

ЗМІСТ

Професор Геннадій Єфремович Заїков. Шістдесят років в науці 7

Математика

Бондарев Б. В., Болдирева В. О. Спосіб отримання рівнянь для ймовірності небанкрутства страхової компанії на нескінченному проміжку часу 9

Золота А. В. Оцінка швидкості збіжності у зворотній задачі Коші для параболічного рівняння із сингулярними коефіцієнтами 15

Ключник І. Г. Інтегрування системи диференціальних рівнянь з малим параметром при частині похідних 21

Александрова О. В. Групова класифікація лінійного стохастичного диференціального рівняння Іто 26

Механіка

Абрамова О. П., Абрамов С. В. Комплексне поле деформації фрактального еліптичного параболоїда у багаточаровій наносистемі с змінними параметрами 32

Бондаренко Н. С. Дослідження температурного поля в ізотропній пластині з теплопроникним розрізом на базі узагальненої теорії 41

Моїсеєнко І. О., Сторожев В. І., Чернов М. М. Підмножини критичних частот нормальних хвиль в ортотропному призматичному хвилеводі рівностороннього трикутного перетину 49

Подчасов М. П. Нестационарні коливання ортотропної циліндричної оболонки з протікаючою рідиною, яка розташована в жорсткому циліндрі, при гармонічному фінітному збудженні швидкості течії 54

Фильштинський Л. А. Фундаментальні розв'язки крайової задачі магнітопружності для напівплощини 60

Шпак В. А. Спектр нормальних хвиль у лежачому на жорсткій основі анізотропному шарі з вільною верхньою гранню 65

Інформатика

Данилов В. В., Ченська В. А. Спектральне ущільнення-розщільнення потоків даних технічних систем захисту інформації 71

Сторожев С. В. Алгоритм двохпараметричної апроксимації нормального частотного розподілу нечітким інтервалом 78

Фізика

Абрамов В. С. Перебудова стохастичного стану поля деформації у модельній багаточаровій наносистемі 81

Гусева Ю. І., Похіл Л. С., Кучко А. М. Вплив дефектного шару на коефіцієнт відбиття спінових хвиль від напівнескінченного магнетонного кристалу 90

Метлов Л. С. Нерівноважна еволюційна термодинаміка з урахуванням накопиченої пластичної деформації 94

Хімія

Александров В. Д., Покинтелиця О. А., Соболев О. Ю. Кластерна структура бінарного розплаву вище і нижче температури плавлення і її вплив на формування кристалів з евтектикою	102
Баранова О. В., Дорошкевич В. С., Шендрік О. М. Вплив структури трансфазного каталізатора на швидкість реакції аміноліза 4-нітрофенілового естеру N-бензилоксікарбонілгліцину в двофазній системі рідина/рідина	106
Білий О. В., Біла Н. І., Симонова К. М. Визначення первинних критеріїв оцінки анти радикальної активності гідрохінона методом полярографії	112
Ігнатов О. В., Жегайло А. О., Уточкін Д. М., Колесникова К. І. Вплив заміщення Плюмбуму Кальцієм на електрофізичні властивості подвійного ванадату натрія плюмбуму $Pb_8Na_2(VO_4)_6$	116
Одарюк В. В., Одарюк І. Д., Каніболоцька Л. В., Шендрік О. М. Антирадикальна здатність фенольних антиоксидантів по відношенню до катіон-радикалу 2,2'-азино-біс(3-етилбензтіазолін-6-сульфонової кислоти)	121
Пойманова О. Ю., Розанцев Г. М., Білоусова К. Є., Чунтук О. С. Стан ізополівольфрамат-аніонів у водно-ацетонітрильному середовищі	126
Стецик В. В. Узгоджена класифікація за електролітичною силою сполук різних класів та розчинності	131
Туровський М. А., Ракиша О. В., Берестнєва Ю. В., Зубрицький М. Ю. ЯМР 1H дослідження комплексоутворення гідропероксиду 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутилу з бромідом тетрапропіламонію	137
Чебишев К. А., Коротіна Д. В., Пасічник Л. В., Арданова Л. І. Синтез та електропровідність $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$	141

Біологія

Стрельніков І. І. Зв'язок потенціалу акліматизації видів роду <i>Ficus</i> L. з пластичністю анатомічної будови листових пластинок	145
Сичов П. А., Ткаченко Н. П. Ядерний статус базидіоспор в добових спорових відбитках деяких їстівних грибів	152
Тоцький І. В., Лях В. О. Гаметофітний добір на жаростійкість у соняшника культурного	156
Сафонов А. І. Індикаційна роль рослин у системі менеджменту міст промислового регіону	161
Правила для авторів	169

До відома авторів

Журнал у відкритому доступі розміщується на сайті журналу <http://jvestnik-a.donnu.edu.ua> та на сайті бібліотеки ім. В.І. Вернадського <http://nbuv.gov.ua/>.

Науковий журнал «Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки» включено до переліку наукових видань, в яких можуть публікуватися основні результати дисертаційних робіт. Постанови президії ВАК України:

№ 1-05/8 від 22.12.2010 – *Механіка (фізико-математичні науки)*;

№ 1-05/5 від 01.07.2010 – *Хімічні науки*;

№ 1-05/2 від 23.02.2011 – *Біологічні науки*;

№ 1-05/4 від 22.04.2011 – *Інформаційні технології (технічні науки)*.

