТНА АКТИВНІСТЬ ДЕЯКИХ ПОХІДНИХ КУМАРИНУ ПРИ ОКИСНЕННІ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В ГОМОГЕННИХ І ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

О.І. Хижан, О.І. Хижан\*, В.В. Моренко, Г.А. Тихонова, А.М. Ніколаєвський

\*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Донецьк

З використанням хемілюмінесценції і йодометрії вивчено антиоксидантну дію деяких похідних кумарину при окисненні органічних речовин киснем повітря в гомогенних і гетерогенних системах.

*Ключові слова:* антиоксидантна активність, етилбензол, лінолева кислота, похідні кумарину.

**Вступ.** У процесі окисних перетворень під впливом молекулярного кисню повітря практично всі органічні матеріали втрачають свої споживчі та експлуатаційні властивості. Тому підвищення їх окиснювальної стабільності є досить актуальною проблемою. Успішне рішення цієї проблеми може дати і значний економічний ефект, оскільки в багатьох випадках збільшення терміна служби матеріалів еквівалентно росту їх виробництва.

Основним способом підвищення стійкості до окиснення цієї продукції є застосування відповідних антиоксидантів. Складна екологічна ситуація в Україні обумовлює необхідність застосування антиоксидантів для запобігання і лікування ряду хвороб, а також для підвищення адаптаційних можливостей організму людини.

Асортимент відомих антиоксидантів включає сотні найменувань, проте, реально на практиці використовується тільки декілька десятків добавок, більшість з яких належить до класів фенолів і ароматичних амінів. Все це обумовлює необхідність пошуку нових, високоефективних інгібіторів окиснення органічних речовин.

Важливим способом отримання таких антиоксидантів є трансформування природних і синтезованих сполук з метою отримання продуктів, активність яких значно перевищувала би нативні властивості вихідних речовин. В результаті такої трансформації можливо отримувати сполуки які мали би високу антиоксидантну активність (АОА), а також і значну біологічну активність в поєднанні з низькою токсичністю [1].

Вивченню АОА фенолів і гідразонів в різних системах присвячено багато наукових робіт [2 – 5]. У даній роботі на практиці здійснена можливість комбінації цих активних сполук з поширеним в природі лактоном о-оксикоричних кислоти – кумарином. Є дані і про високу АОА кумаринів в радикально-ланцюгових процесах окиснення лінолевої кислоти в міцелах. В цих дослідженнях відсутні кількісні характеристики інгібуючої дії похідних кумарину. Тому об'єктами досліджень в цій статті є синтезовані нами похідні кумарину, які за наявності у своєму хімічному складі гідроксильних і амінів груп можуть мати значну АОА.

Метою цієї роботи є оцінка АОА похідних кумаринів при окисненні органічних речовин в гомогенних і гетерогенних системах.

**Експериментальна частина.** Очищення етилбензолу здійснювали перегонкою за стандартними методиками. Азодіізобутиронітрил (АІБН) перекристалізували з розчину етилового спирту і сушили у вакуумі. Оцінку антиоксидантної дії проводили в умовах ініційованого окиснення і автоокиснення етилбензолу в гомогенній системі і в емульсіях: етилбензол-вода та лінолева кислота-вода. Для дослідження кінетики цих процесів були використані хемілюмінесцентний і йодометричний методи.

Ініційований процес окиснення етилбензолу молекулярним киснем повітря проводили при 343 К і концентрації ініціатора (АІБН) –  $1,09 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> зі швидкістю ініціювання  $W_i = 5,4 \cdot 10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Антирадикальну активність визначали за допомогою хемілюмінесцентної установки з фотоелектронним помножувачем ФЕУ-38. За допомогою якого світловий сигнал перекладався в постійний струм, який реєструвався вимірювачем малих струмів ИМТ-5 і записувався на самописці ЛКС4-003. Помилка експерименту становила 5%. В якості активатора хемілюмінесценції застосовували 9,10-дібромантрацен (ДБА) з  $T_{пл.} = 494-495$  К. Оптимальна концентрація активатора світіння була визначена попередньо і становила  $2,0 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>.

В процесі автоокиснення етилбензолу при 393 К для визначення кількості гідроперекисів, використовувалася йодометричний метод, заснований на взаємодії активного перекисного або гідроперекисного водню з йодоводневою кислотою.

Для вивчення АОА похідних кумарину були синтезовані чотири хімічні сполуки, нумерація яких на рис. 1 зберігається в подальшому викладі результатів досліджень. Для відносного порівняння їх АОА використовувалася активність типового антиоксиданту – іонолу (4-метил-2,6-дітретбутилфенол).

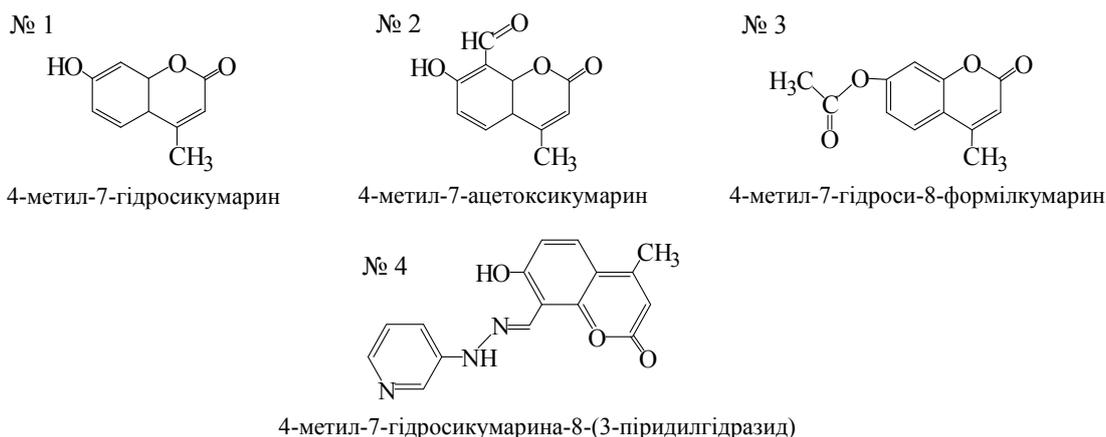
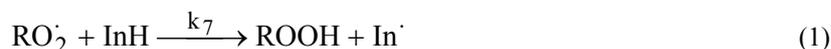


Рис. 1

**Результати та обговорення.** При окисненні етилбензолу в гомогенній системі для кількісної оцінки АОА похідних кумарину були визначені наступні кінетичні параметри: періоди індукції ( $\tau$ ), стехіометричні коефіцієнти інгібування ( $f$ ) і константи швидкості взаємодії інгібіторів (InH) з пероксирадикалами субстрату ( $RO_2^\bullet$ ), що окиснюється ( $k_7$ ):



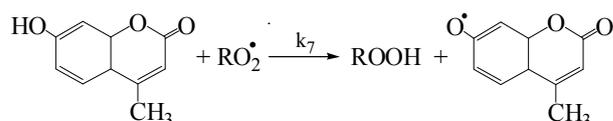
Встановлено, що введення в етилбензол досліджуваних сполук призводить до зниження хемілюмінесценції, тобто похідні кумарину взаємодіють з пероксирадикалами, а їх АОА обумовлена їх антирадикальною активністю. З використанням рівняння

$$\sqrt{\frac{I_0}{I}} = 1 + 1,1 \frac{k_7}{\sqrt{k_6 \cdot W_i}} [InH],$$

де  $I_0$  і  $I$  – інтенсивність хемілюмінесценції без і в присутності інгібітору, ум. од.;  $k_6$  – константа швидкості реакції рекомбінації пероксидних радикалів;  $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$  і прямолінійних залежностей (рис. 2) були розраховані, константи швидкості реакції (1). При досить високих концентраціях похідних кумарину (до  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot л^{-1}$ ), S-образні залежності інтенсивності хемілюмінесценції від часу були отримані тільки для сполуки № 4 і іонолу. Виходячи з експериментально визначених періодів індукції з використанням рівняння (2) розраховані їх стехіометричні коефіцієнти інгібування. Результати представлені в таблиці.

$$f = \frac{\tau \cdot W_i}{[InH]}, \quad (2)$$

Відомо, що гідроксильна група є реакційним центром на якому може обриватися ланцюг окиснення. Так, сполука № 3, в якій OH-група переведена в ефірну форму, практично не має АОА. У порівнянні сполука № 1 може вступати в реакцію (1):



Загалом з таблиці видно, що сполуки № 1 і № 2 маючи в своєму складі OH-групу володіють слабкою інгібуючою дією. Введення додаткового реакційного центру – гідразонового фрагменту у складі сполуки № 4 збільшує його АОА у цьому антиоксидантному ряду. В результаті АОА сполуки № 4 приблизно знаходиться на рівні активності типового інгібітору – іонолу.

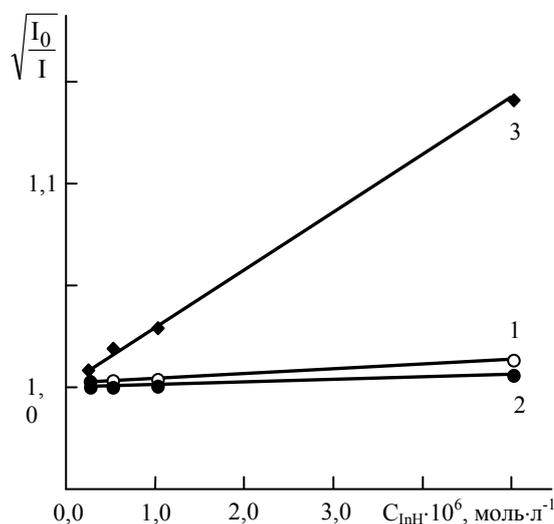


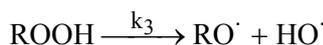
Рис. 2. Залежність відносної інтенсивності хемілюмінесценції в реакції окиснення етилбензолу від концентрації похідних кумарину: 1 – сполука № 1; 2 – сполука № 2; 3 – сполука № 4.

Таблиця

Параметри АОА похідних кумарину при окисненні етилбензолу в гомогенній системі  
( $W_i = 5,4 \cdot 10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>,  $k_6 = 1,7 \cdot 10^7$  л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>,  $T = 343$  К)

Антиоксидант	f	$k_7$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
Сполука № 1	–	$(6,36 \pm 0,11) \cdot 10^3$
Сполука № 2	–	$(3,57 \pm 0,12) \cdot 10^3$
Сполука № 3	Практично не має АОА	
Сполука № 4	1,6	$(1,60 \pm 0,09) \cdot 10^5$
Інол (4-метил-2,6-дітретбутилфенол)	2,2	$(2,44 \pm 0,10) \cdot 10^4$

Особливістю неініційованого ланцюгового вироджено-розгалуженого процесу, що протікає при високотемпературному окисненні вуглеводів (RH) та інших органічних речовин, є автопришвиджене протікання реакції. Такий хід процесу обумовлений низькою початковою швидкістю зародження ланцюгів і автоініціюванням за рахунок розпаду на радикали, що утворюються при окисненні гідропероксидів:



Автоприскорений хід процесу окиснення може обумовлювати ряд особливостей поведінки інгібіторів в цій реакції. У зв'язку з цим вивчалася антиоксидантна дія похідних кумарину в процесі високотемпературного автоокиснення етилбензолу в скляному реакторі барботажного типу з продувкою повітрям при 393 К. За ходом реакції стежили по кінетиці накопичення гідропероксиду, антиоксидантну дію сполук характеризували періодом гальмування ( $\tau$ ). Кінетика накопичення гідропероксиду етилбензолу в присутності похідних кумарину зображена на рис. 3. Хід отриманих залежностей показав, що сполуки № 1 і № 4 зберігають свою АОА в процесі автоокиснення. Закономірності в зміні АОА цих речовин в залежності від їх будови залишаються такими ж як і при низькотемпературному ініційованому окисненні. Це свідчить про ідентичність механізмів антиоксидантної

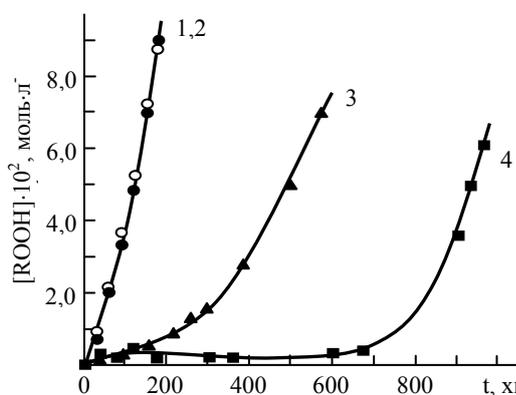


Рис. 3. Кінетичні криві накопичення гідропероксидів при автоокисненні етилбензолу в присутності: 1 – без інгібітору; 2 – сполука №2; 3 – сполука № 1; 4 – сполука № 4 ( $T=393$ К;  $[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>).

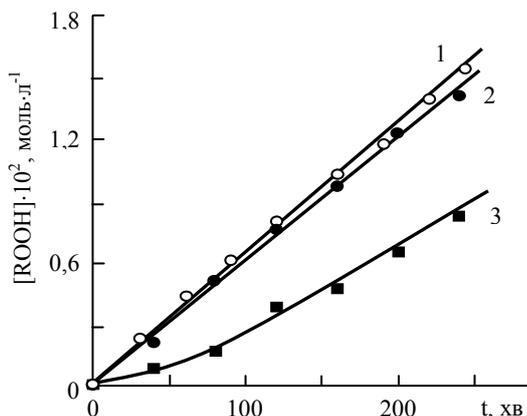


Рис. 4. Кінетичні криві накопичення гідропероксидів при ініційованому окисненні етилбензолу в водній емульсії (1:3) в присутності: 1 – без інгібітору; 2 – сполука № 1; 3 – сполука № 4 ( $T=343$ К,  $[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>).

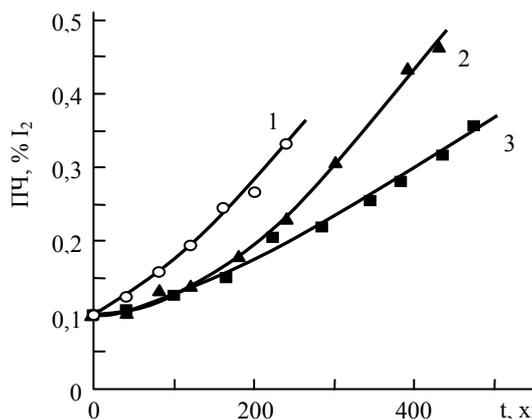


Рис. 5. Кінетичні криві накопичення гідропероксидів при автоокисненні лінолевої кислоти в водній емульсії (1:3) в присутності: 1 – без інгібітору; 2 – сполука № 4; 3 – сполука № 1 ( $T=333$ К,  $[\text{InH}]=5 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>).

дії цих речовин у різних умовах окиснення, в основі яких лежить обрив ланцюгів окиснення по реакції з пероксильними радикалами етилбензолу. Однак, АОА сполуки № 4 ( $\tau \approx 13$  годин) значно нижче, порівняно з інолом, у якого період індукції в цих же умовах дорівнює 70 годин. Це може пояснюватися участю сполуки № 4 в реакціях непродуктивного витрачання з гідропероксидом і киснем повітря.

Відомо, що ефективні інгібітори гомогенного окиснення органічних речовин не завжди зберігають свою антиоксидантну активність при переході до окиснення в гетерогенних системах. Тому АОА цих речовин була досліджена при ініційованому окисненні етилбензолу в прямій водній емульсії.

Емульсію прямого типу етилбензол:вода (1:3) (масло/вода) готували додаванням етилбензолу з розчиненим у ньому ініціатором до попередньо приготованого розчину емульгатора (додецилсульфату натрію) з подальшим інтенсивним струшуванням протягом 10 хвилин. Антиоксиданти попередньо розчиняли в органічній фазі. Окиснення проводили за умов:  $T=343\text{K}$ ;  $[\text{AIBN}]=1\cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[\text{InH}]=5\cdot 10^4$  моль/л. Метод дослідження кінетики процесу - йодометрія. Встановлено, що сполука № 4 проявляє АОА. Вона знижує швидкість процесу, що можна побачити з представленого рис. 4. Сполука № 1 не виявляє антиоксидантних властивостей. При автоокисненні лінолевої кислоти в водній емульсії антиоксидантною дією володіє як сполука № 1, так і сполука № 4, що видно з рис. 5.

**Висновки.** Показано, що похідні кумаринів є інгібіторами процесу окиснення етилбензолу і лінолевої кислоти. Антиоксидантна дія досліджуваних сполук обумовлена обривом ланцюгів окиснення по реакції з пероксидрадикалами субстрату, що окиснюється. Найбільшу антиоксидантну активність має сполука № 4 (4-метил-7-гідроксикумарина-8-(3-піридилгідрозид), яка має в своєму складі два активних центри: OH-групу і NH-групу.

#### РЕЗЮМЕ

С использованием хемилюминесценции и йодометрии изучено антиоксидантное действие некоторых производных кумарина при окислении органических веществ кислородом воздуха в гомогенных и гетерогенных системах.

*Ключевые слова:* антиоксидантная активность, этилбензол, линолевая кислота, производные кумарина.

#### SUMMARY

Use of chemiluminescence and iodometry studied antioxidant activity of some derivatives of coumarin by oxidation of organic compounds by atmospheric oxygen in homogeneous and heterogeneous systems.

*Keywords:* antioxidant activity, ethylbenzene, linoleic acid, derivatives of coumarin.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Синтез и специфическая активность 3-изо-никотиноилгидразона 18-дегидроглицирретовой кислоты [Текст] / М. П. Ирисметов, Е. Г. Махова // Сб. докл. II Межд. науч.-практ. конф. «Современные научные достижения-2007», (Днепропетровск, 1-14 февраля 2007 г.) – Днепропетровск, 2007. – С. 14-16.
2. Хижан Е. И. Реакционная способность арилгидразонов в реакции с молекулярным кислородом / Е. И. Хижан, Т. А. Филиппенко, А. Н. Николаевский // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 3. – С. 430-433.
3. Ингибирующее действие фенольных соединений при инициированном окислении тридекана / А. Н. Николаевский, В. В. Моренко, О. П. Книга и др. // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 4. – С. 612-617.
4. Івлєва Т. М. Вплив фенольних антиоксидантів на окиснення кумолу в емульсії / Т. М. Івлєва, В. В. Моренко, А. М. Ніколаєвський // Укр. Хим. Журн. – 2010. – Т. 76, № 6. – С. 124-128.
5. Антиоксидантное действие производных гидразонов ароматических альдегидов: Матеріали V Міжнародної «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 5-8 вересня 2011 р.), Відп. ред. О. М. Шендрік. – Донецьк: ТОВ «Цифрова типографія», 2011. – С. 110-111.

*Надійшло до редакції 20.03.2012 р.*

УДК 546.41:546.56:546.82:546.882-31-165.2:[54.01+537.226]

ЗАМЕЩЕНИЕ ТИТАНА НИОБИЕМ В СТРУКТУРЕ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

А.С. Штонда, С.О. Кормовицкий, С.Н. Лобода

С использованием методов рентгеновской дифракции изучена возможность замещения титана на ниобий в структуре двойного титаната кальция-меди  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (ССТО). По керамической технологии получены образцы  $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4(1-x)}\text{Nb}_{4x}\text{O}_{12}$  со значениями  $x = 0,0-0,5$ . Показано, что во всем исследуемом интервале концентраций  $x$  образуется фаза со структурой ССТО с монотонно изменяющимися периодами кристаллической решетки. Материалы, модифицированные ниобием, обладают увеличенной в несколько раз диэлектрической проницаемостью, при этом диэлектрические потери также увеличены. Предполагается, что ухудшение добротности материалов обусловлено наличием примесной фазы  $\text{Ti}_{1-x}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x\text{O}_2$  со структурой рутила.

*Ключевые слова:* Nb-замещенный ССТО, фазовый состав, диэлектрические свойства.

**Введение.** Двойной титанат кальция и меди  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (ССТО) и материалы на его основе стали вызывать интерес у исследователей после открытия у них гигантской диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ), величина которой может достигать порядка  $10^5$  [1 – 3]. Причины возникновения больших значений  $\epsilon$  до сих пор точно не установлены. Поскольку монокристаллический ССТО проявляет на порядок большие значения диэлектрической проницаемости, чем поликристаллический, то кажется сомнительным связывать величину  $\epsilon$  с какими-либо внешними микроструктурными характеристиками, например, с наличием полупроводящих и изолирующих зерен и межзеренных границ [4, 5]. Следовало бы ожидать одинаковых причин существования гигантской  $\epsilon$  в поликристаллических материалах и в монокристаллах. Показано, что источником больших значений  $\epsilon$  в ССТО не могут быть особенности кристаллической структуры, определяющие поляризованность, например, смещение положения ионов титана кристаллической решетки, как у сегнетоэлектриков или релаксоров [3]. В работе [6] говорится о наличии у ССТО доменов внутри кристаллов с изолирующими доменными границами. Такая модель, в отличие от модели изолирующих межзеренных границ, согласно результатам [7] находится в соответствии с экспериментальными данными. Сейчас исследователи заняты вопросом о механизме образования внутри кристаллов ССТО проводящих или полупроводящих областей и изолирующего барьерного слоя [8].