Реферативна інформація відображається:

- у загальнодержавній реферативній базі даних «Україніка наукова» та публікується у відповідних тематичних серіях УРЖ «Джерело» (вільний доступ к ресурсам на Web-сервері <http://www.nbuv.gov.ua/>);
- у відповідних тематичних серіях реферативних журналів і реферативній базі даних Всеросійського інституту наукової і технічної інформації (ВІНІТІ) Російської академії наук з розміщенням відомостей про журнал в міжнародній БД «Ulrich's Periodicals Directory».

СОДЕРЖАНИЕ

Профессор Геннадий Ефремович Заиков. Шестьдесят лет в науке 7

Математика

Бондарев Б. В., Болдырева В. О. Способ получения уравнений для вероятности неразорения страховой компании на бесконечном интервале времени 9

Золотая А. В. Оценка скорости сходимости в обратной задаче Коши для параболического уравнения с сингулярными коэффициентами 15

Ключник И. Г. Интегрирование системы дифференциальных уравнений с малым параметром при части производных 21

Александрова О. В. Групповая классификация линейного стохастического дифференциального уравнения Ито 26

Механика

Абрамова О. П., Абрамов С. В. Комплексное поле деформации фрактального эллиптического параболоида в многослойной наносистеме с переменными параметрами 32

Бондаренко Н. С. Исследование температурного поля в изотропной пластине с теплопроницаемым разрезом на базе обобщенной теории 41

Моисеенко И. А., Сторожев В. И., Чернов М. Н. Подмножества критических частот нормальных волн в ортотропном призматическом волноводе равностороннего треугольного сечения 49

Подчасов Н. П. Нестационарные колебания ортотропной цилиндрической оболочки с протекающей жидкостью, расположенной в жестком цилиндре, при гармоническом финитном возмущении скорости потока 54

Фильштинский Л. А. Фундаментальные решения краевой задачи магнитоупругости для полуплоскости 60

Шпак В. А. Спектр нормальных волн в лежащем на жестком основании анизотропном слое со свободной верхней гранью 65

Информатика

Данилов В. В., Ченская В. А. Спектральное уплотнение-разуплотнение потоков данных технических систем защиты информации 71

Сторожев С. В. Алгоритм двухпараметрической аппроксимации нормального частотного распределения нечетким интервалом 78

Физика

Абрамов В. С. Перестройка стохастического состояния поля деформации в модельной многослойной наносистеме 81

© Донецкий национальный университет, 2014 3

Донецк, 2014

Гусева Ю. И., Похил Л. С., Кучко А. Н. Влияние дефектного слоя на коэффициент отражение спиновых волн от полубесконечного магнетонного кристалла	90
Метлов Л. С. Неравновесная эволюционная термодинамика с учетом накопленной пластической деформации	94

Химия

Александров В. Д., Покинтелица Е. А., Соболев А. Ю. Кластерная структура бинарного расплава выше и ниже температуры плавления и ее влияние на формирование кристаллов с эвтектикой	102
Баранова О. В., Дорошкевич В. С., Шендрик А. Н. Влияние структуры межфазного катализатора на скорость реакции аминолита 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в двухфазной системе жидкость/жидкость	106
Белый А. В., Белая Н. И., Симонова Е. Н. Определение первичных критериев оценки антирадикальной активности гидрохинона методом полярографии	112
Игнатов А. В., Жегайло А. О., Уточкин Д. М., Колесникова К. И. Влияние замещения свинца кальцием на электрофизические свойства двойного ванадата натрия свинца $Pb_8Na_2(VO_4)_6$	116
Одарюк В. В., Одарюк И. Д., Каниболоцкая Л. В., Шендрик А. Н. Антирадикальная способность фенольных антиоксидантов по отношению к катион-радикалу 2,2'-азино-бис(3-этилбензтриазолин-6-сульфоновой кислоты)	121
Пойманова Е. Ю., Розанцев Г. М., Белоусова Е. Е., Чунтук Е. С. Состояние изополивольфрамат-анионов в водно-ацетонитрильной среде	126
Стецик В. В. Согласованная классификация по электролитической силе соединений разных классов и растворимости	131
Туровский М. А., Берестнева Ю. В., Ракиа О. В., Зубрицкий М. Ю. ЯМР 1H исследование комплексообразования гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила с бромидом тетрапропиламмония	137
Чебышев К. А., Коротина Д. В., Пасечник Л. В., Арданова Л. И. Синтез и электропроводность $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$	141

Биология

Стрельников И. И. Связь потенциала акклиматизации видов рода <i>Ficus</i> L. с пластичностью анатомического строения листовых пластинок	145
Сычев П. А., Ткаченко Н. П. Ядерный статус базидиоспор в суточных споровых отпечатках некоторых съедобных грибов	152
Тоцкий И. В., Лях В. А. Гаметофитный отбор на жаростойкость у подсолнечника культурного	156
Сафонов А. И. Индикационная роль растений в системе менеджмента городов промышленного региона	161
Правила для авторов	169

CONTENTS

Professor Gennady Efremovich Zaikov. Sixty years of science 7

Mathematics

Bondarev B. V., Boldyreva V. O. The method of deriving equations for the probability of non-bankruptcy of the insurance company on infinite time interval 9

Zolotaya A. V. Evaluation of the convergence rate in the inverse Cauchy problem for a parabolic equation with singular coefficients 15

Klyuchnyk I. G. The asymptotic method of system of differential equations with a small parameter at a part of derivateves 21

Alexandrova O. V. Group classification of the linear stochastic differential Ito equation 26

Mechanics

Abramova O. P., Abramov S. V. The complex deformation field of the fractal elliptic paraboloid in the multilayer nanosystem with variable parameters 32

Bondarenko N. S. Study of the temperature field in an isotropic plate with heat-permeable cut based on the generalized theory 41

Moiseyenko I. A., Storozhev V. I., Chernov M. N. A subset of the critical frequencies of normal waves in orthotropic prismatic waveguide equilateral triangular cross-section 49

Podchasov N. P. Non-stationary vibrations of an orthotropic cylindrical shell with flowed liquid, which is located in a rigid cylinder, at harmonious finite perturbation of speed of the stream 54

Fil'shtinskii L. A. Fundamental solutions of the boundary value problem of magnetoelasticity for the half-plane 60

Shpak V. A. Spectrum of normal waves in lying on the rigid basis anisotropic layer with the free top side 65

Computer science

Danilov V. V., Chenska V. A. Spectral multiplexing-decompaction data streams of technical information security systems 71

Storozhev S. V. Algorithm for two-parametric approximation of normal frequency distribution by fuzzy interval 78

Physics

Abramov V. S. Alteration of the stochastic state of the deformation field in the model multilayer nanosystem 81

Gusieva J. I., Pokhil L. S., Kuchko A. N. The influence of the defect layer on the reflection coefficient of the spin waves from a semi-infinite magnonic crystal 90

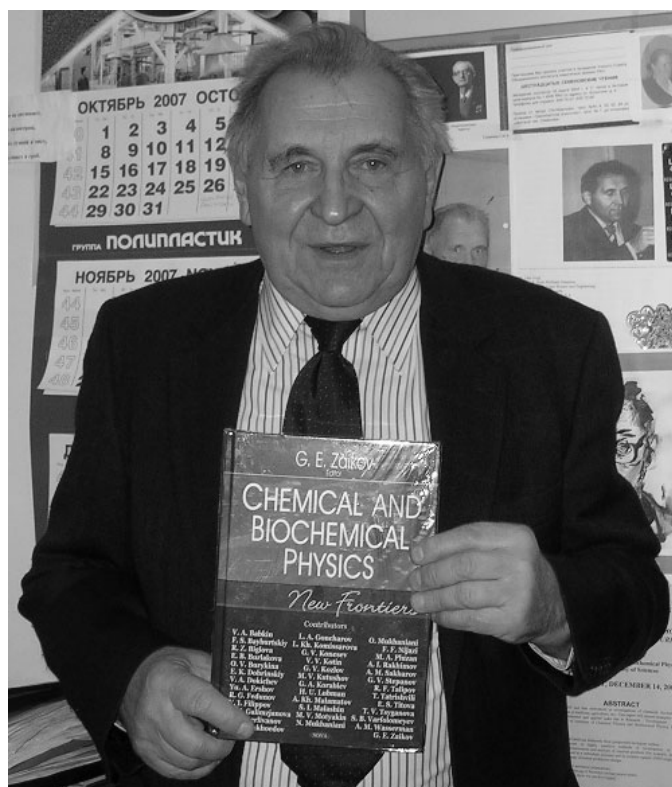
Metlov L. S. Nonequilibrium evolution thermodynamics with accumulated plastic deformation 94

Chemistry

<i>Aleksandrov V. D., Pokyntelytsia O. A., Sobolev A. Y.</i> The cluster structure of a binary melt above and below the melting temperature and its influence on the formation of crystals with eutectic	102
<i>Baranova O. V., Doroshkevich V. S., Shendrik A. N.</i> Effect of structure phase transfer catalyst on the rate of reaction aminolysis of 4-nitrophenyl ester of N-benzyloxycarbonylglycine in liquid/liquid twophase system	106
<i>Belyj A. V., Belaya N. I., Simonova K. N.</i> Determination of initial evaluation criterions the antiradical activity of hydroquinone by polarographic method	112
<i>Ignatov A. V., Zhegailo A. O., Utochkin D. M., Kolesnikova K. I.</i> Effect of substitution Lead for Calcium on the electrophysical properties of double lead sodium vanadate $Pb_8Na_2(VO_4)_6$	116
<i>Odaryuk V. V., Odaryuk I. D., Kanibolotska L. V., Shendrik A. N.</i> Antiradical ability of phenolic antioxidants in reaction with 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate) radical cation	121
<i>Poimanova E. Yu., Rozantsev G. M., Belousova E. E., Chuntuk E. S.</i> State of isopolytungastate-anions in the aqueous-acetonitrile medium	126
<i>Stetsyk V. V.</i> Agreed classification of chemical compounds of different classes and solubility based on electrolytic strength	131
<i>Turovskij N. A., Berestneva Yu. V., Raksha E. V., Zubritskij M. Yu.</i> NMR 1H investigation of the complex formation between 1,1,3-trimethyl-3-(4-methylphenyl)butyl hydroperoxide and tetrapropylammonium bromide	137
<i>Chebyshev K. A., Korotina D. V., Pasechnik L. V., Ardanova L. I.</i> Synthesis and conductivity of $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$	141