Титанат  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  имеет кубической ячейку с удвоенными параметрами перовскитовой структуры с пространственной группой  $\text{Im}\bar{3}$ . Параметр элементарной ячейки  $a$  при  $25^\circ\text{C}$  равен  $7,391\text{Å}$  [1, 9]. Замещение одних атомов другими в структуре ССТО может существенно отразиться на особенностях кристаллического строения и его электрических свойствах. Определенный интерес представляет гетеро-валентное замещение титана на ниобий. Существует не много работ посвященных данному вопросу [10–14]. В основном все они направлены на изучение электрических свойств модифицированного ССТО состава  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  и рассматривают довольно узкий диапазон концентраций с максимальным значением  $x = 0,4$  (замещение до 10% атомов титана ниобием). Было показано, что однофазные материалы со структурой ССТО образуются в составах с  $x \leq 0,2$ . Исследователи наблюдали увеличение размеров элементарной ячейки этой фазы связанную с ростом величины  $x$ , что свидетельствует о замещении атомов титана ниобием [11, 12]. При  $x > 0,2$  материалы многофазны [11]. К сожалению, ни в одной из известных нам работ не учитывается избыточный заряд, появляющийся при замещении  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Nb}^{5+}$ , и не рассматриваются способы его компенсации.

В работе [9] приведены данные о синтезе соединения  $(\square\text{Cu}_3)(\text{Ti}_2\text{Nb}_2)\text{O}_{12}$ , которое является изоструктурным ССТО и имеет параметр ячейки  $a$  равный  $7,452\text{Å}$ . Это соединение можно представить как продукт замещения 50% атомов титана атомами ниобия в ССТО. Компенсация избыточного заряда  $\text{Nb}^{5+}$  в этом случае происходит за счет образования в кристаллической структуре вакансий на местах Ca по схеме:



На каждые 2 атома ниобия, замещающие 2 титана, возникает одна вакансия в положении кальция. Легко предположить, что эта схема замещения реализуется и при меньших количествах замещающего Nb, в результате чего ожидается образование непрерывного ряда твердых растворов с химической формулой  $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4(1-x)}\text{Nb}_{4x}\text{O}_{12}$ .

Поэтому целью данной работы явилось определение возможности замещения титана ниобием в структуре ССТО, проверка предложенной схемы замещения и определение диэлектрических свойств материалов допированных ниобием.

**Экспериментальная часть.** Для синтеза образцов  $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4(1-x)}\text{Nb}_{4x}\text{O}_{12}$  с  $x$  от 0 до 0,5 использовали предварительно прокаленные при  $400^\circ\text{C}$  в течение 4 ч  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  квалификации ОСЧ. Стехиометрические количества исходных реагентов, рассчитанные на 2 г смеси, смешивали при перетирании в агатовой ступке в течение 20 мин. Полученный порошок прессовали в диски диаметром

12 мм при давленні около 90 МПа. Синтез проводили в трубчатій печі при температурах 900, 950 і 980°C в течение 8–12 ч при кожній температурі. Затем образці измельчали, повторили пресування і спекали при 1000°C в течение 24 ч. Синтез образців системи  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$  с величиною  $z$  от 0 до 0,6 проводили по такій же технології, но с проміжним перетиранням після прокалювання при 950°C.

Исследование образцов проводили методами порошковой рентгеновской дифракции на модернизированном дифрактометре ДРОН-2 (CuK $\alpha$  излучение, Ni-фильтр) в дискретном режиме съемки при комнатной температуре. Рентгеновские интенсивности измеряли в интервале углов  $2\theta$  от 10 до 140° с шагом 0,05 и временем экспозиции в каждой точке 3 с. Фазовый состав и параметры кристаллической структуры определяли из полученных дифрактограмм при помощи пакета программ FullProf\_Suite. Относительную диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь определяли на предварительно отшлифованных и покрытых графитовыми электродами образцах после спекания. Измерения проводили при помощи цифрового L,C,R-измерителя E7-8 на частоте 1000 Гц при комнатной температуре.

**Анализ результатов.** Методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокалювання при 1000°C все образцы  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$  содержат фазу, которая имеет кубическую перовскитовую ячейку и изоструктурна ССТО (рис. 1). Но только материалы с  $x = 0,00$  и  $0,05$  являются однофазными. Превышение концентрации Nb сверх  $x = 0,05$  ведет к появлению на рентгенограммах образцов дополнительных рентгеновских отражений, интенсивность которых растет с увеличением значения  $x$ . И если на рентгенограмме состава  $x = 0,15$  дополнительные отражения едва заметны, то на рентгенограммах образцов с  $x = 0,50$  их интенсивность достигает величин, позволяющих уверенно идентифицировать фазу, к которой они относятся. Эта фаза имеет тетрагональную ячейку со структурой рутила. Кроме того, рентгенограммы образцов с  $x > 0,05$  содержат также слабые отражения следовых количеств фазы со структурой оксида меди CuO. На рис. 2 представлены интенсивности рентгеновских отражений фазы со структурой рутила ( $I_{rut}$ ) относительно интенсивностей фазы со структурой ССТО ( $I_{CSTO}$ ) для материалов  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$ . Учитывая пропорциональную зависимость интенсивности рентгеновских отражений фазы от ее содержания в образцах, следует отметить, что с увеличением  $x$  концентрация примеси растет немонотонно, наблюдается ее резкое увеличение при  $x \geq 0,25$ .

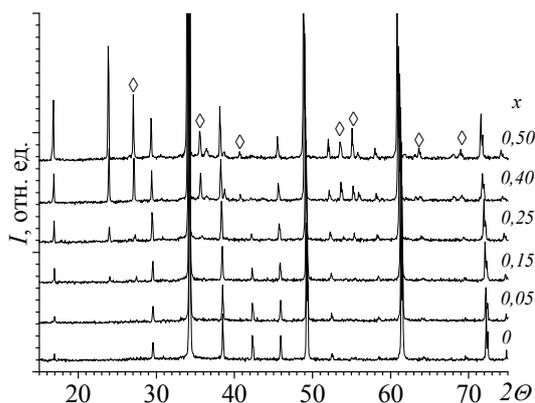


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов синтеза образцов  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$  (◊ – отражения фазы со структурой рутила)

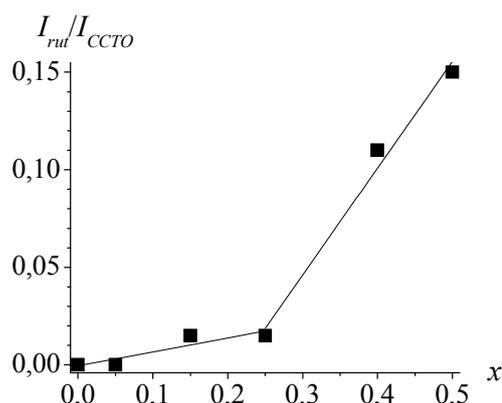


Рис. 2. Относительная интенсивность рентгеновских отражений фазы со структурой рутила для образцов  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$

Параметры элементарных ячеек как фазы ССТО, так и рутила, монотонно увеличиваются с ростом содержания ниобия в образцах (табл. 1). Это свидетельствует о вхождении атомов Nb в структуру обеих фаз (ионный радиус  $Nb^{5+}$   $r = 0,64\text{Å}$  больше чем радиус  $Ti^{4+}$   $r = 0,605\text{Å}$  [15]). Во всем диапазоне значений  $x$  образуются твердые растворы со структурой ССТО, а при  $x \geq 0,25$  – также растворы со структурой рутила. Для определения возможного состава рутиловой фазы мы отдельно синтезировали материалы в предположение образования твердых растворов состава  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$ , где значения  $z$  изменяли от 0 до 0,75. Присутствие в исследуемых образцах именно таких твердых растворов наиболее вероятно, так как параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  примесной рутиловой фазы (табл. 1) ограничиваются значениями параметров ячеек описанных в литературе крайних составов системы  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$  кристаллизующихся в структуре рутила:  $TiO_2$  ( $z=0,00$ ,  $a=4,5922\text{Å}$ ,  $c=2,9574\text{Å}$ ) [16] и  $Cu_{0,5}Ti_{0,5}NbO_4$  ( $z=0,75$ ,  $a=4,676\text{Å}$ ,  $c=3,02166\text{Å}$ ) [JCPDS 46-524].

Таблица 1  
Параметры элементарных ячеек продуктов синтеза материалов  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$

x	ССТО		Рутил	
	a, Å	c, Å	a, Å	c, Å
0	7,39068(6)	–	–	–
0,05	7,3953(2)	–	–	–
0,15	7,4052(2)	4,600(4)	2,966(5)	
0,25	7,4173(2)	4,618(2)	2,979(2)	
0,4	7,4353(3)	4,6456(7)	2,9924(7)	
0,5	7,4449(3)	4,6488(9)	2,9974(9)	

В результате синтеза материалов  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$  были получены практически однофазные образцы во всем изучаемом диапазоне  $z$ . На их рентгенограммах присутствуют очень яркие и узкие отражения характерные для структурного типа рутила. Замечены также линии примесной фазы, предположительно, со структурой ССТО. Точнее определить структурные характеристики этой фазы не позволяет слабая интенсивность ее рентгеновских отражений (рис. 3). Наличие небольшого количества примесей в продуктах полученных методом твердофазного синтеза представляет собой распространенное явление. Поэтому продукты синтеза обсуждаемых образцов можно рассматривать как твердый раствор, состав которого достаточно хорошо описывается химической формулой  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$ .

Размеры элементарных ячеек рутиловой фазы обнаруженной в образцах  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$  сопоставимы с размерами ячеек твердого раствора  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$  (табл. 2). Этот факт, а также соответствующий элементный состав образцов, свидетельствует в пользу того, что образующаяся в результате синтеза материалов  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$  фаза со структурой рутила с большой долей вероятности представляет собой сложный оксид  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$ .

Полученные данные указывают на то, что предложенная схема замещения (1) реализуется в очень узкой однофазной области составов  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$  с предельным значением  $x < 0,15$ . Однако, увеличение концентрации Nb в области составов  $x = 0,15 - 0,50$  ведет к дальнейшему росту размеров кристаллической решетки фазы со структурой ССТО, хотя эти составы неоднородны, они содержат также и твердый раствор  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$ . По-видимому, здесь происходит замещение по отличающейся от (1) схеме, или, что вероятнее, добавляются другие процессы, формирующие состав кристаллов твердых растворов. При этом, если судить по излому на зависимости  $I_{rut}/I_{CCTO}$  от  $x$  (рис. 2), которая отражает изменение концентрации рутиловой фазы от состава, таких процессов несколько. Рассматривая распределение химических элементов по фазам, образующимся в образцах составов  $x \geq 0,25$  можно заметить некоторый избыток кальция (относительно предполагаемого нами состава  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$ ) в фазе со структурой ССТО. Такой избыток возникает вследствие перехода небольших количеств титана, меди и ниобия в рутиловую фазу  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$ . Следует предположить, что в этой концентрационной области допированный ССТО сохраняет электронейтральность также и за счет снижения степени окисления элементов входящих в его состав, например,  $Cu^{2+}$  может восстанавливаться до  $Cu^+$  [13].

Относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  образцов системы  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$  увеличивается с ростом содержания ниобия (рис. 4). Величина  $\epsilon$  изменяется от 400 единиц для образцов без добавок до 4500 единиц для образцов с замещением 15% титана ниобием. Также происходит рост величины тангенса угла диэлектрических потерь  $tg \delta$  от 0,01 до 0,35 для образцов с замещением 0 и 15% соответственно (рис. 4). При значении  $x$  выше 0,15 наблюдается резкое увеличение  $tg \delta$  до 1 и значительно увеличивается проводимость образцов, что и приводит к ухудшению добротности материалов. Поскольку рост  $tg \delta$  совпадает со скачком концентрации примеси рутила в образцах (рис. 2), то увеличение проводимости может быть обусловлено свойствами примесной рутиловой фазы.

**Выводы.** Включение атомов ниобия в кристаллическую структуру ССТО происходит в широком диапазоне концентраций исследуемой системы (до  $x = 0,50$  включительно). Синтезированные образцы  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$  кроме основной фазы со структурой ССТО содержат также и фазу переменного состава  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$ , которая имеет структуру рутила. Механизм замеще-

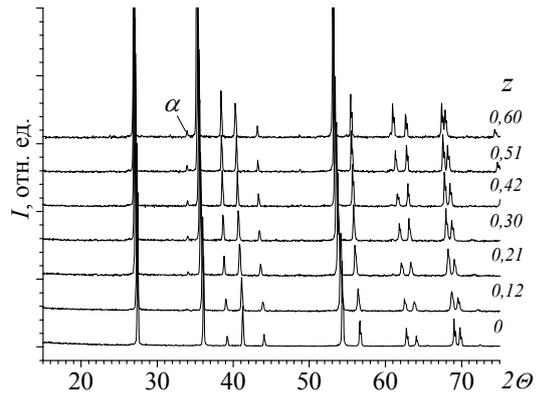


Рис. 3. Рентгенограммы образцов  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$  ( $\alpha$  – неизвестная фаза)

Таблица 2  
Параметры элементарных ячеек образцов  $Ti_{1-z}(Cu_{1/3}Nb_{2/3})_zO_2$

Z	a, Å	c, Å
0	4,5930(2)	2,9586(1)
0,12	4,6111(2)	2,9685(5)
0,30	4,6390(1)	2,9860(1)
0,42	4,6557(1)	2,9991(1)
0,51	4,66641(4)	3,00947(3)
0,60	4,67686(8)	3,02223(9)
0,75	4,6859(1)	3,04820(8)

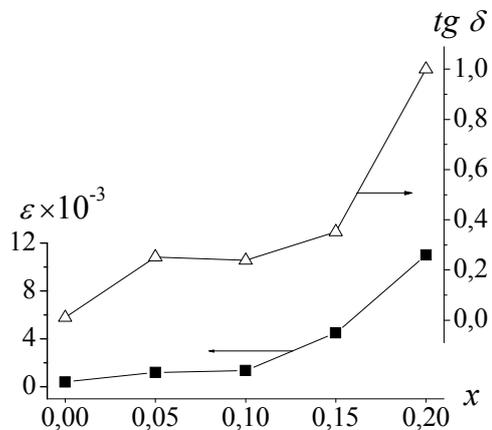


Рис. 4. Диэлектрические параметры образцов системы  $Ca_{(1-2x)}Cu_3Ti_{4(1-x)}Nb_{4x}O_{12}$

ния при больших концентрациях ниобия ( $x > 0,25$ ) нельзя объяснить только лишь образованием вакансий в подрешетке кальция. Вероятнее всего здесь добавляется изменение степени окисления катионов входящих в состав модифицированного ССТО, например, атомов меди. С увеличением содержания ниобия происходит рост диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. У образцов керамики, в которых 15% титана замещены ниобием,  $\varepsilon$  составляет около 4500,  $\operatorname{tg} \delta = 0,35$ , в то время как у полученных в таких же условиях образцов без добавки  $\varepsilon = 400$ ,  $\operatorname{tg} \delta = 0,01$ . Появление примеси со структурой рутила в материалах с содержанием ниобия  $x > 0,25$  ведет к резкому увеличению диэлектрических потерь, вероятнее всего, вследствие увеличения проводимости образцов. В дальнейших исследованиях требуется определение более точного состава основного продукта и зарядовых состояний атомов.

## РЕЗЮМЕ

Із використанням методів рентгенівської дифракції вивчена можливість заміщення титану на ніобій у структурі подвійного титанату кальцію-міді  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (ССТО). За керамічною технологією отримані зразки  $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4(1-x)}\text{Nb}_{4x}\text{O}_{12}$  із величинами  $x = 0,0-0,5$ . Показано, що на всьому досліджуваному інтервалі концентрацій  $x$  утворюється фаза зі структурою ССТО з періодами кристалічної решітки, які монотонно змінюються. Матеріали, модифіковані ніобієм, мають збільшену в декілька разів діелектричну проникність, при цьому діелектричні втрати також збільшені. Припускається, що погіршення добротності матеріалів обумовлено наявністю домішкової фази  $\text{Ti}_{1-z}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_2$  зі структурою рутилу.

*Ключові слова:* Nb-заміщений ССТО, фазовий склад, діелектричні властивості.

## SUMMARY

The possibility of substitution of Titanium for Niobium in the structure of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) was investigated using X-Ray powder diffraction. Ceramic technology was applied to fabricate of  $\text{Ca}_{(1-2x)}\text{Cu}_3\text{Ti}_{4(1-x)}\text{Nb}_{4x}\text{O}_{12}$  samples with  $x = 0,0-0,5$ . It was shown that CCTO-like structure phase with monotonically varying periods of the crystal lattice is formed over the entire range of  $x$  concentrations. Niobium doped materials have several times increased dielectric constant. The dielectric losses are also increased. It is assumed that materials quality deterioration is occurred due to the presence of  $\text{Ti}_{1-z}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_2$  impurity phase with rutile structure.

*Keywords:* Nb-substituted CCTO, phase composition, dielectric properties.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. High Dielectric Constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  Phases / M.A. Subramanian, Dong Li, N. Duan [et al.] // J. Solid State Chem. – 2000. – Vol. 151. – P. 323-325.
2. Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide / C.C. Homes, T. Vogt, S.M. Shapiro [et al.] // Science. – 2001. – Vol. 293. – P. 673-676.
3. Subramanian M.A.  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ru}_4\text{O}_{12}$  perovskites: high dielectric constants and valence degeneracy / M.A. Subramanian, A.W. Sleight // Solid State Science. – 2002. – Vol. 4. – P. 347-351.
4.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : One-step internal barrier layer capacitor / Derek C. Sinclair, Timothy B. Adams, Finlay D. Morrison, and Anthony R. West // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80, No 12. – P. 2153-2155.
5. Conducting grain boundaries in the high-dielectric-constant ceramic  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  / K. Chen, G.L. Li, F. Gao [et al.] // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 074101.
6. Fang T.-T. Evidence of the Internal Domains for Inducing the Anomalously High Dielectric Constant of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  / Tsang-Tse Fang and C.P. Liu // Chem. Mater. – 2005. – Vol. 17. – P. 5167-5171.
7. Li J. Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  / J. Li, A.W. Sleight, M.A. Subramanian // Solid State Communications. – 2005. – Vol. 135. – P. 260-262.
8. A polaronic stacking fault defect model for  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  material: an approach for the origin of the huge dielectric constant and semiconducting coexistence features / P.R. Bueno, R. Tararan, R. Parra [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – Vol. 42. – P. 055404.
9. Synthese et caractérisation d'une série de titanates perovskites isotopes de  $[\text{CaCu}_3](\text{Mn}_4)\text{O}_{12}$  / B. Bochu, M.N. Deschizeaux, J.C. Joubert [et al.] // J. Solid State Chem. – 1979. – Vol. 29. – P. 291-298.
10. Dielectric and magnetic properties of Fe- and Nb-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  / R.K. Grubbs, E.L. Venturini, P.G. Clem [et al.] // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P. 104111.
11. Electric and Dielectric Properties of Nb-Doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics / S.-H. Hong, D.-Y. Kim, H.-M. Park, Y.-M. Kim // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90, No 7. – P. 2118-2121.
12. Dielectric relaxation and giant dielectric constant of Nb-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics under dc bias voltage / P. Liu, Y. He, J.-P. Zhou [et al.] // Phys. Status Solidi A. – 2009. – Vol. 206, No 3. – P. 562-566.
13. Proofs of the Coexistence of Two Magnetic Contributions in Pure and Doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Giant Dielectric Constant Ceramics / J.F. Fernandez, P. Leret, J.J. Romero [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol. 92, No 10. – P. 2311-2318.
14. Dielectric properties of Nb-doped  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  electroceramics measured at high frequencies / M.A. Sulaiman, S.D. Hutagalung, M.F. Ain, Z.A. Ahmad // J. Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 493. – P. 486-492.
15. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Cryst. – 1976. – Vol. A32. – P. 751.
16. Swope R. J. H in rutile-type compounds: I. Single-crystal neutron and X-ray diffraction study of H in rutile / Swope R.J., Smyth J.R., Larson A.C. // American Mineralogist. – 1995. – Vol. 80. – P. 448-453.

Поступила в редакцію 01.10.2012 з.

## НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МОДИФИКАТОРЫ ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МОЛИБДЕНА В МОЛОКЕ

Н.Д. Щепина

Предложены новые палладий-комплексные химические модификаторы (комплексы Pd(II) с хромазуолом S и ксиленоловым оранжевым) при ЭТААС определении молибдена в молоке после его сухой минерализации, позволяющие снизить предел обнаружения Mo в 12 раз. Разработана ЭТААС методика определения Mo в молоке с  $Sr = 0,06$  и доказана правильность результатов.

*Ключевые слова:* молоко, атомно-абсорбционный метод анализа, молибден, химический модификатор.

**Введение.** Молибден является одним из незаменимых жизненно важных элементов для организма человека. В то же время избыток молибдена ведет к повышению активности ксантиноксидазы, повышению уровня мочевой кислоты, раздражению слизистых оболочек, пневмокониозу, угнетению кроветворения, лейкопении, снижению массы тела, происходит нарушение белкового обмена, которое приводит к заболеванию так называемой «молибденовой» подагрой [1 – 4], что характерно для некоторых районов Армении, где продукты естественно обогащены молибденом. Содержание молибдена в пищевых продуктах существенно зависит от его содержания в почве [3].

Наряду с кадмием, ртутью, свинцом, мышьяком, цинком, медью, оловом, железом, молибден включен Объединенной Комиссией ФАО/ВОЗ в ряд обязательных элементов при гигиеническом контроле пищевых продуктов. В то же время в ГОСТах и международных стандартах отсутствуют методики определения молибдена в пищевых продуктах.

**Постановка задачи.** Электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия (ЭТААС) является одним из основных методов определения микроколичеств металлов в пищевых продуктах. Однако определение молибдена в графитовых печах сопровождается рядом проблем, которые негативно сказываются на метрологических характеристиках его определения. Это – образование молибденом трудно-диссоциирующих карбидов; эффекты «памяти» графитовой печи, что приводит к неполной атомизации; потери в виде летучих соединений с элементами матрицы, что ведет к снижению чувствительности определения. Для устранения этих помех используются различные приемы.