Biology

<i>Strel'nikov I. I.</i> Relation of the acclimatization potential in genus <i>Ficus</i> L. with anatomical construction plasticity of leaf blade	145
<i>Sychov P. A., Tkachenko N. P.</i> Nuclear status of basidiospore in daily spore markings of some edible mushrooms	152
<i>Totsky I. V., Lyakh V. A.</i> Gametophytic selection for heat resistance in cultivated sunflower	156
<i>Safonov A. I.</i> Indicative role of plants in the system of city management in an industrial region	161
Instructions for authors	169



ПРОФЕССОР ГЕННАДИЙ ЕФРЕМОВИЧ ЗАИКОВ. ШЕСТЬДЕСЯТ ЛЕТ В НАУКЕ

7 января 2015 г. исполняется 80 лет со дня рождения и 60 лет научной деятельности Заикова Геннадия Ефремовича. Г. Е. Заиков является выдающимся ученым в таких областях химии, как химическая и биологическая кинетика, химия и физика полимеров, история химии, биохимия. Он успешно сочетает научную работу в ИБХФ с преподавательской деятельностью в Московской государственной академии тонкой химической технологии и с научной работой в Казанском Национальном Исследовательском Технологическом Университете, а также в Волжском отделении Волгоградского государственного технологического университета. Геннадий Ефремович обучает студентов по собственным книгам: «Деструкция и стабилизации полимеров», «Физические методы в химии» и «Кислотные дожди и проблемы окружающей среды». Г. Е. Заиков является автором 4000 статей, 400 монографий (100 – на русском и 300 – на английском языке) и 370 глав в 60 книгах. Индекс его активности по Хиршу составляет 30 единиц.

Результаты его научной деятельности указывают на значительный вклад, который он внес в теорию и практику полимеров. Это – разработка новых стабилизаторов полимеров и организация их промышленного производства, прогнозирование сроков использования и хранения полимеров, разработка механизмов окисления, озонолиза, гидролиза, биодеструкции, решение проблем снижения горючести полимеров. Г. Е. Заиков ввел в практику новые методы модификации полимеров с использованием процессов деструкции. Эти методы позволяют получать новые полимерные материалы с улучшенными свойствами. В настоящее время он очень активно работает в области химии полупроводников и электропроводности полимеров, а также занимается проблемами полимерных смесей и полимерных композитов, включая нанокompозиты.

Выдающийся ученый, тесно сотрудничает с сотрудниками химического факультета Донецкого национального университета, Института физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненка НАН Украины и его отделения. Опубликовано более 80 совместных статей и 3 монографии. По материалам его книг читаются спецкурсы по кинетике сложных реакций на химическом факультете ДонНУ.

Заиков Г. Е. родился в г. Омске и там же окончил среднюю общеобразовательную школу и музыкальную школу по классу скрипки и фортепиано. Родители решили, что сын должен пойти по стопам матери. Его отец Ефрем Ксенофонович (1902–1987 гг.) был математиком и топографом, а мать Матрена Трофимовна (1907–1973 гг.) преподавала химию в средней школе и в Омском медицинском институте.

В 1952 г. Геннадий поехал в Москву и поступил на химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, который окончил в декабре 1957 г. Его дипломная работа была посвящена проблеме разделения изотопов Li^6 и Li^7 . В феврале 1958 г. Геннадий Ефремович был принят на работу в Институт химической физики (г. Москва). В 1996 г. этот институт разделился на два: Институт химической физики им. Н. Н. Семенова (ИХФ) и Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля (ИБХФ). В настоящее время Заиков Г. Е. работает в ИБХФ. Таким образом, Геннадий Ефремович за весь период своей деятельности ни разу не менял место работы.

На работу, в самом авторитетном химическом институте, ИХФ АН СССР Заикова Г. Е. пригласил профессор Н. М. Эмануэль. Под его руководством Геннадий Ефремович в 1963 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Сравнение кинетики и механизма окисления органических соединений в газообразной и жидкой фазах», результаты которой нашли применение в промышленности. В Москве на нефтехимическом заводе в Капотне был построен цех для производства уксусной кислоты (10000 т/год) и метилэтилкетона (5000 т/год) путем окисления *n*-бутана в жидкой фазе в критических условиях. Заиков Г. Е. защитил докторскую диссертацию по теме «Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления», а в 1970 г. получил звание профессора.

В 1966 г. Геннадий Ефремович начал активно заниматься полимерами, в частности решением проблем старения, стабилизации и горения полимеров. Результатом работ стал синтез нескольких очень полезных и оригинальных стабилизаторов полимеров и организовано их производство. Его научные интересы распространяется также на такие области, как химическая физика, химическая кинетика, диффузия в полимерах, полимерные материалы, кинетические закономерности в биологии, история химии.

Заиков Г. Е. имеет научные связи с 20 научными центрами за рубежом, с 8 научно-исследовательскими институтами в СНГ и с 20 – в России. Он является членом редколлегии 24 журналов, которые издаются в России, Польше, Болгарии, США и Англии, главным редактором серии монографий “Polymer Science and Engineering”, Gordon and Breach Publ., USA, 1990–2000; “New Achievement in Polymer Science”, VSP International Sci. Publ., Leiden and Brill Academic Publishers, Amsterdam, the Netherlands, 1990–2004; редактором серии монографий: “Polymer Books for the 21st Century”, Nova Science Publ., New York, USA, 1990–2006.

О международном признании заслуг Геннадия Ефремовича свидетельствует то, что он является членом Академии творчества (Сан-Диего, США – Москва, Россия), Международной академии наук (Мюнхен, Германия), Американского химического общества, Американского общества полимерных пластиков и Королевского химического общества (Великобритания).

Свой 80-летний юбилей Геннадий Ефремович встречает полным сил и творческих планов. Зная Геннадия Ефремовича более 40 лет, восхищаемся его удивительной энергией, способностью мгновенно оценивать научные проблемы и находить пути их решения. В этом способствует его колоссальная эрудиция, огромный опыт, поистине юношеский энтузиазм. Особенно стоит отметить его доброжелательность и особое обаяние, с которым он общается со своими научными коллегами, независимо от их ранга и положения в науке. Он способен воодушевить молодых исследователей, помочь им с публикациями и признанием их работ. Мы как и десятки других исследователей получили огромное наслаждение от общения с ним. Он щедро дарит блистательные идеи при обсуждении научных результатов и является настоящим научным корифеем России, возможно еще недостаточно оцененным. Фактически профессор Заиков выполняет роль и функции крупного научного учреждения, координирующего работу десятков ученых в России и за рубежом.

Г. Е. Заиков внес значительный вклад в развитие химической науки России и стран СНГ.

Мы поздравляем Геннадия Ефремовича Заикова с юбилеем, желаем ему здоровья, успехов в его работе и надеемся на дальнейшее плодотворное сотрудничество.

УДК 519.21

Б. В. Бондарев, В. О. Болдырева**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ВЕРОЯТНОСТИ НЕРАЗОРЕНИЯ СТРАХОВОЙ КОМПАНИИ НА БЕСКОНЕЧНОМ ИНТЕРВАЛЕ ВРЕМЕНИ**

В данной работе показан новый метод выведения уравнений на бесконечном интервале времени для вероятности неразорения страховой компании, работающей на (B,S)-рынке. Особенностью такого способа является то, что он не накладывает ограничений на существование гладких плотностей распределения для величин страховых исков и премий. В процессе доказательства использовались свойства резольвенты процесса.

Ключевые слова: вероятность неразорения, бесконечный интервал времени, модель П. Самуэльсона, финансовый (B,S)-рынок, резольвента, инфинитезимальный оператор.

Введение. Одной из основных задач в теории риска является исследование деятельности страховых компаний. Поскольку в современном обществе их влияние непрерывно растет, появляется необходимость как можно точнее предсказывать развитие любой из таких компаний, т. к. и владелец компании, и ее клиенты будут заинтересованы в том, чтобы компания продолжала свою работу как можно дольше. В качестве одного из главных параметров для определения платежеспособности страховой компании выбирают ее вероятность разорения либо неразорения. Данному исследованию посвящено множество работ как зарубежных, так и отечественных авторов [1–28].

Вопрос о нахождении вероятности неразорения страховой компании получил свое разрешение [2, 3, 12–15] для классической модели риска, а также некоторых моделей с частными случаями распределений. В случае отсутствия диффузионной составляющей в основном процессе Самуэльсона требовалось существование гладких плотностей распределения размеров премий, исков и цен акций [7, 19, 25], накладывало дополнительные ограничения. Целью данной работы является получение нового способа выведения уравнений для вероятности неразорения страховой компании на бесконечном интервале времени.

Данная статья опирается на результаты, полученные авторами в работе [21]. Для более ясного изложения мыслей читателям некоторые выкладки авторов были приведены из предыдущих работ.

Основные результаты. Будем рассматривать функционирование страховой компании на бесконечном промежутке времени. Пусть компания в нулевой момент времени $t = 0$ стартует с начальным капиталом $\xi_x(0) = x$, а $\xi_x(t)$ – капитал компании в момент времени t . Вероятность неразорения страховой компании на бесконечном интервале времени определим как вероятность того, что значение капитала компании не опустится ниже нуля, т. е.

$$\varphi(x) = P\{\xi_x(t) \geq 0, \forall t \geq 0\}.$$

Будем считать поступающие в компанию страховые иски и премии стохастическими. Предполагаем, что количество поступающих исков подчиняется пуассоновскому закону распределения $Z(t)$, а количество поступающих премий — пуассоновскому закону распределения $Z_1(t)$. Пусть η_k – величины исков с функцией распределения $P(\eta_k < y) = F(y)$, $F(dy) = F(y + dy) - F(y)$. Суммарные иски $\sum_{k=1}^{Z(t)} \eta_k$, где $\sum_{k=1}^0 \eta_k = 0$, составляют сложный пуассоновский процесс с параметром λ , который представим в виде стохастического интеграла [29]

$$\int_0^t \int_0^\infty \alpha v(d\alpha, ds),$$

где $v(d\alpha, ds)$ – пуассоновская мера, $Mv(d\alpha, ds) = \lambda F(d\alpha)ds$, а $F(d\alpha)$ – мера интервала $(\alpha, \alpha + d\alpha)$.