Так, авторы [5] для устранения матричных влияний и снижения предела обнаружения молибдена в молоке использовали процедуру предварительного концентрирования и отделения матрицы с использованием ионообменника Амберлит IRA743 и 5% раствора гидроксида натрия в качестве элюента. Авторы [6] для уменьшения карбидообразования молибдена и уменьшения эффекта памяти использовали 1% добавку к инертному газу аргону различных фреонов ( $CCl_2F_2$ ,  $CHClF_2$ ,  $CHF_3$ ) и 2% добавку водорода. Авторы [2] для улучшения метрологических характеристик определения молибдена в обезжиренном молоке предлагают добавку европия и сложную предварительную процедуру обработки графитовой печи раствором ниобия.

Несмотря на это, существующие методики не удовлетворяют аналитиков из-за длительности определения, наличия дополнительных стадий отделения компонентов матрицы, применения токсичных газов, недостаточного предела обнаружения и плохой воспроизводимости.

Целью данной работы была разработка методики ЭТААС определения молибдена в пищевых продуктах, в частности в молоке, снижение предела обнаружения и устранения мешающих факторов путем химического модифицирования высокотемпературных процессов атомизации соединений молибдена в графитовой печи.

**Построение решения задачи.** Для решения поставленной задачи нами был предложен принципиально новый класс химических модификаторов – комплексные соединения Pd(II) с органическими лигандами. Ранее в качестве модификаторов использовали только неорганические соединения палладия –  $Pd(NO_3)_2$ , смесь  $Pd(NO_3)_2$  и  $Mg(NO_3)_2$ , восстановленный Pd [7]. Поскольку основным критерием в процессе выбора металлокомплексных модификаторов является устойчивость комплексов в растворе [8], в качестве органических лигандов были выбраны ксиленоловый оранжевый и хромазуол S, которые образуют устойчивые водорастворимые комплексы с ионом Pd(II) (табл. 1). Исследования проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Сатурн-3. Измерение аналитического сигнала молибдена проводили по одноручевой схеме с дейтериевым корректором неселективного поглощения. Регистрировали интегральную величину аналитического сигнала на резонансной линии молибдена 313,3 нм. Оптимальная программа нагрева электротермического атомизатора была следующей: стадия сушки в течение 15 с при 105°C, стадия пиролиза – 15 с при 800°C, стадия атомизации - 5 с при 2200°C. Эффективность добавки модификатора оценивали по величине прироста абсорбционности молибдена  $\Delta A = A - A_{хол}$ , где  $A$  и  $A_{хол}$  – величины аб-

сорбционности молибдена для раствора, содержащего модификатор и для раствора холостого опыта.

Таблица 1

Новые палладийкомплексные модификаторы для ЭТААС определения молибдена

Органический лиганд	Химический модификатор	Сокращенное название модификатора	Область существования комплекса	lg β*
хромазуrol S		PdXP	pH=4-5	8,02(pH=4)
ксиленоловый оранжевый		PdKO	от 1M HNO <sub>3</sub> до pH=1-2	10,3[9]

\* lgβ – условная константа устойчивости комплексного соединения

**Анализ результатов.** При исследовании эффективности предложенных палладийкомплексных модификаторов необходимо было установить оптимальные концентрации их применения. Проведенные предварительные измерения величины абсорбционности *A* молибдена в оптимальных условиях свидетельствуют, что оптимальная концентрация модификатора составляет 0,001 – 0,002 моль/л (рис. 1).

Ниже 0,001 моль/л прирост аналитического сигнала в присутствии модификатора снижается, выше 0,002 моль/л увеличивается собственное не-селективное поглощение модификатора (холостой опыт) и величина  $\Delta A$  также уменьшается. Следует отметить, что оптимальная концентрация палладийкомплексных модификаторов значительно ниже, чем, например, для одного из самых эффективных неорганических палладий-магниевого модификатора [10]. Так, для модификатора PdKO на каждое определение расходуется 2 мкг Pd, в то время как для Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 15 мкг Pd

Поскольку минерализаты пищевых продуктов содержат кислоты, следовало установить оптимальные диапазоны pH при использовании палладийкомплексных модификаторов.

Путем разбавления стандартного раствора молибдена готовили растворы с концентрацией молибдена(VI), при измерении которой в графитовой печи погрешность была минимальной. Добавляли аликвоту раствора соответствующего модификатора до его концентрации в растворе 0,001 моль/л и вносили азотную кислоту или раствор гидроксида калия до установления определенного уровня pH, который контролировали при помощи pH-метра. Аликвоту приготовленных таким образом растворов объемом 20 мкл помещали в графитовую печь и проводили измерение аналитического сигнала определяемого элемента в оптимальных условиях. Результаты исследования представлены на рис. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что оптимальный рабочий диапазон исследуемых комплексных соединений совпадает с их диапазоном существования (табл. 1). Так, комплекс палладия(II) с ксиленоловым оранжевым эффективен в сильноокислой среде (pH = 1-2), что дает возможность использовать этот модификатор для модификации азотнокислых растворов, которыми являются минерализаты пищевых продуктов. В сильноокислой среде при pH<1 также происходит разрушение комплекса в результате образования устойчивых нитратных комплексов [Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> и снижается эффективность модификатора.

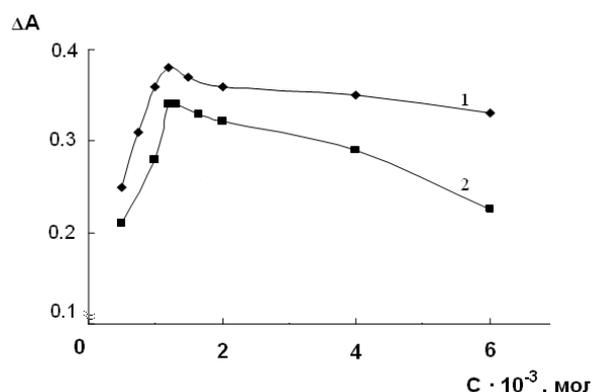


Рис. 1. Зависимость абсорбционности *A* молибдена от концентрации модификатора PdKO (1) и PdXP (2)

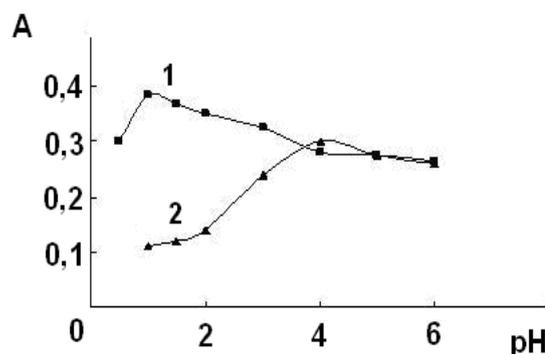


Рис. 2. Влияние pH на величину аналитического сигнала молибдена в присутствии 0,001 М PdKO(1) и 0,001 М PdXP(2)

Комплекс палладія(II) с хромазуолом починає руйнуватися уже при  $pH < 4$ , що, ймовірно, обумовлено входженням нітрат-іонів во внутрішню сферу комплексу. При  $pH > 5,5$  також відбувається руйнування комплексу, ймовірно, в результаті утворення малорастворимого гідроксида палладія ( $IP = 2 \cdot 10^{-29}$ ) [11]. В обох випадках руйнування комплексу призводить до зниження ефективності модифікатора.

Ефективність дії модифікаторів в складних системах прийнято оцінювати в основному по двом параметрам:

- термостабілізуючої здатності по відношенню до аналіту, яка виражається максимально можливою температурою піролізу, т.е. температурою, при якій не спостерігається втрати визначеного елемента ;

- зниженням межі виявлення і збільшенням чутливості визначення аналіту в присутстві модифікатора в реальному об'єкті.

Дослідження термостабілізуючої здатності запропонованих модифікаторів показали, що комплексні сполучення палладія(II) с хромазуолом і ксиленоловим помаранчевим дозволяють збільшити температуру піролізу до  $1800^{\circ}C$ , що на  $400^{\circ}C$  вище, ніж для розчинів молибдена без модифікатора.

Для характеристики чутливості в атомно-абсорбційному методі використовують поняття характеристичної маси  $m_{хар}$  (маса елемента, яка при внесенні в піч забезпечує поглинання  $A=0,0044$ ). Отримані наступні значення характеристичної маси для молибдена (пг): в розчині без модифікатора – 14; в присутстві комплексу палладія (II) с хромазуолом – 8; в присутстві комплексу палладія(II) ксиленоловим помаранчевим – 8. В відповідності з літературними даними, характеристична маса молибдена становить 10 пг [12], а при ЕТААС визначенні в харчових продуктах знаходиться в діапазоні 17-25 пг [5, 6]. Т. е., запропоновані модифікатори не тільки термостабілізують молибден при його ЕТААС визначенні, але і підвищують чутливість визначення.

При дослідженні ефективності модифікаторів в усунюванні матричних перешкоджень звичайно використовують величину максимально допустимої концентрації моделі матриці, викликаючої менше 10% зміни аналітичного сигналу визначеного елемента в присутстві модифікатора [10]. Такими моделі матрицями є хлорид і сульфат натрію - неотъемлемі компоненти комплексних матриць більшості харчових продуктів.

Значення максимально допустимих концентрацій моделі матриць, визначені в оптимальних умовах в присутстві модифікаторів і без них представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Максимально допустима концентрація моделі матриць при ЕТААС визначенні молибдена в присутстві палладійкомплексних модифікаторів

Хімічний модифікатор	Максимально допустима концентрація матриці, г/л	
	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Без модифікатора	2	0,05
PdXP	10	4,0
PdKO	10	4,5

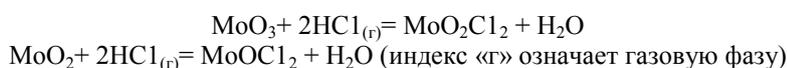
Видно, що обидва модифікатори ефективні в депресуючих моделі матрицях. Для розчину молибдена без модифікатора граничні концентрації моделі матриць в 5-80 раз менше.

Можно припустити, що механізм дії палладійкомплексних модифікаторів зводиться до піролізу модифікаторів при низьких температурах з утворенням відновленого палладія, який футерує поверхню графітової пічки і взаємодіє з відновленим молибденом з утворенням інтерметаллідів або твердих розчинів. Утворення таких сполучень дозволяє термостабілізувати елемент і затримати появу аналітичного сигналу на декілька сотень градусів вище, ніж в відсутстві палладія; запобігає утворенню термостійких карбідів молибдена MoC і Mo<sub>2</sub>C; придуляє реакції, що ведуть до втрати молибдена на стадії піролізу в присутстві сульфат- і хлорид-іонів. Так, наприклад, в присутстві сульфат-іонів можуть протікати реакції [13]:



MoS<sub>2</sub> возгоняється з розкладом уже при  $1200^{\circ}C$ , що і пояснюється втратою Mo і зниженням сигналу.

В присутстві хлоридної матриці падіння сигналу пояснюється можливістю протікання наступних реакцій:



MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> і MoOCl<sub>2</sub> – дуже летючі сполучення, що і призводить до предатомізаційних втрат Mo. Палладій каталізує процес відновлення молибдена до вільного металу і розкладання матриці, що в свою чергу сприяє її повному видаленню [14].

На основе проведенных исследований нами разработана ЭТААС методика определения фоновых количеств молибдена в молоке с использованием химического модификатора – комплекса палладия(II) с ксиленоловым оранжевым.

Аликвоты анализируемого молока 40 мл помещали в фарфоровые чашки, предварительно обработанные горячей азотной кислотой, и проводили сухую минерализацию по ГОСТ 26929-94 [15]. Полученную золу растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты и переносили в мерные колбы вместимостью 25 мл. Разбавляли до метки дистиллированной водой и перемешивали. Определение концентрации молибдена проводили по градуировочному графику методом добавок. В мерные пробирки емкостью 10,0 мл вносили аликвоты раствора минерализата молока объемом 1,00 мл, прибавляли 0; 0,30; 0,60; 0,90; 1,20; 1,50 мл разбавленного стандартного раствора молибдена(VI) с концентрацией 100 мкг/л и 2 мл 0,005 М водного раствора модификатора PdKO, разбавляли до метки дистиллированной водой и перемешивали. Аликвоты 20 мкл анализируемых, холостых и градуировочных растворов дозировали на стенку графитовой печи с пиролитическим покрытием. Оптимальная программа нагрева электротермического атомизатора была следующей: стадия сушки в течение 30 с при 105°C, стадия пиролиза – 20 с при 1600°C, стадия ускоренного разогрева до 2600°C – 0,25 с, стадия атомизации – 5 с при 2400°C при отключенном потоке аргона. Проверку правильности результатов проводили методом «введено-найденно». В табл. 3 приведены результаты определения содержания молибдена в молоке агрофирмы шахты им. Засядько (г. Донецк).

Таблица 3

Результаты ЭТААС определения молибдена в молоке агрофирмы шахты им. А.Ф.Засядько с модификатором PdKO (n=5; P=0,95).

Введено, мг/кг	Найдено	
	$\bar{C} \pm \delta$ , мг/кг	$S_r$
–	0,053±0,004	0,063
0,1	0,152±0,011	0,057

Предел обнаружения, определенный по 3 $\sigma$ - критерию, составляет 0,008 мг/кг, относительное стандартное отклонение  $S_r$  не превышает 0,06. Учитывая среднее содержание молибдена в пищевых продуктах в мг/кг (молоко – 0,05, мясо – 0,1, рыба – 0,35, овощи – 0,1 [16]), можно утверждать, что разработанная методика позволяет надежно контролировать качество пищевых продуктов с точки зрения содержания в них молибдена. Введение химического модификатора PdKO позволило снизить предел обнаружения Mo в молоке в 12 раз, не прибегая к методам концентрированию, и уменьшить относительное стандартное отклонение в 3 раза.

**Выводы.** Предложены новые палладийкомплексные химические модификаторы (комплексы Pd(II) с хромазуолом S и ксиленоловым оранжевым) при ЭТААС определении молибдена в молоке после его сухой минерализации, позволяющие снизить предел обнаружения Mo на стандартном оборудовании в 12 раз, не прибегая к предварительному концентрированию. Разработана ЭТААС методика определения Mo в молоке с  $S_r = 0,06$  и доказана правильность результатов.

## РЕЗЮМЕ

Запропоновано нові палладійкомплексні хімічні модифікатори (комплекси Pd(II) с хромазуолом S і ксиленоловим оранжевим) при ЕТААС визначенні молібдену в молоці після його сухої мінералізації, що дозволяють знизити межу виявлення Мо в 12 разів. Розроблено ЕТААС методику визначення Мо в молоці з  $S_r = 0,06$  і доведено правильність результатів.

*Ключові слова:* молоко, електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія, молібден, хімічний модифікатор.

## SUMMARY

A new chemical modifiers – complexes of Pd(II) with hromazurol S and xylenol orange were proposed for ETAAS determination of molybdenum in milk after dry mineralization, allowing to decrease detection limit of Mo in 12 times. ETAAS method for determination of Mo in milk with  $S_r = 0,06$  was designed and the accuracy of the results was proved.

*Keywords:* milk, electrothermal atomic absorption spectroscopy, molybdenum, chemical modifier.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Оберлис Д. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных / Д. Оберлис, Б. Харланд, А. Скальный – СПб.: Наука, 2008. – 544 с.
2. Flavia Regina de Amorim. Direct Determination of Molybdenum in Milk and Infant Food Samples Using Slurry Sampling and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry / Flavia Regina de Amorim & Milton Batista Franco & Clesia Cristina Nascentes & Jose Bento Borba da Silva // Food Anal. Methods – 2011. – № 4. – P. 41-48.
3. Микроэлементы в питании человека. Сер. техн. докладов - Женева: ВОЗ, 1975. – № 532. – 74 с.
4. Руководство по потребностям человека в пищевых веществах. Сер. техн. докладов. – Женева: ВОЗ, 1976. – № 61. – 64 с.

5. I. Lopez-Garcia. Liquid chromatography–electrothermal atomic absorption spectrometry for the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant formulas / I. Lopez-Garcia, P. Vinas, R. Romero-Romero, M. Hernandez-Cordoba. // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – № 597. – P. 187-194.
6. Hans-Joachim Heinrich. Investigations on Freon-assisted atomization of refractory analytes (Cr, Mo, Ti, V) in multielement electrothermal atomic absorption spectrometry / Hans-Joachim Heinrich, Ralf Matschat. // *Spectrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 62, No 8. – P. 807-816
7. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А. А. Пупышев. – М.: Техносфера, 2009. – 782 с.
8. Алемасова А. С. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе / А. С. Алемасова. – Донецк: ДонГУ, 1997. – 297 с.
9. Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений / Р. Пршибил. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
10. Welz B. Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Performance for the determination of 21 elements / B. Welz, G. Schlemmer, J.R. Mudakavi // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1992. – Vol. 7. – P. 1257-1271.
11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
12. Хавезов И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Цалев. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
13. Зеликман А. Н. Молибден / А. Н. Зеликман. – М.: Металлургия. 1970. – 440 с.
14. Волынский А. Б. Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А. Б. Волынский // *Журн. анал. химии*. – 2004. – Т. 59, № 6. – С. 566-586.
15. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов: ГОСТ 26929-94. – [Дата введения 1996-01-01]. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2008. – 16 с. – (Межгосударственный стандарт).
16. Химический состав пищевых продуктов. Кн. 2: Справочные таблицы содержания аминокислот, жирных кислот, витаминов, макро- и микроэлементов, органических кислот и углеводов / Под ред. И. М. Скурихина, М. Н. Волгарева. – М.: Агропромиздат, 1987. – 360 с.

*Поступила в редакцию 15.06.2012 г.*

УДК 504.064.3

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО БИОМОНИТОРИНГА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЛУОРОМЕТРИИ ХЛОРОФИЛЛА ФИТОПЛАНКТОНА**

С.В. Беспалова, С.М. Романчук, Н.М. Лялюк, Д.Н. Афанасьев, А.В. Васильев, И.Н. Старшинов, Е.С. Сергеева

Впервые в Украине разработаны основы технологии автоматизированного биомониторинга объектов водной среды на принципах высокочувствительной *in situ* флуориметрии хлорофилла фитопланктона. На примере водного бассейна р. Кальмиус экспериментально оценены биоиндикационные возможности использования флуориметрии для техногенно-трансформированных водных объектов промышленных регионов. В качестве основы государственной системы биомониторинга водной среды предложена концепция распределенной автоматизированной системы на основе сети автоматических измерительных станций.

*Ключевые слова:* водные ресурсы, биомониторинг, биоиндикация, фитопланктон, флуориметрия.

**Введение.** В условиях интенсивного водопотребления и усиления техногенной нагрузки на окружающую среду водоснабжение становится одной из глобальных проблем общественного развития [1]. При этом на первое место выходят задачи всестороннего контроля качества воды и состояния водных объектов в целом [2]. Традиционный подход к экологическому мониторингу базируется на количественной оценке факторов среды различными физическими и химическими методами диагностики. В частности, при мониторинге водной среды основное внимание уделяется измерению температуры, мутности, рН, электропроводности, содержания загрязняющих веществ (поллютантов) относительно стандартов предельно допустимых концентраций посредством так называемых «контактных» методов (спектроскопия, хроматография, кондуктометрия, гравиметрия, титриметрия, электрохимия и др. [3]). В последнее время их также эффективно дополняют основанные на дистанционном зондировании «бесконтактные» методики [3], которые позволяют получать пространственные распределения отдельных физико-химических показателей водных объектов.

Однако, при реализации систематического мониторинга указанные методы демонстрируют два основных недостатка. Во-первых, проводимые измерения трудоемки и имеют высокую себестоимость, обусловленную необходимостью применения дорогостоящих реактивов, специальных датчиков и уникальных лабораторных приборов; во-вторых, они не позволяют напрямую оценивать степень влияния неблагоприятных факторов среды на состояние живого мира, в частности, человека.

Физико-технические средства принципиально не способны в полном объеме диагностировать все возможные варианты состояния среды обитания. Что касается другой составляющей биосферы – биоты, включающей человека, то техника бессильна дать полное представление о происходящих в ней изменениях, о ее жизнеспособности. Разнообразие неблагоприятных экологических факторов по номенклатуре, уровням, дозам, сочетаниям, взаимодействиям между собой и биотой столь велико, что только организм, популяция, биоценоз способны объективно отразить силу комплексного воздействия факторов стресса [4, 5]. Именно живой организм представляет собой наиболее чувствительный и интегральный индикатор состояния среды.

Поэтому наиболее актуальным в данное время является разработка технологий биомониторинга [6, 7], которые предполагают анализ показателей жизнедеятельности, выбранных по определенным признакам тестовых организмов или их групп (биоиндикаторов) для оценки состояния среды. Помимо интегрирования «слабых» воздействий такой подход потенциально позволяет диагностировать на ранних стадиях появление новых факторов влияния на экосистему (например, новых видов поллютантов), которые не имели места ранее, и, следовательно, не контролировались традиционными методами.

Трудности реализации биомониторинга обусловлены, в частности, наличием так называемого «динамического фона» (непостоянство начальных условий по различным характеристикам среды), корректный учет которого требует усложнения обработки измеряемых сигналов и дополнительной калибровки. Получение необходимого объема информации возможно только при наличии множества точек, распределенных по исследуемому региону, в которых необходимо непрерывно измерять комплекс физико-химических и биоиндикационных параметров. Решение этой задачи возможно путем построения распределенных автоматизированных систем экологического мониторинга.

За последние 4 года в мире (Израиль [8], Индия [9], Уганда [10], Россия [11] и др.) реализован целый ряд научных проектов по системному мониторингу водных объектов с применением в качестве биоиндикаторов водорослей. В разных странах также регулярно анализируются перспективы подобных работ (Индонезия [12], Китай [13]). В Европе данная тематика уже давно перешла от научных исследо-

ваний к масштабной практической реализации. Примером такой функционирующей системы является проект EASE [14], направленный на комплексный мониторинг экологического состояния бассейна р. Эльба с помощью автоматических измерительных станций.

Для Украины проблемы чистоты гидросферы стоят особенно остро ввиду сильной изношенности систем водозабора, -очистки и -отвода. Поверхностные водоемы, обеспечивая основную потребность населения в питьевой воде, являются в то же время аккумуляторами отработанных промышленных и канализационных вод. Государственная целевая программа «Питьевая вода Украины» (2011-2020 гг.) [15], направленная на повышение экологической безопасности населения, одним из приоритетов ставит усовершенствование контрольно-аналитической базы мониторинга качества воды.

В этой связи развитие биомониторинга как средства комплексного прогнозирования негативных воздействий загрязненной водной среды на человека становится одной из приоритетных задач. Кроме того, Стратегия государственной экологической политики [16] предполагает внедрение в Украине к 2020 г. ряда норм и принципов экологической безопасности, принятых Европейским Союзом, где биомониторинг давно является одним из обязательных направлений.

Таким образом, в настоящее время возникла необходимость разработки национальных технологий биомониторинга, что позволит существенно сократить бюджетные расходы в будущем. Однако, несмотря на значительное количество исследований, проводимых в Украине по биоиндикации водной среды с использованием водорослей и, в частности, фитопланктона [17 – 22], до сих пор не ставилась задача непрерывного динамического биомониторинга состояния водных ресурсов на основе распределенной системы автоматических измерительных станций (АИС).

Развитие технологий биомониторинга, в первую очередь, важно для регионов с высокой концентрацией предприятий тяжелой промышленности, таких как Донбасс. Их особенность состоит в том, что необратимые процессы изменения биоты под влиянием негативных воздействий имеют значительные временные рамки и продолжаются в настоящее время. Это позволяет использовать такие регионы в качестве полигонов для натуральных наблюдений за поведением разнообразных живых систем в условиях техногенной нагрузки, и разрабатывать на этой основе современные технологии биомониторинга.

В Донецком национальном университете (ДонНУ) с 2003 года реализуется научно-практическая и образовательная Программа по разработке комплекса биологических способов контроля и восстановления экологического состояния среды [23]. Систематические исследования разнообразных биологических систем в экологически неблагоприятных условиях Донбасса [24 – 27] (в том числе и в направлении альгологии [28 – 31]), позволили накопить значительный опыт в вопросах выявления эффективных биоиндикаторов, разработать методики их анализа, апробации и определить основы практического использования.

Стратегия государственной экологической политики [16] также предполагает создание единой автоматизированной подсистемы сбора, обработки, проведения анализа и хранения экологических данных, что выводит на первое место разработку именно автоматизированных средств мониторинга.

В ДонНУ активно разрабатываются способы автоматизированного управления, сбора, передачи и обработки информации для потребностей коммунального хозяйства и экологического мониторинга [32, 33], а также ведется поиск способов их интеграции в существующие системы.

В направлении автоматизированного биомониторинга в ДонНУ ранее были разработаны основы комплекса автоматизированного биомониторинга [34], который использует фитопланктон в качестве биоиндикатора и может стать основой для создания АИС.

Целью настоящей работы является разработка основ технологии автоматизированного биомониторинга водной среды с использованием флуориметрии хлорофилла фитопланктона *in situ*.

**Фитопланктон как биоиндикатор.** Фитопланктон – это способная к фотосинтезу часть гидробиоценоза, которая по ряду причин является удобным биоиндикатором для построения эффективной технологии оценки экологического состояния водных ресурсов [35].

Наличие у фитопланктона флуоресценции, которая связана с фотосинтетическим аппаратом (ФСА), позволяет рекомендовать данный показатель как биоиндикационный и регистрировать его с помощью хорошо разработанных методов фотометрии, в частности, флуориметрии [36]. Данный метод обладает следующими преимуществами над другими методами биомониторинга.

1. Быстродействие (первичных измерений).
2. Высокая чувствительность.
3. Возможность автоматизации (нет необходимости дополнительной обработки биоматериала).
4. Метод основан на молекулярном уровне реагирования на факторы стресса. При этом, регистрация на надорганизменном уровне дает возможность интегрировать малые воздействия по времени.
5. Возможность дифференциации разных групп фитопланктона и, следовательно, отслеживания динамики биоразнообразия.
6. Возможность оценки концентрации хлорофилла фитопланктона и состояния ФСА.

Таким образом, метод флуориметрии дает уникальное сочетание возможностей исследовать реакцию живой системы на внешние воздействия, начиная с молекулярного уровня до клеточного и надорга-

низменного по комплексу параметров.

Для оценки эффективности метода флуорометрии при биоиндикации водоемов техногенно-трансформированного Донбасса была исследована динамика концентрации хлорофилла *a* ( $n_F$ ) в фитопланктоне в течение вегетационного периода 2012 г..

Для этой цели использовали специализированный флуорометр фитопланктона РНУТО-РАМ фирмы Walz (Германия), который позволяет оценивать по методу флуорометрии как общую для фитопланктона величину  $n_F$ , так и значения концентраций для доминирующих в нем систематических групп – синезеленых, зеленых и диатомовых водорослей.

В качестве объекта исследований была выбрана р. Кальмиус, поскольку она является одной из наиболее техногенно нагруженных водных артерий Донбасса (образует 4 водохранилища; протекает через г. Донецк и г. Мариуполь с рядом крупных предприятий добывающей, перерабатывающей и энергетической промышленности; протекает по сельскохозяйственным угодьям). Забор проб производился относительно двух первых от истока крупных предприятий – шахты им. А. Ф. Засядько и ЗАО «Донецксталь»–металлургический завод». На рис. 1, а приведена упрощенная карта рассматриваемой части бас-

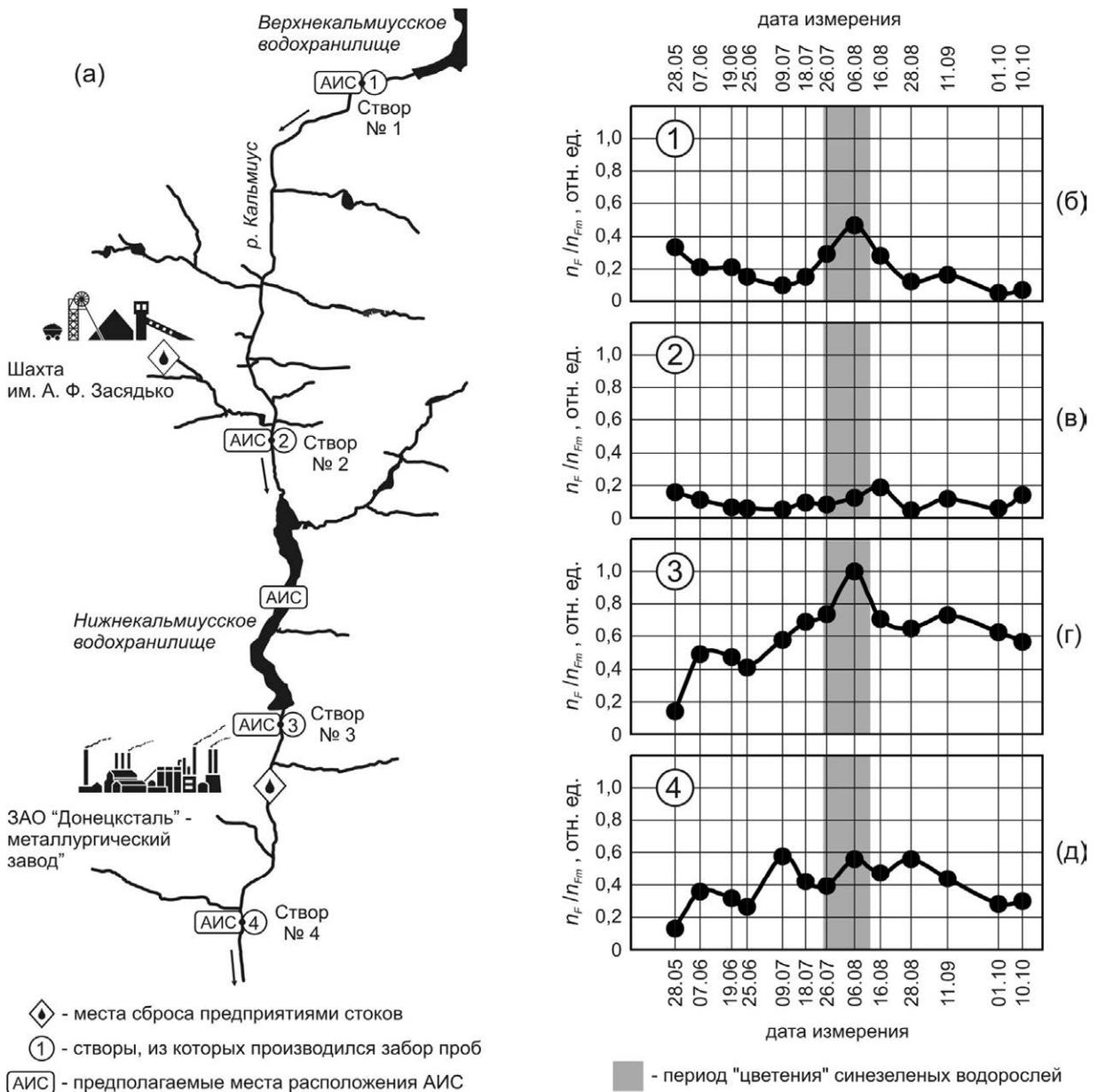


Рис. 1. Бассейн р. Кальмиус (а). Относительное изменение концентрации хлорофилла *a* в фитопланктоне р. Кальмиус: в истоке, створ № 1 (б), после стоков шахты им. А. Ф. Засядько, створ № 2 (в); до стоков ЗАО «Донецксталь»–металлургический завод, створ № 3 (г); после сбросов стоков ЗАО «Донецксталь»–металлургический завод, створ № 4 (д)

сейна р. Кальмиус и указаны (круги с номерами) 4 створа, в которых отбирали пробы. Створ № 1 – на выходе Верхнекальмиусского водохранилища (резервное питьевого водоснабжения). Учитывая, что водохранилище образовано практически у истока реки и поблизости отсутствуют промышленные предприятия, можно считать, что экологическая обстановка в створе № 1 не значительно отличается от истинного истока. Створ № 2 – на слиянии р. Кальмиус с притоком, в который сливаются отработанные воды шахты им. А. Ф. Засядько. Створ № 3 – на выходе Нижнекальмиусского водохранилища и створ № 4 – ниже по течению от места слива стоков ЗАО «Донецксталь»–металлургический завод».

На рис. 1, б–д представлены нормированные на максимальное по всем измерениям значение  $n_{Fm} = 54,64$  мкг/дм<sup>3</sup> зависимости  $n_F(t)$  от времени для створов № 1–4 соответственно. Как видно, наибольшая концентрация хлорофилла *a* отмечалась в створе № 3 (до сбросов стоков ЗАО «Донецксталь»–металлургический завод»), рис. 1, з. Среднее для створа № 3 значение концентрации составляло  $\langle n_F \rangle = (32,79 \pm 7,88)$  мкг/дм<sup>3</sup>, тогда как для источника данный показатель был в 3 раза меньшим –  $\langle n_F \rangle = (10,98 \pm 4,99)$  мкг/дм<sup>3</sup>. Такое различие можно объяснить «накопительным» эффектом Нижнекальмиусского водохранилища (зарегулированный водоем).

Сравнение результатов для створов № 1 и № 2, а также № 3 и № 4 показало, что концентрация хлорофилла значительно снижалась после попадания в водную среду поллютантов. Так,  $\langle n_F \rangle$  уменьшалось почти в 2 раза после сбросов в р. Кальмиус отработанных вод шахты им. А. Ф. Засядько (ср. рис. 1, б и в) и почти в 1,6 раза после стоков ЗАО «Донецксталь»–металлургический завод» (ср. рис. 1, з и д).

Следует отметить, что максимум  $n_F$ , который наблюдали в конце июля – начале августа, лежал в пределах периода «цветения» синезеленых водорослей (выделено серым фоном на рис. 1, б–д). При этом как видно из рис. 1, в и д в створах с повышенным техногенным эффектом (№ 2 и № 4, соответственно) пики  $n_F$  практически неразличимы на фоне общего колебания зависимости  $n_F(t)$ . Отсюда можно предположить, что попадающие в воду поллютанты изменяют абиотические условия существования водорослей, вызывая эффект усреднения максимумов развития.

Таким образом, флуориметрический метод позволяет в техногенно-трансформированных водоемах определять концентрацию хлорофилла *a* фитопланктона  $n_F$  и прогнозировать тенденции ее изменения; оценивать степень развития фитопланктона; определять наличие экологически неблагоприятных факторов (в том числе поллютантов); прогнозировать гиперразвитие микроводорослей, т. е. выделять периоды «цветения».

Для выяснения дополнительных возможностей метода флуориметрии было исследовано влияние выбросов в створе № 4 (после сброса стоков ЗАО «Донецксталь»–металлургический завод», рис. 1, а) на развитие доминирующих в фитопланктоне систематических групп водорослей. На рис. 2 представлены распределения  $n_F$ , нормированных на максимальное значение  $n_{Fm} = 23$  мкг/дм<sup>3</sup>, по систематическим группам для створов № 3 и № 4 (рис. 2 (а) и (б) соответственно). Т. к. измерения проводились в мае 2012 г., то в

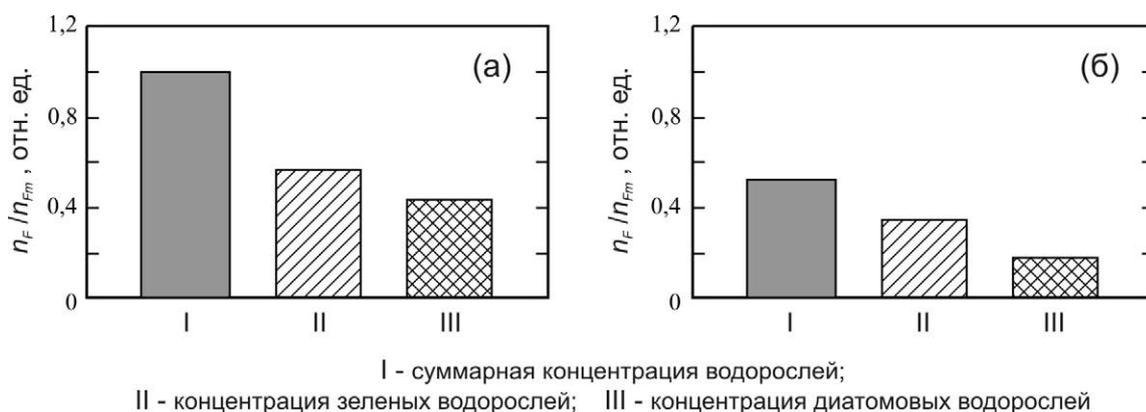


Рис. 2. Концентрация хлорофилла *a* для различных групп водорослей фитопланктона до стоков ЗАО «Донецксталь»–металлургический завод», створ № 3 (а) и после них, створ № 4 (б).

составе фитопланктона доминировали только две группы микроводорослей – зеленые и диатомовые. Как видно, общее уменьшение  $n_F$  сопровождалось значительным снижением концентрации всех групп водорослей. Это позволяет в дополнение к флуориметрическому определению концентрации хлорофилла использовать «показатель биоразнообразия» в качестве дополнительного параметра при биоиндикации.

**Измерительная процедура.** Флуоресценция фитопланктона обусловлена, преимущественно, хлорофиллом *a*, отвечающим за энергетическое обеспечение фотосинтеза. Возникающее при поглощении внешнего света возбуждение его молекул, которые входят в состав ФСА клеток, может быть снято тремя конкурирующими путями – фотохимические реакции, флуоресценция и тепловая диссипация [36], см. рис. 3, *a*. В последние два процесса свой вклад также дают молекулы хлорофилла, которые по разным причинам не входят в ФСА (в том числе из-за нарушений целостности клеток при воздействиях извне), а

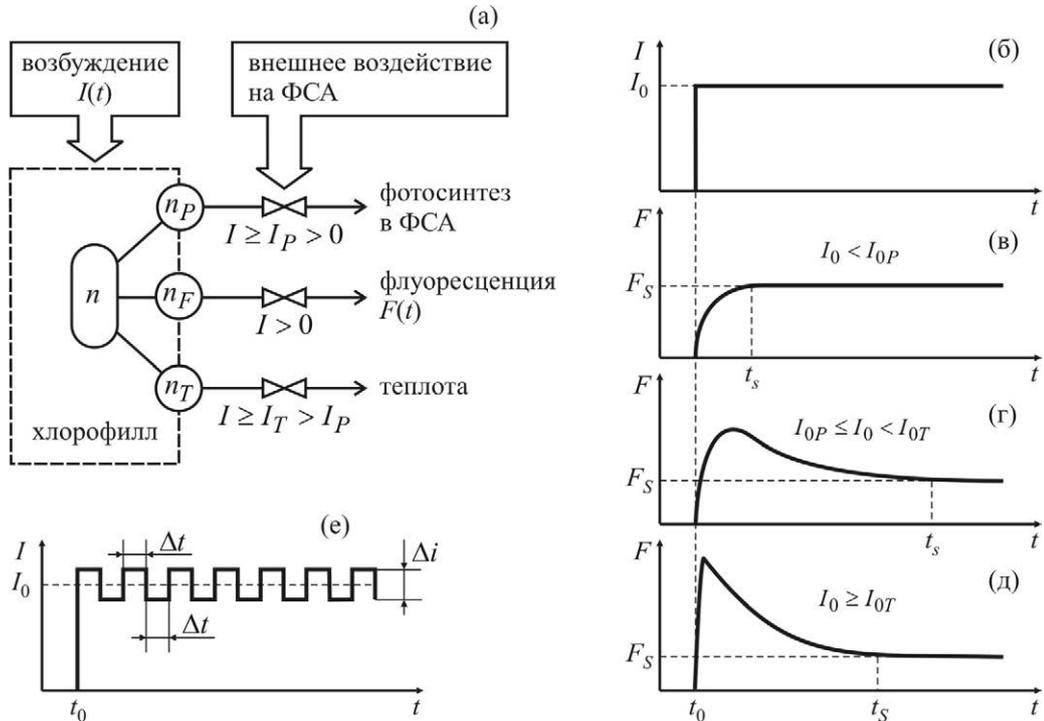


Рис. 3. Способы снятия возбужденного состояния хлорофилла (а); профиль интенсивности возбуждающего света для получения кривых флуоресценции (б); кривые флуоресценции для разных значений амплитуды интенсивности возбуждающего света [36] (в)–(д); профиль интенсивности возбуждающего света, используемый для построения автоматизированной системы (е), масштаб не выдержан в целях наглядности

также некоторые другие пигменты пластид. Зависимость интенсивности флуоресцентного свечения  $F$  от интенсивности возбуждающего света  $I$  принято выражать соотношением

$$F(I) = a \cdot \varphi_F(I) \cdot I,$$

где  $a$  – коэффициент поглощения света средой, а  $\varphi_F$  – квантовый выход флуоресценции, который в общем случае зависит от  $I$  и других внешних факторов. Данное выражение удобно представить в виде:

$$F(I) = 1/C \cdot n_F(I) \cdot I, \tag{1}$$

где  $C$  – зависящий от  $a$  размерный параметр, который можно принять постоянным при относительно малых концентрациях фитопланктона и определять, например, с помощью калибровки;  $n_F$  – парциальная эффективная концентрация молекул хлорофилла, которые снимают свое энергетическое возбуждение путем флуоресценции. Общая эффективная концентрация хлорофилла  $n$  определяется суммой  $n_F$  и парциальных эффективных концентраций молекул, которые переходят в основное состояние посредством фотохимических реакций ( $n_P$ ) и выделения теплоты ( $n_T$ ) соответственно:

$$n = n_P + n_F + n_T. \tag{2}$$

Если при измерении не происходит разрушения хлорофилла, то можно считать, что  $n \approx const$ , и для оценки экологической обстановки по состоянию ФСА (т. е. по величине  $n_P$ ) достаточно определить значения  $n_F$  и  $n_T$ . Рис. 3, *в–д* демонстрирует упрощенные временные зависимости  $F(t)$  [36], которые с учетом зависимости (1) эквивалентны  $n_F(t)$ , после возбуждения предварительно выдержанной в темноте пробы фитопланктона светом постоянной интенсивности  $I_0$ , включенным при  $t = t_0$ , рис. 3, *б*. Для слабого возбуждения ( $I_0 < I_{0P}$ , где  $I_0 < I_{0P}$  – некоторая пороговая интенсивность, рис. 3, *в*) фотохи-

мические реакции маловероятны и флуоресценция является доминирующим механизмом релаксации ( $n_F \approx const$ ,  $n_P \approx n_T \approx 0$ ,  $F \approx F_S$ ). При  $I_0 \geq I_{0P}$  (рис. 3, з) активируется процесс фотосинтеза, время жизни возбужденного состояния для которого больше, чем для флуоресценции, вследствие чего на  $F(t)$  наблюдается максимум вблизи  $t = t_0$ . При этом  $n_F$  постепенно уменьшается за счет возрастания  $n_P$ , тогда как  $n_T \approx 0$ . В режиме  $I_0 \geq I_{0T}$  (рис. 3, д) световой поток «закачивает» в хлорофилл энергии намного больше, чем может потребить ФСА, при этом реализуется механизм тепловой диссипации с малым временем жизни возбужденного состояния, что приводит к пикообразному максимуму при  $t = t_0$ , а уменьшение  $n_F$  сопровождается ростом как  $n_P$ , так и  $n_T$ .

Как видно из рис. 3, в – д через определенное время  $t = t_S$  зависимость  $F(t)$  выходит на насыщение, при этом  $F \approx F_S \approx const$ ,  $n_F \approx n_{FS} \approx const$ . Величину  $n_{FS}$  удобно использовать для измерений, в частности, общей концентрации хлорофилла  $a$  фитопланктона (т. к., очевидно, что  $n = D \cdot n_{FS}$ , где  $D$  – константа) и, соответственно, концентрации фитопланктона. Такие измерения необходимы для раннего предупреждения процессов «цветения» воды, которое является одной из наиболее распространенных причин нарушения экологического состояния водных объектов.