Пусть γ_i – величины страховых премий с функцией распределения $P(\gamma_i < z) = G(z)$, $G(dz) = G(z + dz) - G(z)$. Тогда аналогично иском суммарные премии $\sum_{i=1}^{Z_1(t)} \gamma_i$ являются сложным пуассоновским процессом с параметром λ_1 , представимый с помощью стохастического интеграла [29]

$$\int_0^t \int_0^{+\infty} \beta v_1(d\beta, ds),$$

где $v_1(d\beta, ds)$ – пуассоновская мера, $Mv_1(d\beta, ds) = \lambda_1 G(d\beta)ds$, $G(d\beta)$ – мера интервала $(\beta, \beta + d\beta)$.

Будем считать, что страховая компания размещает весь свой капитал на финансовом на (B, S) -рынке, а именно, в каждый момент времени капитал компании разбивается на две части: доля $0 \leq u \leq 1$ отводится на покупку акций, доля $1 - u$ – на банковский счет под процентную ставку r . Пусть цена рискового актива описывается моделью П. Самуэльсона, т.е.

$$P(t) = P(0) \exp\left\{\left(\mu - \sigma^2/2\right)t + \sigma W(t)\right\}, \quad t \geq 0,$$

тогда по формуле Ито [30]

$$dP(t) = P(t)(\mu dt + \sigma dW(t)). \tag{1}$$

Запишем уравнение (1) в следующем виде

$$P(t + \Delta t) - P(t) \approx P(t)(\mu \Delta t + \sigma \Delta W(t)),$$

где

$$\Delta W(t) = W(t + \Delta t) - W(t),$$

отсюда с точностью до бесконечно малых высшего порядка имеем

$$P(t + \Delta t) = P(t)(1 + \mu \Delta t + \sigma \Delta W(t)).$$

Количество акций, которое можно купить на сумму $u(1 - \delta \Delta t)\xi_x(t)$, по цене $P(t)$ за акцию, будет $u(1 - \delta \Delta t)\xi_x(t)/P(t)$, отсюда новая цена рискового актива к моменту времени $t + \Delta t$

$$u(1 - \delta \Delta t)\xi_x(t)(1 + \mu \Delta t + \sigma \Delta W(t)).$$

Таким образом, эволюция капитала компании будет иметь вид

$$\xi_x(t + \Delta t) = \sum_{i=Z_1(t)}^{Z_1(t+\Delta t)} \gamma_i - \sum_{k=Z(t)}^{Z(t+\Delta t)} \eta_k + (1-u)\xi_x(t)(1+r\Delta t) + u\xi_x(t)(1+\mu\Delta t + \sigma\Delta W(t)).$$

Перейдем к пределу $\Delta t \rightarrow 0$ в выражении

$$\xi_x(t + \Delta t) = \int_0^{+\infty} \beta v_1(d\beta, \Delta t) - \int_0^{+\infty} \alpha v(d\alpha, \Delta t) + (1-u)\xi_x(t)(1+r\Delta t) + u\xi_x(t)(1+\mu\Delta t + \sigma\Delta W(t)),$$

получим

$$d\xi_x(t) = \xi_x(t)(u\mu - ur + r)dt + u\sigma\xi_x(t)dW(t) + \int_0^{+\infty} \beta v_1(d\beta, dt) - \int_0^{+\infty} \alpha v(d\alpha, dt). \tag{2}$$

Воспользуемся идеями и методами работ [7, 13, 14, 19, 26]. Пусть первый скачок капитала происходит в момент времени $\tau = s$, а его величина равна y . До этого момента уравнение капитала имеет вид:

$$d\xi_x(t) = \xi_x(t)(u\mu - ur + r)dt + u\sigma\xi_x(t)dW(t), \quad \text{где } \xi_x(0) = x. \tag{3}$$

С помощью формулы полной вероятности составим уравнение для вероятности неразорения страховой компании для балансового уравнения (2) на бесконечном интервале времени $[0, +\infty)$

$$\varphi(x) = \int_0^{+\infty} e^{-(\lambda_1 + \lambda)s} \int_0^{+\infty} P(x, s, dz) \left(\lambda \int_0^z \varphi(z-y)dF(y) + \lambda_1 \int_0^{+\infty} \varphi(z+y)dG(y) \right) ds, \tag{4}$$

где $P(x, t, A) = P\{\xi_x(t) \in A\}$ – это вероятность перехода процесса $\xi_x(t)$ из точки x за время $t > 0$ во множество A .