По причине зависимости формы реальной временной зависимости флуоресценции от внешних условий для определения  $t_S$  и  $n_{FS}$  следует фиксировать и обрабатывать достаточно протяженный участок  $F(t)$  (вплоть до десяти секунд), который достоверно выходит на насыщение. Главная проблема при этом заключается в измерении слабых световых потоков. При использовании освещения пробы фитопланктона светом постоянной интенсивности собственные шумы источника света и измерительного тракта могут существенно превосходить пределы изменения  $F(t)$ . Для преодоления этой проблемы уже длительное время применяются разнообразные методы модуляции светового потока (см., например [37]) с последующим измерением флуоресцентного отклика на частотах, кратных модуляционной. В этом случае для определения  $n_F$  удобно рассматривать дифференциальную форму выражения (1):

$$C \cdot \frac{\partial F(I)}{\partial I} = \frac{\partial n_F(I)}{\partial I} \cdot I + n_F(I). \quad (3)$$

В настоящей работе используется возбуждение светом постоянной интенсивности  $I_0$ , который модулируется периодическим импульсным сигналом  $i(t)$  с шириной импульсов  $\Delta t = 2$  мкс, скважностью 2 и амплитудой  $\Delta i \ll I_0$ , т. е.  $I(t) = I_0 + i(t)$  как схематически изображено на рис. 2, е. Поскольку все измерения выполняются при достаточно больших интенсивностях возбуждения ( $I_{0P} \leq I_0 \leq I_{0T}$ ), то  $n_F(I) = n_F(I_0 + i) \approx n_F(I_0)$ , т. е. концентрация флуоресцирующего хлорофилла определяется, главным образом, высоким значением (по сравнению с  $i$ ) постоянной составляющей интенсивности  $I_0$ .

Кроме того,  $\partial I = \partial(I_0 + i) = \partial i \approx \Delta i$ , т. к.  $I_0 = const$ . Тогда  $\frac{\partial n_F(I)}{\partial I} = \frac{\partial n_F(I_0)}{\partial i} \approx 0$  и, соответственно,

(3) может быть записано в виде:

$$n_F \approx C \cdot \frac{\partial F(I_0 + i)}{\partial i} \approx C \cdot \frac{\Delta F}{\Delta i}, \quad (4)$$

где  $\Delta F$  – измеренная методом синхронного детектирования средняя за интервал  $\Delta t$  интенсивность флуоресцентного свечения. Величина  $\Delta F/\Delta i$ , или отдача флуоресценции [37], удобна тем, что не требует точной калибровки прибора для измерения абсолютных величин интенсивности светового потока.

**Автоматическая измерительная станция (АИС).** Станция содержит набор датчиков физико-химических параметров и флуорометрическую систему для измерения концентрации хлорофилла  $n_F$ . Флуорометрическая система использует в качестве фотоприемника модуль фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) Hamamatsu H10721, работающего в режиме счета фотонов [38]. Данный режим сочетает способность регистрации слабых световых потоков с возможностью отсеки собственных шумов измерительного преобразователя и, соответственно, позволяет получить высокое отношение «сигнал / шум». Счет импульсов фототока ФЭУ реализован на асинхронных счетчиках с последующей цифровой фильтрацией отсчетов микропроцессором и передачей результатов в ЭВМ [39].

Как отмечалось выше основной трудностью в реализации технологий биоиндикации, особенно ориентированных на работу с биоиндикаторами *in situ*, является наличие динамического фона. Рис. 1, б – д по сути является частным случаем такого фона, который отражает сезонное изменение концентрации хло-

рофилла. При более детальном измерении  $n_F(t)$  также проявляет суточные колебания, вызванные изменением интенсивности дневного света. В общем случае, большое количество параметров внешней среды (температура, pH, уровень воды и т. д.) могут влиять на  $n_F$ . При этом возрастает вероятность «ложного срабатывания» измерительной системы, поскольку фоновые изменения могут оказаться намного сильнее искомым. По этой причине АИС не может обходиться без регистрации физических и химических параметров водной среды, знание которых позволяет предсказать и скомпенсировать фоновые вариации.

Рис. 4 демонстрирует общую схему АИС. Флуоресцентное исследование хлорофилла проводится одновременно с измерением физических и химических параметров. Окончательный набор необходимых датчиков, в общем случае, определяется особенностями конкретного водного объекта. Промышленный компьютер (ПК) анализирует результаты измерения  $n_F(t)$ , определяет необходимые параметры кривой, в частности,  $t_S$  и  $n_{FS}$ , по заранее определенным алгоритмам устраняет влияние фоновых колебаний. В

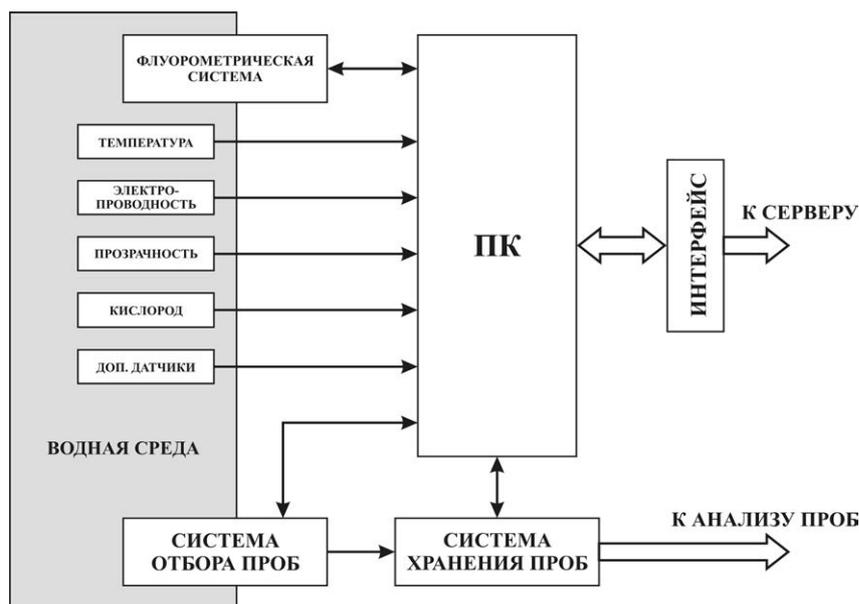


Рис. 4. Структурная схема автоматической измерительной станции (АИС)

случае, когда обработанные величины выходят за установленные пороги срабатывания, система генерирует сигнал предупреждения и в автоматическом режиме сохраняет пробу в стандартизованных условиях для дальнейшего анализа, например, в лаборатории, для чего запускается система отбора проб. Обработанные данные, включая сигналы предупреждения, через необходимый интерфейс (кабельная или беспроводная система передачи данных) передаются на удаленный сервер.

Распределенная автоматизированная система мониторинга водных ресурсов должна содержать АИС, центральный сервер (ЦС) и каналы передачи данных. Она требует специального программного обеспечения со следующими компонентами.

1. Локальный компонент, который размещается непосредственно на АИС и обеспечивает автоматическое управление измерениями, сбор и первичную обработку данных. Он может содержать специальный плагин, который автоматически анализирует взаимную корреляцию ряда параметров в функции времени и вычисляет так называемый индекс тревоги (alarm index), который позволяет оценить вероятность того, что зарегистрированное на АИС событие является нештатным. Этот метод позволяет частично автоматизировать принятие решений по нештатным ситуациям и сократить объем данных, непрерывно передаваемых с АИС на ЦС.
2. Серверный компонент, который размещается на ЦС и осуществляет сбор и систематизацию данных с удаленных АИС. При этом мониторинговая информация записывается в базу данных и анализируется с использованием индексов тревоги. При обнаружении нештатных ситуаций генерируются сообщения и запускаются процедуры реагирования.
3. Клиентский компонент, который обеспечивает удаленный доступ к системе мониторинга, конфигурацию, управление и работу с базами данных. Он должен иметь удобный пользовательский интерфейс, мониторинговая информация отображаться в графическом и табличном виде.

Примером такого специализированного программного продукта является пакет ENMO Hydro компании AJ-Blomesystem [40] для создания систем непрерывного динамического автоматизированного мониторинга качества воды на основе регистрации и анализа множества физико-химических и биологических параметров на АИС.

Для сопоставления данных долговременного непрерывного мониторинга с геофизическими, спутниковыми и др. данными с привязкой к картографической информации необходимо использовать геоинформационную систему (ГИС). Эта система позволит визуализировать долговременные изменения состояния водных ресурсов выявить степень антропогенного воздействия на биогеоценоз.

На рис. 1, а показана возможная схема размещения АИС при построении системы распределенного мониторинга на рассмотренном участке бассейна р. Кальмиус. Установка АИС в створах №№ 1 – 4 позволит осуществлять систематический контроль выбросов предприятий, тогда как станция в самом Нижнекальмиусском водохранилище позволит оценить его собственную экологическую ситуацию и сделать поправку на накопительный эффект, влияющий на измерения в створах № 3 и № 4.

**Выводы.** Экспериментально подтверждена возможность использования метода флуорометрии хлорофилла фитопланктона для реализации биоиндикации водных ресурсов в техногенно-трансформированном регионе на примере Донбасса. Разработана новая технология высокочувствительного измерения сигналов флуоресценции *in situ* хлорофилла фитопланктона и макет флуорометрической системы для АИС на ее основе. Определен набор параметров, полученных из флуорометрических информационных сигналов, которые в комплексе с физико-химическими данными могут быть использованы для оценки экологического состояния водной среды и прогнозирования техногенных угроз. Впервые в Украине предложена модель распределенной автоматизированной системы экологического мониторинга водных объектов на примере бассейна р. Кальмиус.

Работа выполнена за счет средств госбюджета Украины (НИР 0111U008852, Государственная целевая научно-техническая и социальная программа «Наука в университетах»).

## РЕЗЮМЕ

Вперше в Україні розроблено основи технології автоматизованого біомоніторингу об'єктів водного середовища на принципах високочутливої *in situ* флуорометрії хлорофілу фітопланктону. На прикладі водного басейну р. Кальміус експериментально оцінено біоіндикаційні можливості використання флуорометрії для техногенно-трансформованих водних об'єктів індустріальних регіонів. В якості основи державної системи біомоніторингу водного середовища запропоновано концепцію розподіленої автоматизованої системи на основі сітки автоматичних вимірювальних станцій.

*Ключові слова:* водні ресурси, біомоніторинг, біоіндикація, фітопланктон, флуорометрія.

## SUMMARY

Background of a technology for automated biomonitoring of water resources using the high-sensitivity *in situ* fluorometry of phytoplankton chlorophyll a have been developed in Ukraine for the first time. The experimental evaluation of the bioindication abilities of the fluorometric technique for technogenically transformed regions have been evaluated on the example of the Kalmius river basin. A concept of distributed automated system using a network of automatic measuring stations is suggested for the national system of water biomonitoring.

*Keywords:* water resources, biomonitoring, bioindication, phytoplankton, fluorometry.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. The Fifth Global Environment Outlook (GEO-5) : report / United Nations Environment Programme (UNEP). – Malta, Valetta : Progress Press Ltd, 2012. – 550 p.
2. Managing water under uncertainty and risk : The United Nations World Water Development report 4 / United Nations educational, scientific and cultural organization. – Paris : UNESCO CLD, 2012. – 866 p.
3. Якунина И. В. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг / И. В. Якунина, Н. С. Попов. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – 188 с.
4. Beek B. Bioaccumulation new aspects and developments / B. Beek. – Springer, 2010. – 298 p.
5. Neff J. M. Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water / J. M. Neff. – Elsevier Science, 2002. – 472 p.
6. Биологический контроль окружающей среды. Биоиндикация и биотестирование / О. П. Мелехова, Е. И. Егорова, Т. И. Евсеева и др. – Москва : Академия, 2007. – 288 с.
7. Гончарова Н. В. Биомониторинг / Н. В. Гончарова. – Минск : Междунар. гос. экологич. ун-т им. А. Д. Сахарова, 2011. – 60 с.
8. Algal indication of pollution in the Lower Jordan river, Israel / S. Barinova, M. Tavassi, H. Glassman, E. Nevo // Applied ecology and environmental research. – 2010. – Vol. 8, No 1. – P. 19-38.
9. Suresh S. Phytoplankton for biomonitoring of organic pollution in two tanks of Davangere district, Karnataka, India / S. Suresh, H. B. Aravinda, S. Thirumala // South Western journal of horticulture, biology and environment. – 2011. – Vol. 2, No 2. – P. 107-112.
10. Application of algae in biomonitoring and phytoextraction of heavy metals contamination in urban stream water / K. Sekabira, H. O. Origa, T. A. Basamba at el. // International journal of environmental science and technology. – 2011. –

- Vol. 8, No 1. – P. 115-128.
11. Современные подходы и методология экологического мониторинга в условиях водоема и в аквакультуре / Е. В. Дзюба, Н. Л. Белькова, Н. В. Деникина и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 466-471.
  12. Wan Maznah W. O. Perspectives on the use of algae as biological indicators for monitoring and protecting aquatic environments, with special reference to Malaysian freshwater ecosystems / W. O. Wan Maznah // Tropical life sciences research. – 2010. – Vol. 21, No 2. – P. 51-67.
  13. Li L. Biomonitoring and bioindicators used for river ecosystems: definitions, approaches and trends / L. Li., B. Zheng, L. Liu // Procedia environmental sciences. – 2010. – Vol. 2. – P. 1510-1524.
  14. Development of alarm criteria and detection of major incidents in measuring stations in the Elbe catchment area for international emergency planning (EASE). – Institut für Hygiene und Umwelt, 2004.
  15. Про Загальнодержавну цільову програму «Питна вода України» на 2011-2020 роки : Закон України / Верховна Рада України // Відомості Верховної Ради України. – 2012. – № 24. – Ст. 247.
  16. Про основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 р. : Закон України / Верховна Рада України // Відомості Верховної Ради України. – 2011. – № 26. – Ст. 218.
  17. Разработка новых методов контроля качества воды. Биосенсорное определение неионных поверхностно-активных поверхностно-активных веществ / Н. Ф. Стародуб, А. В. Демченко, Н. В. Пивень и др. // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 27, № 6. – С. 591-599.
  18. Стародуб Н. Ф. Биосенсорный контроль загрязнения воды некоторыми химическими органическими веществами / Н. Ф. Стародуб, В. М. Стародуб // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24, № 5. – С. 447-472.
  19. Царенко-Белоус Е. П. Особенности видового состава фитопланктона р. Южный Буг в районе г. Винницы (Украина) / Е. П. Царенко-Белоус, П. Д. Клоченко // Альгология. – 2008. – Т. 18, № 3. – С. 306-318.
  20. Влияние антропогенного загрязнения на фитопланктон Каневско-го водохранилища (Украина). 2. Сравнение размерных спектров / Ю. Каменир, Т. И. Михайлюк, А. Ф. Попова и др. // Альгология. – 2008. – Т. 18, № 2. – С. 145-159.
  21. Гольдин Е. Б. Микроскопические водоросли как биоиндикаторы состояния окружающей среды в местах содержания морских млекопитающих / Е. Б. Гольдин // Экосистемы, их оптимизация и охрана. – 2009. – Вып. 20. – С. 105-113.
  22. Техноэкосистема АЭС. Гидробиология. абиотические факторы, экологические оценки / А. А. Протасов, В. П. Семенченко, А. А. Силаева и др. – Киев : Ин-т гидробиологии НАН Украины, 2011. – 234 с.
  23. Шевченко В. П. Проект національної програми з розробки біологічних технологій / В. П. Шевченко, С. В. Беспалова, В. О. Максимович // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону: міжвідомчий зб. наук. праць. – Донецьк, 2007. – Вип. 7. – С. 10-17.
  24. Розробка способів біоіндикації екологічного стану Донбасу / С. В. Беспалова, О. С. Горещький, М. В. Говта та ін. // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону: міжвідомчий зб. наук. праць. – Донецьк, 2007. – Вип. 7. – С. 17-25.
  25. Апробування способів біоіндикації екологічного стану Донбасу / С. В. Беспалова, О. С. Горещький, О. З. Глухов та ін. // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону: міжвідомчий зб. наук. праць. – Донецьк, 2008. – Вип. 8. – С. 24-34.
  26. Розробка технології комплексної біоіндикаційної оцінки довкілля техногенного регіону / С. В. Беспалова, О. С. Горещький, О. З. Глухов та ін. // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону: міжвідомчий зб. наук. праць. – Донецьк, 2009. – Вип. 9. – С. 12-24.
  27. Визначення порогів чутливості біоіндикаторів на дію екологічно несприятливих факторів середовища / С. В. Беспалова, О. С. Горещький, О. З. Глухов та ін. // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону. – Донецьк, 2010. – № 1 (10). – С. 9-26.
  28. Критерії оцінки екологічного стану середовища за порогоми чутливості біоіндикаторів / С. В. Беспалова, О. С. Горещький, О. З. Глухов та ін. // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону. – Донецьк, 2011. – № 1 (11). – С. 25-43.
  29. Лялюк Н. М. Видове різноманіття водоростей планктону ставків м. Донецька / Н. М. Лялюк, М. Ю. Омеляненко // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону. – Донецьк, 2011. – № 1 (10). – С. 74-79.
  30. Лялюк Н. М. Флуориметрические методы в альгоиндикации загрязнений водоемов Донбасса (Украина) / Н. М. Лялюк // Актуальные проблемы современной альгологии: тезисы докладов IV Международной конференции (Киев, 23-25 мая 2012 г.). – Киев, 2012. – С. 179.
  31. Лялюк Н. М. Оценка экологического состояния реки Грузская / Н. М. Лялюк // Экология промышленного региона: збірка доповідей національного екологічного форуму (Донецьк, 23-24 травня 2012 р.). – Донецьк, 2012. – Т. 2. – С. 86-88.
  32. Информационное обеспечение интегрированной системы управления городским хозяйством / С. М. Романчук, О. Н. Саакян, А. С. Ильенко, А. С. Кривякин // Праці наук. конф. проф.-виклад. складу, наук. співроб. і аспірантів ДонНУ за підсумками науково-дослідної роботи за період 2007-2008рр. (6 квітня – 14 травня 2009 р.). – Донецьк, 2009. – Т. 1 – С. 284.
  33. Романчук С. М. Разработка опытного образца аппаратно-программного комплекса экологического мониторинга / С. М. Романчук // Гидродинамика и экология: труды международного научно-практического семинара (Донецк, 11-12 ноября 2009 г.). – Донецк: 2009. – С. 209.
  34. Автоматизований моніторинг екологічного стану поверхневих вод з використанням фітопланктону в якості біоіндикатора / С. В. Беспалова, Н. М. Лялюк, Д. М. Афанасьєв и др. // Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону. – Донецьк, 2011. – № 1 (11). – С. 9-24.

35. Reynolds C. S. The ecology of phytoplankton / C. S. Reynolds. – USA, New York : Cambridge University Press, 2006. – 550 p.
36. Корнеев Д. Ю. Информационные возможности метода индукции флуоресценции хлорофилла / Д. Ю. Корнеев. – Киев : Альтерпрес, 2002. – 188 с.
37. Moldaenke C. The 1-Hz fluorometer: a new approach to fast and sensitive long-term studies of active chlorophyll and environmental influence / C. Moldaenke, K. H. Vanselow, U.-P. Hansen // Helgoländer Meeresunters. – 1995. – Vol. 49. – P. 785-796.
38. Заглубский А. А. Детекторы излучения / А. А. Заглубский, Н. М. Цыганенко, А. П. Чернова. – Санкт-Петербург, 2007. – 68 с.
39. Afanassyev D. N. Wide dynamic range photon counter for biophysics applications / D. N. Afanassyev, I. N. Starshinov // Електроніка та інформаційні технології: збірник матеріалів IV науково-практичної конференції (Чинадієво, 30 серпня – 2 вересня 2012 р.). – 2012. – Львів–Чинадієво, 2012. – С. 75-76.
40. Schumann K. ENMO Hydro – developments in dynamic, continuous and automated water quality monitoring / K. Schumann, W. Blohm // AquaLife 2012 : Seminar, Kiel (June 5–6, 2012) : Presentation. – Germany, Kiel, 2012. – Режим доступу: [http://www.bbe-moldaenke.de/uploads/media/08-Schumann\\_Blohm\\_ENMO\\_software.pdf](http://www.bbe-moldaenke.de/uploads/media/08-Schumann_Blohm_ENMO_software.pdf).

*Поступила в редакцію 24.09.2012 з.*

УДК 633.15: 631.816.3: 631.531.1:577.17

## ВЛИЯНИЕ БУРОУГОЛЬНЫХ ГУМИНОВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ПРОДУКТИВНОСТЬ КУКУРУЗЫ В УСЛОВИЯХ ДОНБАССА

*А.В. Бутюгин, Ю.Н. Зубкова, В.А. Зуза\*, Я.А. Погромская\**

*\*Донецкий отдел плодородия почв Национального научного центра (ННЦ) «Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского» НААН, г. Дзержинск*

Приведены результаты исследований по изучению эффективности бороугольных гуминовых препаратов при выращивании гибридов кукурузы. Исследования выполнены с помощью полевых методов исследования. Установлено позитивное влияние предпосевной обработки семян и внекорневой обработки растений кукурузы гуминовыми препаратами на урожайность зерна и зеленой массы. Показано, что бороугольные гуминовые препараты повышают урожайность кукурузы по зерну на 5-31%, а зеленой массы – на 12-20%.

*Ключевые слова:* гибриды кукурузы, гуматы аммония, гуминовые препараты, микроэлементы, урожайность зерна.

**Введение.** Сегодня в мировой практике применения интенсивных технологий выращивания сельскохозяйственных культур обязательным является применение рострегуляторов растений. В зонах рискованного земледелия, к которым относится Донбасс, необходимо применение не просто рострегуляторов, а стимуляторов-адаптогенов растений. Донбасс отличается также большими площадями почв, подвергнутых эрозийным процессам. Наиболее экологичными стимуляторами-адаптами растений являются препараты на основе природных гуминовых веществ [1 – 8]. В настоящее время разработаны и производятся разнообразные гуминовые препараты на основе гуматов натрия и калия, которые испытываются и применяются на различных культурах [6 – 9]. Гуминовые препараты имеют широкий спектр механизмов воздействия на растения [1 – 3, 10 – 12]. Новые гуминовые препараты на основе бороугольных гуматов аммония также показали свою эффективность на различных культурах [12 – 14], но действие данных препаратов при выращивании кукурузы в условиях современных технологий еще мало изучено и требует проведения исследований.

**Постановка задачи.** Гуматы аммония и препараты на их основе, разработанные в Донецком национальном университете, в лабораторных и деляночных опытах показали адаптационные и антистрессовые свойства на различных культурах [9, 12, 13]. Однако, гуматы аммония и препараты на их основе не были испытаны на кукурузе в условиях критического земледелия. Поэтому изучение эффективности применения бороугольных гуминовых препаратов на кукурузе в условиях Донбасса является актуальным.

Цель работы – изучение влияния бороугольных гуминовых препаратов при предпосевной обработке семян и обработке вегетирующих растений по листу на урожай зерна и зеленой массы различных гибридов кукурузы.

**Объекты и методы исследований.** В качестве объектов исследований были использованы:

- 1) среднеспелый гибрид кукурузы ANASTA F1 (Производитель: Pioneer Hi-Bred, США);
- 2) раннеспелый гибрид Руно 198 СВ селекции Института сельского хозяйства степной зоны НААН Украины (г. Днепропетровск);
- 3) среднеранний гибрид Десна СВ селекции ННЦ «Институт земледелия» НААН Украины (пгт. Чабаны);
- 4) раннеспелый гибрид Говерла СВ селекции ННЦ «Институт земледелия» НААН Украины (пгт. Чабаны);
- 5) среднеранний гибрид Бершадь СВ селекции ННЦ «Институт земледелия» НААН Украины (пгт. Чабаны);
- 6) среднеранний гибрид Луганский-287 МВ селекции Луганского института селекции и технологий;
- 7) бороугольный гумат аммония (ГК-А), микроэлементные препараты (ГК-МКЭ-к, ГАМ, ГК-А-5М и ГК-А-7М, ГК-ТКС) и удобрение на его основе (ГК-А-мрк-1-ВМо) – разработка НИО «Нетопливное использование углей и утилизация отходов энергетической промышленности» Донецкого национального университета (ДонНУ);

Исследования по изучению влияния предпосевной обработки семян гибрида кукурузы ANASTA F1 проводили на землях ННЦ «Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского» НААН (Донецкий отдел плодородия почв, г. Дзержинск) при выполнении минимальной технологии обработки почвы (MINI-TILL). Повторность – 3-х кратная. Почва – чернозем обыкновенный, эродированный со следующими исходными характеристиками агрохимических показателей: NO<sub>3</sub> – 16,82 мг/100 г почвы, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 11,11 мг/100 г почвы, pH – 7,44.

Влияние внекорневой обработки ряда гибридов кукурузы бороугольными препаратами изучалось в условиях Краснолиманского и Ясиноватского районов Донецкой области. Метод исследования – мелкоделяночные полевые опыты. Опыты закладывали в 3-4-х кратной повторности рендомизированными блоками. Площади учетных делянок составляли 4-10 м<sup>2</sup>.

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 1 представлена схема полевых опытов по изучению влияния предпосевной обработки семян гибрида кукурузы ANASTA F1, проведенных Донецким отделом плодородия почв НИЦ «Институт почвоведения и агрохимии им. А.Н. Соколовского» НААН (г. Дзержинск).

Таблица 1

Схема полевых опытов по изучению предпосевной обработкой семян гибрида кукурузы ANASTA F1 (2011 г.)

№ п/п	Содержание вариантов	Нормы использования препаратов, мл/т зерна
1	Контроль	–
2	Гумат аммония - эталон (ГК-А)	100
3	Гумат аммония – эталон (ГК-А)	50
4	Гумат аммония – эталон (ГК-А)	10
5	Гумат аммония – микроэлементы (ГК- МКЭ-к)	100
6	Гумат аммония – микроэлементы (ГК-МКЭ-к)	50
7	Гумат аммония – микроэлементы (ГК-МКЭ-к)	10

В табл. 2 представлены результаты опытов. Как видно из данных табл. 2, предпосевная обработка зерна гибрида кукурузы гуминовыми препаратами ANASTA F1 повышает урожайность зеленой массы

Таблица 2

Влияние предпосевной обработки семян гуминовыми препаратами на урожайность зеленой массы гибрида кукурузы ANASTA F1(г. Дзержинск, 2011 г.)

Показатели урожайности	Контроль	ГК-А 100 мл/т	ГК-А 50 мл/т	ГК-А 10 мл/т	ГК- МКЭ-к 100 /т	ГК- МКЭ-к 50 мл/т	ГК- МКЭ-к 10 мл/т
Урожайность, ц/га	312,13	373,08	371,71	371,25	356,58	357,04	349,71
Прибавка к контролю,%	–	+ 19,5	+ 19,1	+ 18,9	+ 14,2	+ 14,4	+ 12,0

кукурузы на силос. При этом исходные гуматы аммония (ГК-А) дают больший прирост урожайности, чем гуматы аммония с добавками микроэлементов (ГК-МКЭ-к). Важно отметить тот факт, что при уменьшении дозы гуматов в 2 и 10 раз урожайность зеленой массы снижается незначительно, что позволяет использовать гуминовые препараты в меньших дозах с целью снижения затрат на гуминовые препараты и повышения экономической эффективности. Меньшую эффективность гуматмикроэлементных препаратов (ГК-МКЭ) можно объяснить двумя причинами: 1) неоптимальной концентрацией и соотношением микроэлементов; либо 2) достаточной внутренней обеспеченностью зерна кукурузы микроэлементами, что, как показано [15], может привести к уменьшению эффективности при обработке микроэлементами.

Результаты исследований по изучению влияния внекорневой обработки растений кукурузы бурогольными гуминовыми препаратами представлены в табл. 3–6. В табл. 3 представлены результаты опытов по влиянию внекорневой обработки растворами ГК-А и ГК-ИКЭ-к вегетирующих растений гибрида кукурузы Луганский -287МВ.

Таблица 3

Влияние внекорневой обработки гуминовыми препаратами на биологическую урожайность зерна гибрида кукурузы Луганский-287МВ (Краснолиманский район, 2004 г.)

Варианты	Урожайность, ц/га	Прибавка к контролю	
		ц/га	%
Контроль-вода	45,10	–	–
ГК-А	47,81	+ 2,71	+ 6,0
ГК-А-4М-к	51,96	+ 6,86	+ 15,2

Обработку проводили в фазу 4-5 листьев 0,00001% растворами гуминовых препаратов. Почва участка – чернозем обыкновенный, маломощный, среднесуглинистый. Учетная площадь делянки – 4 м<sup>2</sup> при 4-х кратной повторности.

Как видно из данных табл. 3, гуматы аммония исходные (ГК-А) повышают биологическую урожайность зерна кукурузы. Введение микроэлементов приводит к еще большему повышению биологической урожайности зерна кукурузы.

В табл. 4 представлены данные по сравнительному изучению влияния внекорневой обработки трех гуматмикроэлементных препаратов на урожайность зерна двух гибридов кукурузы. Обработку проводили в фазу 4-5 листьев 0,00001% растворами гуминовых препаратов. Почва – чернозем обыкновенный, среднегумусный. Площадь учетной делянки – 8 м<sup>2</sup>, повторность – 3-х кратная.

Таблица 4

Влияние гуминовых препаратов на урожайность зерна гибридов кукурузы (Ясиноватский район, 2008 г.)

Вариант обработки	Урожайность, ц/га	± к контролю	
		ц	%
Гибрид Бершадь СВ			
Контроль	22,96	–	–
ГК-5М	26,20	+ 3,34	+ 14,11
ГАМ	26,36	+ 3,40	+ 14,80
ГК-ТКС	27,90	+ 4,94	+ 21,52
Гибрид Говерла СВ			
Контроль	25,51	–	–
ГК-5М	26,89	+ 1,38	+ 5,41
ГАМ	27,90	+ 2,39	+ 9,36
ГК-ТКС	29,95	+ 4,44	+ 17,40

Из данных табл. 4 видно, что гибриды по-разному отзываются на гуминовые препараты на фоне явной эффективности относительно контроля. При этом можно отметить лучшую эффективность у препарата ГК-ТКС, что, очевидно, связано с оптимизацией соотношения введенных микроэлементов в данном гуминовом препарате.

На двух гибридах кукурузы были проведены сравнительные исследования промышленного препарата Мочевин-К1 и новых жидких комплексных гуматминеральных удобрений, разработанных НИО ДонНУ, которые соответствуют по содержанию азота, фосфора, калия, микроэлементов и гуминовых веществ (буроугольные гуматы аммония) Мочевину-К1. Мочевин-К1 содержит торфяные гуминовые вещества. Внекорневую обработку растений кукурузы рабочими растворами в концентрации 0,01% исследуемых препаратов проводили в фазу 4-5 пар листьев. Почва – чернозем обыкновенный, среднесуглистый. Площадь учетной делянки – 10 м<sup>2</sup>, повторность 3-х кратная. В табл. 5 приведены результаты мелкоделяночных опытов.

Таблица 5

Влияние гуминовых удобрений на урожайность зерна гибридов кукурузы (Ясиноватский район, 2010 г.)

Вариант обработки	Урожайность, ц/га	± к контролю	
		ц/га	%
Гибрид Десна СВ			
Мочевин-К1-контроль	21,97	–	–
ГКМрк 1 - 2 В	25,28	+ 3,31	+ 15,1
ГКМрк 1 -2-0,5я-В	28,83	+ 6,86	+ 31,2
Гибрид Говерла СВ			
Мочевин-К1 контроль	25,47	–	–
ГКМрк 1 - 2 В	27,20	+ 1,73	+ 6,8
ГКМрк 1 -2-0,5я-В	30,55	+ 5,08	+ 19,9

Из данных табл. 5 видно, что аналоги Мочевина К1 с добавками буроугольных гуматов аммония эффективнее Мочевина-К1, особенно, наиболее близкий аналог – ГКМрк-1-2-0,5я-В. Можно отметить различную чувствительность гибридов к гуминовым веществам, присутствующим в удобрениях. Гибрид Десна более отзывчив на гуматы, чем гибрид Говерла. Одной из причин этого может быть разница в скорости созревания этих гибридов: гибрид Десна – среднеранний, а гибрид Говерла – ранний. В равных почвенных и климатических условиях преимущество у гибрида с большим вегетационным периодом.

В мелкоделяночных опытах было изучено влияние этих же гуматминеральных удобрений на урожайность зеленой массы гибрида кукурузы Руно 198СВ. Внекорневую обработку растений кукурузы рабочими растворами в концентрации 0,01% исследуемых препаратов проводили в фазу 4-5 пар листьев. Почва участка – чернозем обыкновенный, маломощный, среднесуглистый. Учетная площадь делянки – 4 м<sup>2</sup> при 4-х кратной повторности. Результаты опытов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Влияние гуминовых удобрений на урожайность зеленой массы гибрида кукурузы Руно 198СВ (Ясиноватский район, 2008 г.)

Вариант обработки	Урожайность, ц/га	± к контролю	
		ц/га	%
Мочевин-К1-контроль	254,33	–	–
ГКМрк 1 - 2 В	306,67	+ 52,34	+ 20,6
ГКМрк 1 -2-0,5я-В	290,00	+ 35,67	+ 14,0

Из данных таблицы видно, что аналоги Мочевина К1 с добавками бурогоугольных гуматов аммония эффективнее Мочевина-К1 влияют на урожайность зеленой массы, особенно, аналог – ГКМрк-1-2-В.

Таким образом, деляночные и микроделяночные опыты на различных гибридах кукурузы, проведенные в разные годы и в различных районах Донецкой области, показали достаточно высокую эффективность гуминовых препаратов на основе бурогоугольных гуматов аммония. На основании всех проведенных опытов можно сделать предварительный вывод об эффективности применения гуминовых препаратов на основе бурогоугольных гуматов аммония на кукурузе в условиях Донецкой области. Показано, что бурогоугольные гуминовые препараты повышают урожайность гибридов кукурузы по зерну на 5-31%, а зеленой массы – на 12-20%. В 2012 году будут продолжены полевые опыты на гибриде кукурузы AN-ASTA F1 для подтверждения эффективности гуминовых препаратов.

## РЕЗЮМЕ

Приведено результати досліджень по вивченню ефективності буровугільних гумінових препаратів при вирощуванні гібридів кукурудзи. Дослідження виконані за допомогою польових методів досліджень. Встановлено позитивний вплив допосівної обробки насіння та позакореневої обробки рослин кукурудзи гуміновими препаратами на урожайність зерна і зеленої маси. Показано, що буровугільні гумінові препарати підвищують урожайність зерна кукурудзи на 5-31%, а зеленої маси – на 12-20%.

*Ключові слова:* гібриди кукурудзи, гумати амонію, гумінові препарати, мікроелементи, урожайність зерна, зелена маса.

## SUMMARY

The results of researches on efficiency studying of humic preparations from brown coal at cultivation of hybrids of corn are given. Researches are executed by means of field methods. Positive influence of presowing treatment of seeds and spray processings of plants of corn by humic preparations on productivity of grain and green material is established. It is shown, that humic preparations from brown coal raise productivity of grain of corn on 5-31 %, but of green material – on 12-20%.

*Keywords:* hybrids of corn, humates of ammonium, humic preparations, microelements, grain productivity, green material.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Ч. 1 / Под ред. Л.А. Христовой. – Харьков: ХГУ, 1957. – 236 с.
2. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Ч. 2 / Под ред. Л.А. Христовой. – Киев: Урожай, 1962. – 631 с.
3. Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. Ч. 3 / Под ред. Л.А. Христовой. – Киев: Урожай, 1968. – 387 с.
4. Гуминовые вещества в биосфере: Тр. II Международной конференции (Москва, 3-6 февраля 2003 г.) / Под ред. С.Я. Трофимова. – М.: Изд-во Московского университета, 2004. – 313 с.
5. Ермаков Е.И. Некорневая обработка растений гуминовыми веществами, как экологически гармоничная корректировка продуктивности и устойчивости агроэкосистем / Е.И. Ермаков, А.И. Попов // Вестник РАСХН. – 2003. – № 4. – С. 7-11.
6. Труды IV Всероссийской конференции «Гуминовые вещества в биосфере» (Москва, 19-21 декабря 2007 г.) / Под ред. С.Н. Чукова. – СПб.: СПбГУ, 2007. – 668 с.
7. Досягнення та перспективи застосування гумінових речовин у сільському господарстві: Матеріали Міжнар. науково-практ. конф., присвяченої 100-річчю від дня народження проф. Л.А. Христової / Відп. ред. А.С. Кобець. – Дніпропетровськ: ДДАУ, 2008. – 328 с.
8. Труды V Всероссийской конференции «Гуминовые вещества в биосфере» (С.-Петербург, 1-4 марта 2010 г.) / Под ред. Б.Ф. Апарина. – СПб.: СПбГУ, 2010. – 616 с.
9. Крупский А.Е. Эффект гуматов / А.Е. Крупский // Зерно: всеукраинский журнал современного агропромышленника. – 2010. – № 2. – С. 76-77.
10. Смирнова Ю.В. Механизмы действия и функции гуминовых препаратов / Ю.В. Смирнова, В.С. Виноградова // Агрохимический вестник. – 2004. – № 1. – С. 22-23.
11. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е. И. Ермакова. – Санкт-Петербург: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004. – 246 с.
12. Природные гуминовые вещества: взаимосвязь природы, способов выделения, физико-химических и биоактивных свойств / Ю. Н. Зубкова, А. В. Бутюгин, А. Л. Антонова и др. – Донецк: Центр. інф. комп. технологій ДонНУ, 2010. – 206 с.
13. Бутюгин А.В. Влияние гуматов аммония на всхожесть семян овощных культур и на урожай зеленой массы ячменя / А.В. Бутюгин, М.В. Гнеденко // Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки. – 2009. – Вып. 2. – С. 354-358.
14. Рыктор И.А. Влияние бурогоугольных гуминовых удобрений на снижение стрессовой реакции у растений *Festuca pratensis* Huds / И.А. Рыктор, Ю.Н. Зубкова, А.В. Бутюгин // Вісник Донецького університету. Серія А. Природничі науки. – 2011. – Вып. 1. – С. 115-122.
15. Чернавина И.А. Физиология и биохимия микроэлементов / И.А. Чернавина. – М.: ВШ, 1970. – 309 с.

Поступила в редакцию 27.06.2012 г.

**ПСИХОФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ВО ВЗАИМОСВЯЗИ  
С ПСИХОЭМОЦИОНАЛЬНЫМ ТИПОМ ЧЕЛОВЕКА***И.Г. Герасимов**НИИ медицинских проблем семьи ДонНМУ им. М. Горького, г. Донецк*

Обследовали 49 добровольцев обоего пола (39 мужчин, 10 женщин, возраст 18 – 25 лет, средний возраст  $20 \pm 2$  года). Измеряли скорость реакции выбора при максимальной мотивации и при запаздывании на 1 с или 3 с реакции той или иной рукой при максимальной мотивации реакции другой рукой. Кроме того, определяли уровень доминирования для правой и левой руки, а также тестировали исследуемых по опроснику Айзенка (EPI), на основании которого сформировали интегральный показатель – психологический тип. Нашли, что все левши являются холериками и, наоборот, все холерики являются левшами. При этом, чем сильнее выражена праворукость, тем более выражен психологический тип в ряду сангвиник – флегматик – меланхолик.

*Ключевые слова:* функциональная асимметрия, реакция выбора, психологический тип.

**Введение.** Установление закономерностей протекания психофизиологических реакций представляет несомненный теоретический и практический интерес [1]. Например, показатели, характеризующие работоспособность головного мозга [2], силу нервной системы [3], уровень функционирования систем [3], точность (время) реакции на предъявленный стимул [4], реакции левой и правой руки [4], рабочую память [5] исследовали в норме и при патологии. Особо следует отметить исследования, связанные с определением времен реакций разными руками, которые позволяют оценивать асимметрию функционирования головного мозга человека. С другой стороны, асимметрия головного мозга может быть связана с психологическим состоянием субъекта. Психологическое состояние можно оценить посредством личностного опросника Айзенка (Eysenck Personality Inventory - EPI) по шкалам «нейротизм-психотизм» (НП) и «интроверсия-экстраверсия» (ИЭ) [6, 7].

**Материалы и методы исследования.** Обследовали 49 добровольцев обоего пола (39 мужчин, 10 женщин, возраст 18 – 25 лет, средний возраст  $20 \pm 2$  года). С помощью пакета компьютерных программ, как описано в [1], измеряли в мс скорость реакции выбора отдельно правой (СВП) и левой (СВЛ) рукой. Суть теста заключается в том, что на экране монитора в произвольной последовательности появляется один из двух стимулов (например, круг и квадрат, или круг и треугольник и т. д.), в ответ на что испытуемый должен нажать на одну из двух указанных предварительно клавиш, предназначенных для левой либо правой руки, причем стимул и рука, которой следует на него реагировать однозначно определены и не изменяются в течение исследования. Каждый испытуемый проходил тест пять раз в трех вариантах, и каждый раз с иной мотивировкой. В первом варианте, предлагалось максимально быстро реагировать на предъявляемый стимул и правой, и левой рукой. В этом варианте испытуемый проходил тест один раз. Во втором варианте следовало запаздывать с ответом на стимул примерно на 1 с одной из заданных рук и максимально быстро реагировать в ответ на стимул другой рукой. Таким образом, в этом варианте каждый испытуемый проходил тест дважды, реагируя максимально быстро левой или правой рукой, тогда как, наоборот правой или левой рукой запаздывая с ответом. Третий вариант отличался от второго лишь тем, что запаздывать в ответ на стимул предлагалось примерно на 3с, то есть и в этом варианте каждый из испытуемых проходил тест два раза. Время запаздывания (*B3*) определялось временем произношения «про себя» специально подобранного слова, что предварительно устанавливали с помощью секундомера, предлагая испытуемому в произвольном темпе, но без пауз произнести «про себя» выбранное им слово определенное количество раз. Результат (время) делили на последнее число и принимали выбор испытуемого либо отвергали его (выбор) до тех пор, пока не находили подходящее слово или темпоритм.

Кроме того, определяли уровень доминирования функций правой либо левой руки, то есть уровень доминирования моторной и сенсорной (суммарно – функциональной) асимметрии мозга. О последнем исследовании также скажем несколько подробнее. Для определения индивидуального профиля асимметрии мозга были выбраны пять тестов: тест на переплетение пальцев рук, тест на переплетение рук («поза Наполеона»), проба Розенбаха, тест «письмо» и тест «аплодирование». За каждый тест, в котором испытуемый проявил как доминантную правую половину тела, ему начисляли 1 усл. ед. Если испытуемый проходил тест, используя в качестве ведущей левую половину тела, ему начисляли 2 усл. ед. В случае неопределенности прохождения теста испытуемый получал 1,5 усл. ед.