Покажем, что у вероятности перехода существует плотность $\rho(x, t, z)$, а также существуют частные производные $\frac{\partial \rho(x, t, z)}{\partial x}$, $\frac{\partial^2 \rho(x, t, z)}{\partial x^2}$, $\frac{\partial \rho(x, t, z)}{\partial t}$. Для этого необходимо найти явный вид плотности. Воспользовавшись формулой Ито, выпишем решение уравнения (3)

$$\xi_x(t) = x \exp\left\{\left(\mu u + (1-u)r - u^2\sigma^2/2\right)t + u\sigma W(t)\right\}. \quad (5)$$

Введем следующую функцию $u(t, x)$:

$$u(t, x) = M\tilde{f}(\xi_x(t)) = M\tilde{f}\left(x \exp\left\{\left(\mu u + (1-u)r - u^2\sigma^2/2\right)t + u\sigma W(t)\right\}\right), \quad (6)$$

где $t > 0, x \in R, u(0, x) = \tilde{f}(x)$. Функция $\tilde{f} \in C^2[0, R]$ произвольная.

Тогда $u(t, x)$ является решением [31] задачи

$$\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} = \frac{1}{2}u^2\sigma^2x^2 \frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2} + (u\mu - ur + r)x \frac{\partial u(t, x)}{\partial x}. \quad (7)$$

Теперь найдем $\rho(x, t, y)$, плотность вероятности перехода для процесса $\xi_x(t)$, т.е. такую функцию, что $P(x, t, A) = P\{\xi_x(t) \in A\} = \int_A \rho(x, t, y) dy$. Для построения плотности вероятности перехода воспользуемся следующим приемом [32, с. 203]:

$$\begin{aligned} u(t, x) &= M\tilde{f}\left(x \exp\left\{\left(u\mu - ur + r - u^2\sigma^2/2\right)t + u\sigma W(t)\right\}\right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}\left(x \exp\left\{\left(u\mu - ur + r - u^2\sigma^2/2\right)t + u\sigma\sqrt{t} \cdot y\right\}\right) \exp\left(-y^2/2\right) dy. \end{aligned}$$

Введем замену $y\sqrt{t} = k$. Тогда

$$u(t, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}\left(x \exp\left\{\left(u\mu - ur + r - u^2\sigma^2/2\right)t + u\sigma k\right\}\right) \exp\left(-k^2/(2t)\right) dk, \quad (8)$$

причем, с другой стороны, $u(t, x)$ изначально можно было записать в виде

$$u(t, x) = \int_0^{+\infty} \tilde{f}(z) \rho(x, t, z) dz, \quad (9)$$

где $\rho(x, t, z)$ – плотность вероятности перехода процесса $\xi_x(t)$ из состояния x в состояние z .

Для того чтобы найти $\rho(x, t, z)$, осталось привести (8) к виду (9). Сделаем замену:

$$x \exp\left\{\left(u\mu - ur + r - u^2\sigma^2/2\right)t + u\sigma k\right\} = z.$$

Отсюда, выразив $k = \left(\ln(z/x) - \left(u\mu - ur + r - u^2\sigma^2/2\right)t\right)/(u\sigma)$, получим

$$u(t, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t u \sigma}} \int_0^{+\infty} \tilde{f}(z) \frac{1}{z} \exp\left[-\frac{\left(\ln(z/x) - \left(u\mu - ur + r - u^2\sigma^2/2\right)t\right)^2}{2u^2\sigma^2 t}\right] dz, \quad (10)$$

откуда

$$\rho(x, t, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t u \sigma z}} \exp\left[-\frac{\left(\ln(z/x) - \left(u\mu - ur + r - u^2\sigma^2/2\right)t\right)^2}{2u^2\sigma^2 t}\right]. \quad (11)$$

Непосредственной проверкой можно убедиться в существовании производных у данной плотности и в том, что $\rho(x, t, z)$ удовлетворяет обратному уравнению Колмогорова

$$\frac{\partial \rho(x, t, z)}{\partial t} = \frac{1}{2}u^2\sigma^2x^2 \frac{\partial^2 \rho(x, t, z)}{\partial x^2} + (u\mu - ur + r)x \frac{\partial \rho(x, t, z)}{\partial x}. \quad (12)$$

Определим резольвенту процесса R_λ :

$$R_{\lambda+\lambda_1} a(x) = \int_0^{+\infty} e^{-(\lambda+\lambda_1)s} \int_0^{+\infty} P(x, s, dz) a(z) ds = \int_0^{+\infty} e^{-(\lambda+\lambda_1)s} T_s a(x) ds, \quad (13)$$

где T_S – полугруппа операторов, соответствующих слабо измеримому процессу (т.е. их вероятность перехода измерима), а $a(x) = \lambda \int_0^x \varphi(x-y)dF(y) + \lambda_1 \int_0^{+\infty} \varphi(x+y)dG(y)$.

Теперь воспользуемся теоремой [33, с. 149]

$$AR_{\lambda+\lambda_1}a(x) = (\lambda + \lambda_1)R_{\lambda+\lambda_1}a(x) - a(x), \quad (14)$$

где A – инфинитезимальный оператор процесса. Заметим, воспользовавшись формулами (4) и (13), что $R_{\lambda+\lambda_1}a(x) = \varphi(x)$, отсюда $AR_{\lambda+\lambda_1}a(x) = A\varphi(x)$.