Затем результаты суммировали, получая индексрукости (ИР), который во второй своей части, может быть, назван не вполне удачно, но совершенно понятно. Таким образом, ярко выраженный правша мог стать обладателем 5-ти усл. ед., а ярко выраженный левша – 10 усл. ед. (среднее значение 7,5 усл. ед.). Экспериментальные же результаты оказались в диапазоне 5 – 9 усл. ед. (среднее – 7,0 усл. ед.), то

есть ярко выраженные левши (хотя бы один) в исследованной группе обнаружены не были, причем число левшей оказалось примерно в 3 раза меньше, чем правшей. Наконец, исследуемых тестировали по опроснику Айзенка (EPI) [6, 7]. Анализ данных проводили с помощью пакета программ "STATISTUCA for WINDOWS".

**Формирование интегрального показателя «психологический тип».** Опросник Айзенка позволяет оценивать психологическое состояние человека по двум шкалам: интроверсия-экстраверсия (ИЭ) и нейротизм-психотизм (НП). Для дальнейшего анализа сформировали интегральный показатель – психологический тип (ПТ) следующим образом. Тест EPI построен так, что получаемые по каждой из шкал (НП и ИЭ) значения факторов составляют целые числа от  $-8$  усл. ед. до  $+8$  усл. ед., за исключением нуля. При этом одному значению по шкале ИЭ (или НП) соответствуют два строго определенных значения по шкале НП (или ИЭ), равные по абсолютной величине и противоположные по знаку. Например, значению ИЭ = 1 усл. ед. соответствует НП =  $+8$  усл. ед., величине ИЭ = 8 усл. ед. – значению НП =  $+1$  усл. ед. Аналогичная ситуация имеет место и для обратного соотношения между факторами двух шкал. Например, величине НП = 1 усл. ед. соответствует ИЭ =  $+8$  усл. ед., а значению НП = 8 усл. ед. – величине ИЭ =  $+1$  усл. ед. Данные, полученные в результате тестирования, расположили в координатной плоскости: по оси абсцисс (X) – числа, полученные по шкале интроверсия-экстраверсия, по оси ординат (Y) – числа, найденные по шкале нейротизм-психотизм (рис. 1).

Некоторые примеры построения (штриховые линии) приведены на рис. 1. Расположение получаемых точек в координатной плоскости напоминает циферблат часов. На этом «циферблате» точке с координатами (1, 8) присвоили значение 1 усл. ед. и – далее по часовой стрелке – точке с координатами (2, 7) – значение 2 усл. ед., (3; 6) – 3 усл. ед. и т. д. вплоть до точки  $(-1; 8)$  – 32 усл. ед. (рис. 20). В таком представлении классификация по общепринятым психологическим типам оказывается следующей: холерик –  $(1 - 8)$  усл. ед., сангвиник –  $(9 - 16)$  усл. ед., флегматик –  $(17 - 24)$  усл. ед., меланхолик –  $(25 - 32)$  усл. ед.

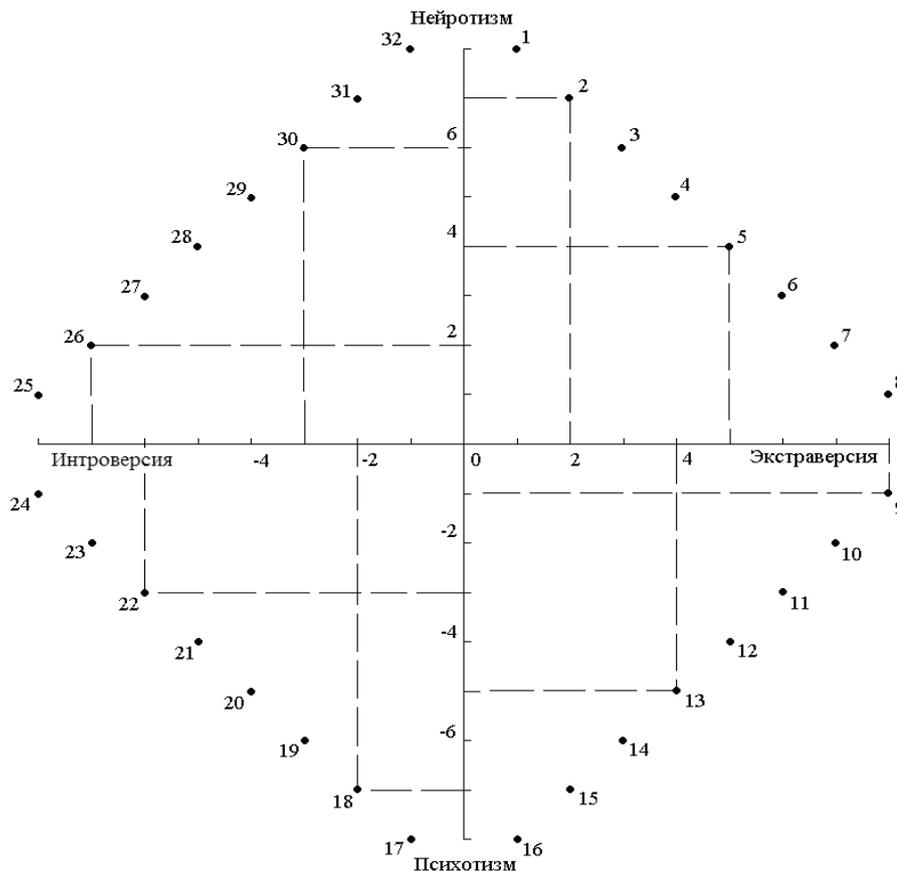


Рис. 1. Построение интегрального показателя психологический тип (ПТ). Цифры у точек – ПТ (усл. ед.); штриховые линии – перпендикуляры к осям, построенные от координатной точки (пояснения в тексте)

Совершенно очевидно, что сформированный указанным образом интегральный показатель является некой суперпозицией оценок по шкалам нейротизм-психотизм и интроверсия-экстраверсия и однозначно определяется двумя последними: испытуемым с равными как по абсолютной величине, так и по знаку величинами, определяемыми по психологическим шкалам, поставлено в соответствие равное и

единственное значение интегрального показателя. По построению, психологический тип, в той же мере что и нейротизм-психотизм и интроверсия-экстраверсия в отдельности, является индивидуальной для каждого испытуемого величиной, которая характеризует психологический статус в оговоренном смысле.

**Результаты и обсуждение.** Не будем останавливаться на левшах, переученных в правой, а также на амбидекстрах – людей, владеющих одинаково хорошо как правой, так и левой рукой. В контексте работы нас также не интересуют сравнение результатов, полученных для правой и левой. Перейдем сразу к выявлению взаимосвязей между психофизиологическими реакциями, с одной стороны, и степенью доминирования той или иной руки или психологическим типом, с другой. Для такого анализа использовали два вида линейных регрессионных моделей.

Одна из моделей, посредством которой могут быть обработаны и проанализированы данные, касающиеся доминирования той или иной руки, в общем виде представляется следующим уравнением:

$$\Delta PV(P, B3) = PV(P, B3) - PV(P, B3_0) = PV_{ск} \times IP + PV_{max} \cdot \quad (1)$$

Здесь  $\Delta PV(P, B3) - PV$  с указанием запаздывающей руки ( $P$ ) и собственно времени запаздывания ( $B3$ ),  $PV(P, B3)$ ,  $PV(P, B3_0) - PV$  при  $B3 = 3$  с или  $B3 = 1$  с,  $PV$  при  $B3_0 = 0$  с, соответственно,  $PV_{ск}$  – скорость изменения  $PV$  при изменении  $IP$ ,  $PV_{max} - PV$  при максимальном времени предъявления стимула в отсутствие реакции на него ( $IP = 0$ ).

Согласно модели (1), рассчитали численные значения констант уравнений. Таких значений может быть получено четыре: для левой и правой руки при  $B3 = 1$  с или для каждой из рук при  $B3 = 3$  с. Собственно, обсуждение величин коэффициентов уравнения (1) не входит в задачу настоящей работы. Укажем лишь, что, коэффициенты парных линейных корреляций для параметров данной модели находились в пределах  $r = 0,55 \div 0,65$ , а например среднее значение  $PV_0 = 194 \pm 17$  мс, что совпадает ( $p < 0,001$ ) с заданным максимальным временем предъявления стимула, которое составляло 200 мс. Следовательно, предложенная модель (1) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные.

Следует заметить, что значения  $PV$  были как положительные, так и отрицательные, независимо от времени запаздывания или от запаздывающей руки. Иными словами, по сравнению с первым, вариантом прохождения теста, когда на стимул требовалось реагировать максимально быстро обеими руками, при запаздывании одной из рук одни испытуемые реагировали быстрее, а другие медленнее. Последнее означает наличие некоторого критического значения  $IP$  ( $IP_{кр}$ ), при котором происходит смена типа (изменения знака направленности) реакции. Значению  $IP_{кр}$ , естественно, соответствует величина  $\Delta PV = 0$  мс. Нашли  $IP_{кр}$  при  $\Delta PV = 0$  мс. Оказалось, среднее  $IP_{кр} = 7,1 \pm 0,29$  усл. ед. Найденная величина очень хорошо соответствует среднему значению  $IP$ , получаемому по построению индекса руки (см. методику). Следовательно, при запаздывании левши и правши реагируют на стимул по-разному, причем у правой ответ оказывается замедленным ( $\Delta PV < 0$ ), а у левой – ускоренным ( $\Delta PV > 0$ ).

Этот же массив данных реакции выбора анализировали относительно значений, полученных в результате оценки психологического типа ( $ПТ$ ) для каждого из испытуемых. Для этого использовали модель, аналогичную (1), с тем лишь отличием, что в левой части уравнения рассчитывали не разности значений реакции выбора, а их отношения ( $PV_{отн}$ ):

$$PV_{отн} = PV(P, B3) / PV(P, B3_0) = (PV_{отн})_{ск} \times ПТ + (PV_{отн})_0, \quad (2)$$

где  $(PV_{отн})_{ск}$  – скорость изменения ( $PV_{отн}$ ) при изменении  $ПТ$ ,  $(PV_{отн})_0 - (PV_{отн})$  при  $ПТ = 0$  (очевидно, некая абстрактная величина).

Как и в предыдущем случае, нашли численные значения констант уравнения (2), которых также может быть четыре. И вновь, их обсуждение не входит в наши задачи. Отметим лишь, что значения коэффициентов корреляция линейной модели (2) различались ( $p > 0,5$ , и это может быть существенным) для разных рук и находились в пределах  $r = 0,70 \div 0,74$  в случае запаздывания правой рукой и  $r = 0,59 \div 0,61$  в случае запаздывания левой рукой (во всех случаях  $p < -0,001$ ). Однако и в данном случае с помощью линейной модели (2) можно достаточно хорошо описывать полученные экспериментальные данные.

Отношения времени реакции выбора при запаздывании ко времени реакции выбора без запаздывания оказались больше или меньше единицы, независимо от времени запаздывания или от того, какая рука запаздывала с ответом на стимул. Это означает, что существует некое значение  $ПТ$  ( $ПТ_{кр}$ ), при котором происходит изменение типа (знака реакции) реагирования. Разумеется, величине  $ПТ_{кр}$  соответствует  $PV_{отн} = 1$ . По численным значениям коэффициентов модели (2) рассчитали  $ПТ_{кр}$  при  $PV_{отн} = 1$ , а затем нашли среднее  $ПТ_{кр} = 5,8 \pm 2,5$  усл. ед. Весь диапазон значений  $ПТ_{кр}$  хорошо укладывается в диапазон психологических типов, соответствующих по традиционной классификации холерикам. Таким образом, при запаздывании той или иной рукой время реакции выбора у холериков увеличивается ( $PV_{отн} > 1$ ), тогда как у всех остальных психологических типов (сангвиник, флегматик, меланхолик) оно уменьшается ( $PV_{отн} < 1$ ). При этом, вероятно, в ряду сангвиник – флегматик – меланхолик увеличение относительного времени реакции выбора возрастает слева направо. Это предположение требует специальной проверки, однако для последующих выводов оно не существенно.

Сопоставив результаты, полученные на основании анализа данных по двум моделями ((1) и (2)), нетрудно заметить, что все левши оказываются холериками и, наоборот, все холерики являются левшами. Такой, нетривиальный вывод косвенно подтверждается еще и тем, что в исследованной группе лиц правшей (вероятных сангвиников, флегматиков и меланхоликов вместе) было 66 %, а левшей (вероятных холериков) – 38 %. Общая сумма лишь несущественно и в пределах погрешности отличается от 100 %. В связи со сказанным, очевидно также, что чем сильнее выражена праворукость, тем более выражен психологический тип в ряду сангвиник – флегматик – меланхолик.

Таким образом, величина и направленность психофизиологических реакций практически однозначно определяется психологическим типом и доминантным полушарием головного мозга, которые, в свою очередь, взаимосвязаны однозначно.

## РЕЗЮМЕ

Обстежили 49 добровольців обох статей (39 чоловіків, 10 жінок, вік 18 – 25 років, середній вік 20±2 року). Вимірювали швидкість реакції вибору при максимальній мотивації і при запізненні на 1 с або 3 с реакцій тієї або іншої рукою при максимальній мотивації реакції другою рукою. Визначали рівень домінування для правої і лівої руки, а також проводили тестування за питальником Айзенка (EPI), на підставі якого сформували інтегральний показник – психологічний тип. Знайшли, що всі лівші є холериками і, навпаки, всі холерики є лівшами.

*Ключові слова:* функціональна асиметрія, реакція вибору, психологічний тип.

## SUMMARY

Was examined 49 volunteers both flap (39 man, 10 woman, age 18 - 25 years, average age 20±2 year). Measured the velocity of the reactions of choice by maximum motivation and at lag on 1 s or 3 s reactions of one or another hand at maximum motivation of the reactions by other hand. Defined the level domination right and left hand and conducted testing on inquirer Ayzenk's (EPI), on the grounds of which have formed the integral factor – a psychological type. Have found that all lefthander are choleric subject and on the contrary all choleric subject – are lefthander.

*Keywords:* functional asymmetry, reactions of choice, psychological type.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Опыт апробации компьютерной методики определения психофизиологических параметров / И. А. Зайцев, И. В. Вяхирева, В. Н. Жидких и др. // Вопросы экспериментальной и клинической медицины – 1999. – Т. 2, № 3. – С. 48 - 51.
2. Holzman P. S. Recent studies of psychophysiology in schizophrenia / P. S. Holzman // Schizophrenia Bulletin – 1987. – Vol. 13, No 1. – P. 49-75.
3. Effects of a Mandibular Repositioning appliance on sleep structure, morning behavior and clinical symptomatology in patients with snoring and sleep-disordered breathing / A. Saletu, P. Anderer, S. Parapatics et al. // Neuropsychobiology. – 2007. – Vol. 55, No 3-4. – P. 184-193.
4. Yetkin Y. Do environmental and hereditary factors affect the psychophysiology and left-right shift in left-handers? / Y. Yetkin // International Journal Neuroscience – 2001. – Vol. 110, No 3-4. – P. 109-134.
5. Shin E. Multiple levels of stimulus representation in visual working memory / E. Shin, M. Fabiani, G. Gratton // Journal Cognition Neuroscience – 2006. – Vol. 18, No 5. – P. 844-858.
6. Dubojska A. M. Psychological aspects of tension type headache [Article in Polish] / A. M. Dubojska, W. Split, J. Rostowski // Wiad. Lek. – 1998. – Vol. 51, No 9-10. – P. 404-408.
7. Eysenck H. J. The nature of schizotypy / H. J. Eysenck, P. Barrett, H. J. Eysenck // Psychol. Rep. – 1993. – Vol. 73, No 1. – P. 59 - 63.

*Поступила в редакцію 06.09.2012 г.*

УДК 57.033:57.043

## СОСТОЯНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМЫ ПЕЧЕНИ МЫШЕЙ ПРИ ВИБРАЦИОННОЙ НАГРУЗКЕ

*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 печени мышей. Исследовано соотношение между величинами активностей ферментов антиоксидантной системы. Показано наличие тканевой гипоксии, снижение содержания восстановленного глутатиона, SH-групп, рост содержания ТБК-зависимых продуктов в исследуемых органах.

*Ключевые слова:* низкочастотная вибрация, окислительный стресс, система антиоксидантной защиты, печень.

**Введение.** В последние годы все большее внимание исследователей привлекает изучение процессов адаптации организма к неблагоприятным факторам внешней среды, среди которых значительный интерес представляет вибрация. Многочисленными исследованиями отечественных и зарубежных ученых в клинических условиях прослежено влияние вибрации на организм человека [1, 2]. Обнаружен широкий спектр изменений, вызванных воздействием экстремального фактора, вплоть до профессиональной патологии в виде «вибрационной болезни». Следует отметить, что действие вибрации изучается, в основном, в профессионально-гигиеническом плане для уточнения влияния условий труда на работающих, тогда как моделирование вибрационной болезни в эксперименте и оценка индивидуальной чувствительности организма к действию вибрации не привлекает пока к себе достаточного внимания [3].

Общеизвестно, что печени принадлежит центральное место в регуляции обмена веществ в организме млекопитающих. Являясь барьером между кровью, поступающей из системы воротной вены, и общим кровотоком, она обеспечивает постоянство концентрации питательных веществ в общем кровотоке, синтезируя большинство белков плазмы крови, фосфолипидов, холестерин и др. Печень обеспечивает также связывание и обеззараживание токсических веществ эндогенного и экзогенного происхождения. Продуцируемая ею желчь необходима для нормального пищеварения. Выполнение этих и многих других, сложных и многообразных функций обеспечивается работой клеточных элементов ее паренхимы – гепатоцитами [4]. Это позволяет говорить о том, что изучение тонкого строения и характера жизнедеятельности печени, как в условиях нормы, так и при различных состояниях, возникающих при действии эндо- и экзогенных факторов, представляет несомненный теоретический и практический интерес.

Вибрация относится к физическим факторам, приводящим к возникновению стресса. Доказано, что вибрация оказывает общебиологическое воздействие на любые клетки, ткани и органы [5, 6]. 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. Реакция организма на длительное действие вибрации как «хронического стрессорного фактора» подчиняется общебиологическим закономерностям и вызывает развитие ответных реакций органов и систем по типу общего адаптационного синдрома. В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о влиянии низкочастотной вибрации на состояние ферментов антиоксидантной системы печени.

В связи со сказанным выше, цель работы состояла в изучении влияния низкочастотной вибрации на работу антиоксидантной системы тканей печени 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 [6]. 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. Печень гомогенизировали при помощи стеклянного гомогенизатора Поттера в 0,05 М Трис-буфере, рН 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 гомогената 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 среднегрупповыми показателями оценивали с помощью непараметрического рангового критерия Уилкоксона.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Изменение активности СОД и каталазы в гомогенатах тканей печени мышей показано на рис. 1. Активность СОД в гомогенатах печени в контрольной группе мышей составила  $0,12 \pm 0,006$  мкмоль/мин/г белка. После 14-ти дневной вибрации с частотой 8 Гц активность СОД в гомогенатах печени составила 16 Гц –  $0,105 \pm 0,015$ , 24 Гц –  $0,065 \pm 0,005$ , 32 Гц –  $0,14 \pm 0,025$ . Видно, что активность СОД достоверно снижена у мышей, подвергавшихся вибрации с частотами 8 и 24 Гц (рис. 1, а).

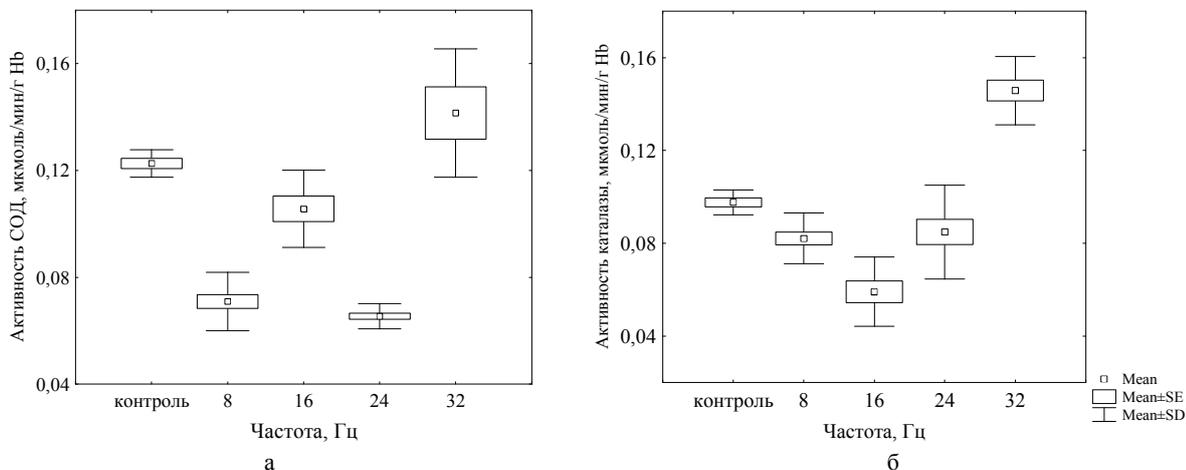


Рис. 1. Изменение активностей СОД (а) и каталазы (б) в тканях печени в зависимости от частоты вибрации. Обозначения: Mean – среднее,  $\pm SE$  – ошибка среднего,  $\pm SD$  – среднеквадратичное отклонение.

У мышей, подвергавшихся вибрации с частотой 16 Гц не выявлено достоверных изменений активности СОД после 14-ти дневного воздействия. При вибрации с частотой 32 Гц активность СОД незначительно превышала контроль. Активность КАТ в гомогенатах печени в контрольной группе мышей составила  $0,102 \pm 0,005$  мкмоль/мин/г белка. После 14-ти дневной вибрации с частотой 8 Гц активность КАТ в гомогенатах печени составила  $0,086 \pm 0,01$ , 16 Гц –  $0,064 \pm 0,015$ , 24 Гц –  $0,088 \pm 0,021$ , 32 Гц –  $0,151 \pm 0,015$  мкмоль/мин/г белка (рис. 1, б).

На рис. 2, а показано изменение активности глутатионпероксидазы тканей печени мышей, подвергавшихся вибрации в течение 14-ти дней. Активность ГП в гомогенатах печени в контрольной группе мышей составила  $0,047 \pm 0,032$  мкмоль/мин/г белка. После 14-ти дневной вибрации с частотой 8 Гц активность ГП в гомогенатах печени составила  $0,082 \pm 0,029$ , 16 Гц –  $0,068 \pm 0,008$ , 24 Гц –  $0,059 \pm 0,036$ , 32 Гц –  $0,088 \pm 0,036$  мкмоль/мин/г белка. Из полученных данных следует, что снижение каталазной активности до уровня ниже контрольного после воздействия вибрации с частотами 8, 16 и 24 Гц происхо-

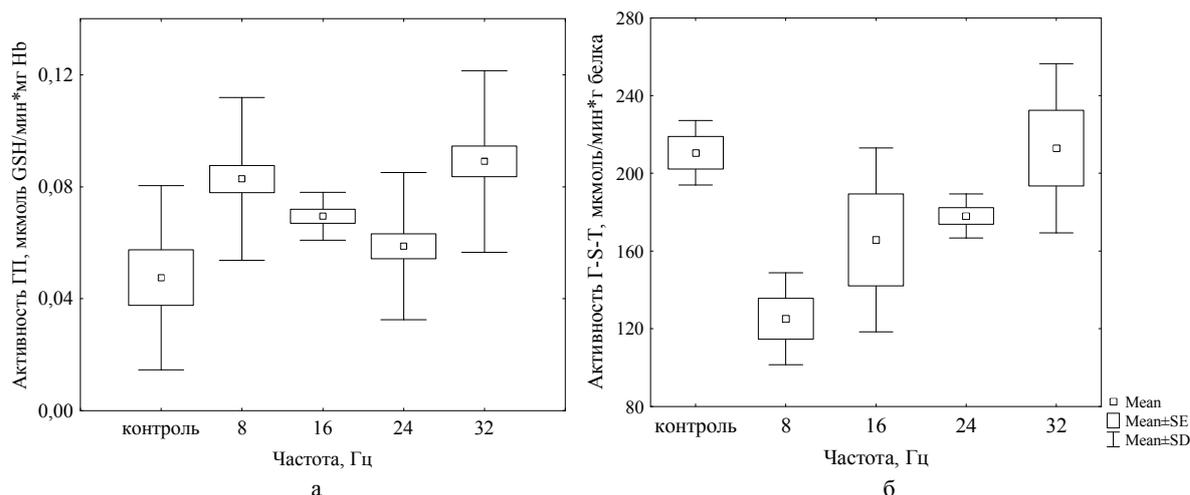


Рис. 2. Изменение активностей глутатионпероксидазы (а) и глутатион-S-трансферазы (б) в тканях печени в зависимости от частоты вибрации. Обозначения:  $\pm SE$  – ошибка среднего,  $\pm SD$  – среднеквадратичное отклонение

дило на фоне роста активности ГП. Переключение каталазного разложения  $H_2O_2$  на глутатионпероксидазное, в ходе которого образуется две молекулы воды, является нежелательным процессом, так как следствием этого может быть снижение процессов оксигенации гемоглобина и тканевая гипоксия [14]. Согласно литературным данным [15], в изменениях каталазы и глутатионпероксидазы должна наблюдаться определенная взаимосвязь. При воздействии в интервале частот 8 – 24 Гц снижение активности КАТ сопровождалось соответствующим ростом активности ГП и их суммарная активность находилась практически на уровне контроля. Наиболее вероятно, что в целом – это специфическая адаптивная реакция, требующая однако затрат восстановленного глутатиона и энергии макроэргических соединений (восстановленного НАДФ) для регенерации окисленного глутатиона. После воздействия вибрацией с частотой 32 Гц, активности КАТ и ГП, также как и СОД, существенно превысили уровень контроля. Это указывает на состояние острого окислительного стресса.

Принимая во внимание, что эффективность защиты клетки от АФК определяется не столько абсолютной величиной активности фермента, сколько соотношением их активностей, были рассчитаны величины соотношений между активностями СОД и КАТ, СОД и ГП, СОД и суммы ГП и КАТ, КАТ и ГП. Результаты вычислений представлены в табл. 1.

Соотношение активностей ферментов АОС в гомогенатах печени интактных мышей, подвергавшихся вибрации

Таблица 1

Частота, Гц	СОД/(КАТ+ГП)	СОД/КАТ	СОД/ГП	КАТ/ГП
(интактные животные)	0,8	1,2	2,55	2,17
8	0,42	0,81	0,85	1,05
16	0,80	1,64	1,54	0,94
24	0,44	0,74	1,10	1,49
32	0,58	0,93	1,57	1,69

При обсуждении данных табл. 1 следует учитывать последовательность действия ферментов АОС. СОД дисмутирует  $O_2^-$  до пероксида водорода, который восстанавливается КАТ до воды и молекулярного кислорода или ГП до воды. В последнем случае необходимыми атомами водорода ГП обеспечивает глутатион. Так как рассматриваемые ферментативные процессы описываются кинетикой первого порядка, то соотношение между активностями ферментов косвенно отражает соотношение наблюдаемых констант скоростей ферментативных реакций с участием активных форм кислорода. Согласно литературным данным [16], концентрация  $H_2O_2$  в ткани определяется условиями, при которых константа скорости образования этого метаболита будет больше константы скорости его расходования или суммы констант последующих параллельных реакций. Константа скорости дисмутации  $O_2^-$  в присутствии СОД в стадии, лимитирующей скорость распада фермент-субстратного комплекса ( $k_2=1,6 \cdot 10^{+9} (M^{-1} \cdot c^{-1})$ ) на два порядка выше, чем расщепление  $H_2O_2$  с участием глутатионпероксидазы ( $k=5 \cdot 10^{+7} (M^{-1} \cdot c^{-1})$ ) и каталазы ( $1,7 \cdot 10^{+7} (M^{-1} \cdot c^{-1})$ ) [16]. Подтверждением этой закономерности косвенно может быть величина соотношения ферментов АОС, где полученный показатель больше единицы. По нашим данным этот показатель для интактных животных близок к 1, что характерно для тканей печени [16]. Соотношение активностей

СОД/КАТ значительно ниже, чем СОД/ГП, что свидетельствует о том, что в обезвреживании действия избытка  $H_2O_2$  на клетку, главным образом, принимает участие каталаза (табл. 1). При анализе активности каталазы, как антиоксидантного фермента, следует принимать во внимание ее участие в параллельных реакциях, протекающих с образованием  $H_2O_2$ . Это могут быть превращения в пероксисомах, где этот фермент составляет 40 % содержимого белка органеллы. Данное заключение имеет большое значение, если в эксперименте соотношение между активностью СОД и каталазы будет меньше единицы.

Как видно из данных табл.1 коэффициент СОД/КАТ при воздействии с частотами 8,24 и 32 Гц изменяется незначительно по сравнению с контрольной группой, и, поскольку активность обоих ферментов изменялась однонаправлено, соотношение остается практически одинаковым. Исключение составляет воздействие с частотой 16 Гц, при котором на фоне снижения активности СОД, происходит еще большее снижение активности КАТ. Это можно расценивать как признак более глубоких метаболических нарушений в тканях печени и меньшей степени адаптационных возможностей организма. На фоне снижения активностей ферментов СОД и КАТ регистрировалась компенсаторная активация глутатионпероксидазы, которая, разлагает  $H_2O_2$  и, кроме того, осуществляет разложение гидропероксидов свободных жирных кислот, нуклеотидов, нуклеиновых кислот посредством окисления глутатиона. В связи с этим, падение коэффициентов СОД/(КАТ+ГП), СОД/ГП и КАТ/ГП обусловлено ростом активности ГП.

Изменения активности Г-S-T тканей печени мышей в контрольной и экспериментальной группах показаны на рис. 2, б. Г-S-T обладает выраженной глутатионпероксидазной активностью по отношению к эндогенным субстратам – гидроперекисям полиненасыщенных жирных кислот, в связи с чем, увеличение ее активности может свидетельствовать о повышении концентрации последних в тканях. Активность Г-S-T в тканях печени после воздействия вибрации в интервале частот 8–24 Гц была достоверно ниже контроля и только при воздействии с частотой 32 Гц активность фермента достоверно не отличалась от уровня контроля. Так, если в контроле активность Г-S-T составила  $210,57 \pm 16,64$  мкмоль/мин·г белка, то после 14-ти дневного воздействия с частотами 8 и 16 Гц активность этого фермента снизилась на 40,56 и 21,28%, и составила  $125,15 \pm 23,6$  и  $165,75 \pm 47,3$  мкмоль/мин·г белка соответственно. После 14-ти дневного воздействия с частотами 24 и 32 Гц активность Г-S-T в тканях печени составила  $178,05 \pm 11,27$  и  $212,96 \pm 43,53$  мкмоль/мин·г белка соответственно. Падение активности глутатионтрансферазы до уровня ниже контроля при воздействии вибрацией в интервале частот 8–24 Гц может быть обусловлено уменьшением содержания восстановленного глутатиона, являющегося субстратом для этого фермента. В связи с этим, далее будет сделан анализ содержания GSH в цитоплазматической фракции тканей печени и активности глутатионредуктазы, катализирующей обратимое NADPH-зависимое восстановление окисленного глутатиона (GSSG). Этот фермент наряду с ГП образует глутатионзависимую ферментную цепь, обеспечивающую разрушение перекисей механизмом, не приводящим к образованию свободных радикалов. В связи с этим функционирование ГР тесно связано с функционированием ГП.

Характер изменения активности ГР и содержания восстановленного глутатиона в тканях печени мышей контрольной и экспериментальных групп показаны на рис. 3. Активность ГР в тканях печени

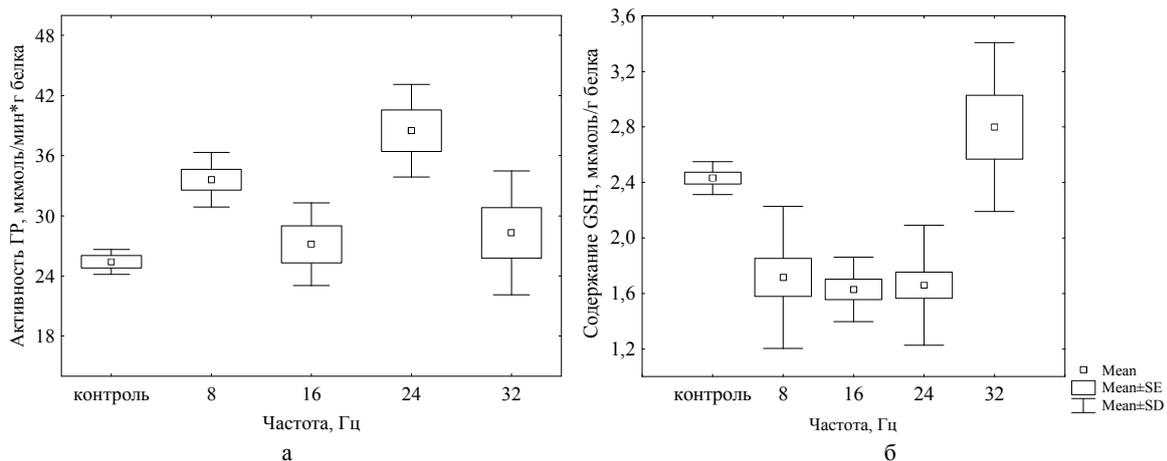


Рис. 3. Изменение активностей ГР (а) и GSH (б) в тканях печени в зависимости от частоты вибрации.

Обозначения: Mean – среднее,  $\pm SE$  – ошибка среднего,  $\pm SD$  – среднеквадратичное отклонение

достоверно выше контроля в группах мышей, подвергавшихся вибрации с частотами 8 и 24 Гц. Так, если в контроле активность ГР составила  $25,41 \pm 1,24$  мкмоль/мин·г белка, то после 14-ти дневного воздействия с частотами 8 и 24 Гц активность этого фермента возросла в 1,32 и 1,5 раза, и составила  $33,60 \pm 2,72$  и  $38,49 \pm 4,61$  мкмоль/мин·г белка соответственно (рис. 3, а). После 14-ти дневного воздействия с частотами 16 и 32 Гц активность ГР в тканях печени не изменялась достоверно по сравнению с контролем и соста-

вила  $27,16 \pm 4,12$  и  $28,29 \pm 6,17$  мкмоль/мин-г белка соответственно. Видно, что положительная корреляция между активностями ГР и ГП наблюдается только в случае вибрации с частотой 8 Гц. Рост активности ГП приводит к увеличению уровня окисленного глутатиона, который восстанавливается ГР. Во всех остальных случаях какая-либо корреляция между изменением активностей ГР и ГП отсутствует.

Изменение содержания восстановленного глутатиона в тканях печени после 14-ти дневного воздействия вибрацией показано на рис. 3, б. В контрольной группе мышей его содержание составило  $2,43 \pm 0,12$  мкмоль/г белка. В группах мышей, подвергавшихся вибрации с частотами 8, 16 и 24 Гц произошло достоверное снижение содержания GSH в тканях печени. В среднем содержание глутатиона снизилось на 27–30 % относительно уровня контрольной группы. В группе мышей, подвергавшихся вибрации с частотой 32 Гц не зафиксировано достоверных изменений содержания восстановленного глутатиона в печени по сравнению с группой контроля. Изменение содержания GSH в тканях печени в экспериментальных группах мышей хорошо коррелирует с изменением активности Г-S-T и подтверждает предположение, сделанное выше, о причинах падения активности этого фермента под действием вибрации в интервале частот 8–24 Гц.

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 белках тканей печени мышей анализируется на рис. 4, а.

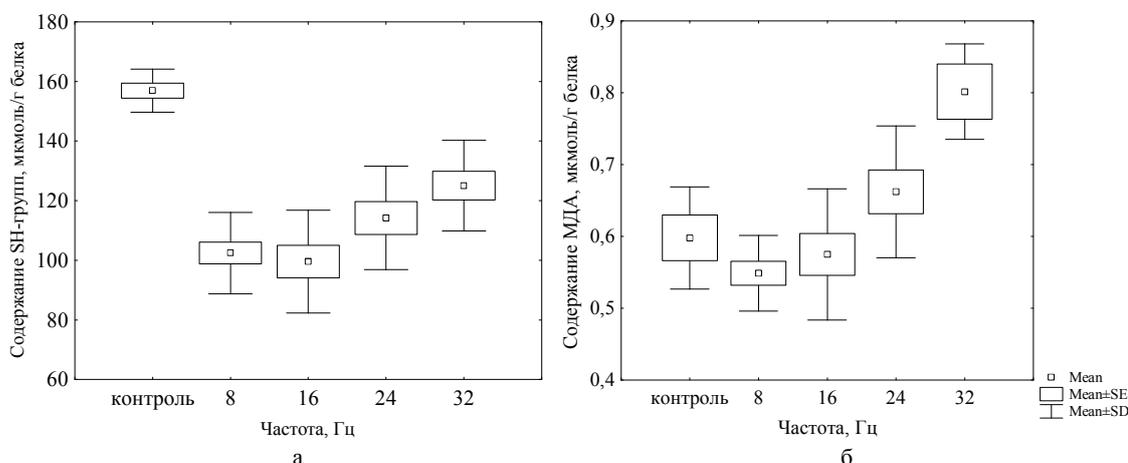


Рис. 4. Содержание SH-групп в белках (а) и МДА (б) в тканях печени мышей, подвергавшихся действию низкочастотной вибрации в течение 14-ти дней. Обозначения: Mean – среднее,  $\pm$ SE – ошибка среднего,  $\pm$ SD – среднеквадратичное отклонение

Наибольшее снижение SH-групп зафиксировано в группах мышей, подвергавшихся вибрации с частотами 8 и 16 Гц (рис. 4, а). Если в группе контроля содержание SH-групп в тканях печени составило  $156 \pm 7,19$  мкмоль/г белка, то в группах, подвергавшихся вибрации с частотами 8 и 16 Гц, содержание SH-групп в тканях печени снизилось до  $101 \pm 13,7$  и  $99 \pm 17,3$  мкмоль/г белка. Снижение содержания SH-групп в тканях печени животных, подвергавшихся вибрации с частотами 24 и 32 Гц менее существенно и составило  $27,2 \pm 11,0$  и  $20 \pm 9,7$  % соответственно (рис. 4, а).

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 животных, подвергавшихся вибрации. В норме, в биологическом материале содержание МДА незначительно, и 98% его образуется в процессе ТБК-теста при разрушении гидроперекисей липидов [13]. Рост содержания МДА зафиксирован в тканях печени мышей, подвергавшихся вибрации с частотой 32 Гц (рис. 4, б). В этом случае прирост содержания ТБК-зависимых продуктов в тканях печени составил  $27,7 \pm 9,6$  % относительно этого показателя в группе контроля. Действие вибрации в интервале частот 8–24 Гц не привело к достоверным изменениям содержания ТБК-зависимых продуктов в тканях печени по сравнению с контролем.

**Выводы.** Активность СОД достоверно снижена у мышей, подвергавшихся вибрации с частотами 8, 16, 24 Гц. На фоне выраженной продукции супероксидного анион-радикала происходит нарушение процессов утилизации перекиси водорода, что проявляется в снижении каталазной активности тканей печени. Ведущее значение в антирадикальной защите принадлежит глутатионзависимому звену.

Рост активности ГП и ГР при статистически достоверном снижении активности каталазы свидетельствует о формировании компенсаторно-приспособительных механизмов, направленных не только на утилизацию органических пероксидов, но и устранение цитотоксических эффектов самой перекиси водорода. Следствием переключения каталазного разложения перекиси на глутатионпероксидазное может быть снижение снабжения тканей кислородом и тканевая гипоксия.

После действия вибрации в интервале частот 8–24 Гц в результате дизрегуляции внутриклеточных и внеклеточных систем антиоксидантной защиты, происходит снижение содержания восстановленного глутатиона и SH-групп в белках тканей печени и снижение активности Г-S-T.

Действие вибрации с частотой 32 Гц вызывает рост активностей СОД, КАТ и ГП в тканях печени, что указывает на состояние острого окислительного стресса.

## 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 тканини печінки мишей. Досліджено співвідношення між величинами активностей ферментів антиоксидантної системи. Показана наявність тканинної гіпоксії, зниження вмісту відновленого глутатіону, SH-груп, збільшення вмісту ТБК-залежних продуктів в досліджуваних органах.

*Ключові слова:* низькочастотна вібрація, окислювальний стрес, антиоксидантна система, печінка.

## 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 liver 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.

*Keywords:* low-frequency vibration, oxidative stress, antioxidant system, liver.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Полякова Л. А. Активність антиоксидантної системи у хворих з вегетативно-сенсорною поліневропатією при вібраційній хворобі / Л. А. Полякова, В. А. Капустник // Український вісник психоневрології. – Х.: Інститут неврології, психіатрії та наркології АМН України, 2010. – Т. 18, № 1.– С. 26-27.
2. Капустник В. А. Стан фосфорно-кальцієвого обміну у хворих з вегетативно-сенсорною поліневропатією при вібраційній хворобі за умов традиційної і комбінованої схеми лікування / В. А. Капустник, Л. А. Полякова, С. О. Стеценко // Експериментальна і клінічна медицина. – Х.: Харківський державний медичний університет, 2010. – № 2.– С. 155-158.
3. Оганисян А. О. Влияние корней солодки в рационе питания кроликов на развитие тахикардического эффекта вибрации / А. О. Оганисян, К. Р. Оганесян, С. М. Минасян // Гигиена и санитария. – 2010. – № 6. – С. 23-25.
4. Влияние стресса на состояние липидного и углеводного обмена печени, профилактика / Н. Ф. Кушнерова, В. Г. Спрыгин, С. Е. Фоменко, Ю. А. Рахманин // Гигиена и санитария.– 2005. – № 5. – С. 17-21.
5. Доценко О. И. Влияние низкочастотной вибрации на состояние прооксидантно-антиоксидантных систем структур головного мозга мышей / О. И. Доценко // Вісник Донецького Національного університету. Сер. А: Природничі науки. – 2011. – Вип. 2.– С. 139-144.
6. A comparison of cardiac strain among drillers of two different age groups in underground manual coal mines in India / R. Saha, N. C. Dey, A. Samanta, R. Biswas // Journal of Occupational Health. – 2008. – Vol. 50, No 6. – P. 512-520.
7. World Medical Association Declaration of Helsinki: Ethical Principles for Medical Research Involving Human Subjects. – UMS. – 2002. – P. 42-46.
8. 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.
9. 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.
10. Юсупова Л. Б. О повышении точности определения активности глутатионредуктазы эритроцитов / Л. Б. Юсупова // Лаб. дело. – 1989. – № 4. – С. 19-21.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Протас А. Ф. Активность антиоксидантных ферментов и уровень свободнорадикальных процессов в ядрах клеток нейронов при низких дозах облучения / А. Ф. Протас // Биополимеры и клетка. – 1996. – Т. 12, № 3. – С. 47-53.
16. Соотношение между величинами активности ферментов антиоксидантной системы в различных тканях интактных крыс / О. В. Левадная, Г. В. Донченко, В. М. Валуцина и др. // Укр. биохим. журн. – 1998. – Т. 70, № 6. – С. 53-58.

*Поступила в редакцию 14.06.2012 г.*

## ПРАВИЛА ДЛЯ 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, розмір 10 пт., з вирівнюванням по ширині; резюме, список літератури, таблиці, підписуночі підписи – шрифт Times New Roman, 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 – 25 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 *gis1, gif2, ...* 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

2012 – № 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 10.12.2012 р.  
Формат 60 x 84/8, Папір офсетний.  
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 20.  
Тираж 300 прим. Замовл. № 479

Донецький національний університет  
83001, м. Донецьк, вул. Університетська, 24  
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до Державного реєстру  
серія ДК №1854 від 24.06.2004 р.