$A\varphi(x)$ можно найти как правую производную от $T_t\varphi(x)$ в нуле [30, с. 240]:

$$\begin{aligned} A\varphi(x) &= \left. \frac{d^+}{dt} T_t\varphi(x) \right|_{t=0} = \left. \frac{d^+}{dt} \int_0^{+\infty} P(x,t,dz)\varphi(z) \right|_{t=0} = \\ &= \left. \frac{d^+}{dt} \int_0^{+\infty} \rho(x,t,z)\varphi(z)dz \right|_{t=0} = \left. \int_0^{+\infty} \frac{\partial \rho(x,t,z)}{\partial t} \varphi(z)dz \right|_{t=0}. \end{aligned} \quad (15)$$

Воспользовавшись формулой (12), имеем

$$\begin{aligned} \left. \int_0^{+\infty} \frac{\partial \rho(x,t,z)}{\partial t} \varphi(z)dz \right|_{t=0} &= \left. \int_0^{+\infty} \varphi(z) \left[\frac{1}{2}u^2\sigma^2x^2 \frac{\partial^2 \rho(x,t,z)}{\partial x^2} + (u\mu - ur + r)x \frac{\partial \rho(x,t,z)}{\partial x} \right] dz \right|_{t=0} = \\ &= \frac{1}{2}u^2\sigma^2x^2 \left. \int_0^{+\infty} \frac{\partial^2 \rho(x,t,z)}{\partial x^2} \varphi(z)dz \right|_{t=0} + (u\mu - ur + r)x \left. \int_0^{+\infty} \frac{\partial \rho(x,t,z)}{\partial x} \varphi(z)dz \right|_{t=0}. \end{aligned} \quad (16)$$

В качестве функции $\tilde{f}(x)$ из (6) выберем функцию $\varphi(x)$. Продолжая формулу (16), получим

$$\begin{aligned} \left. \int_0^{+\infty} \frac{\partial \rho(x,t,z)}{\partial t} \varphi(z)dz \right|_{t=0} &= \left. \frac{1}{2}u^2\sigma^2x^2 \frac{\partial^2 u(t,x)}{\partial x^2} \right|_{t=0} + (u\mu - ur + r)x \left. \frac{\partial u(t,x)}{\partial x} \right|_{t=0} = \\ &= \frac{1}{2}u^2\sigma^2x^2\varphi''(x) + (u\mu - ur + r)x\varphi'(x). \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, мы получили с помощью (15)–(17), что инфинитезимальный оператор $A\varphi(x)$ имеет вид

$$A\varphi(x) = \frac{1}{2}u^2\sigma^2x^2\varphi''(x) + (u\mu - ur + r)x\varphi'(x). \quad (18)$$

Подводя итоги, которые следуют из объединения результатов формул (4), (13), (14), (18), имеем уравнение для вероятности неразорения страховой компании на бесконечном интервале времени

$$(\lambda_1 + \lambda)\varphi(x) = \lambda \int_0^x \varphi(x-y)dF(y) + \lambda_1 \int_0^{+\infty} \varphi(x+y)dG(y) + \frac{1}{2}u^2\sigma^2x^2 \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + (u\mu - ur + r)x \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x}.$$

Сформулируем теорему.

Теорема. На бесконечном промежутке времени $[0, \infty)$ функционирования страховой компании с эволюцией капитала, заданного уравнением (2), вероятность неразорения компании удовлетворяет интегро-дифференциальному уравнению

$$(\lambda_1 + \lambda)\varphi(x) = \lambda \int_0^x \varphi(x-y)dF(y) + \lambda_1 \int_0^{+\infty} \varphi(x+y)dG(y) + \frac{1}{2}u^2\sigma^2x^2 \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} + (u\mu - ur + r)x \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x}. \quad (19)$$

Примечание. Формальным переходом к бесконечности уравнение (19) можно было бы получить из случая конечного времени [21]

$$(\lambda_1 + \lambda)\varphi(x,t) + \frac{\partial \varphi(x,t)}{\partial t} = \lambda \int_0^x \varphi(x-y,t)dF(y) +$$

$$+ \lambda_1 \int_0^{+\infty} \varphi(x+y, t) dG(y) + \frac{1}{2} u^2 \sigma^2 x^2 \frac{\partial^2 \varphi(x, t)}{\partial x^2} + (u\mu - ur + r)x \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial x},$$

но тогда необходимо было бы обосновывать, что $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial \varphi(x, t)}{\partial t} = 0$.

Выводы. Таким образом, для модели страховой компании со стохастическими премиями, функционирующей на (B,S)-рынке, был получен способ выведения интегро-дифференциальные уравнения на бесконечном интервале времени.

Особенностью такого способа получения уравнений для вероятности неразорения является то, что он не накладывает ограничений на существование гладких плотностей распределения для величин страховых исков и премий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asmussen S. Ruin Probabilities / S. Asmussen, H. Albrecher // Advanced series on statistical science & applied probability World Scientific. – 2010. – Vol. 14. – 602 p.
2. Beard R. E. Risk theory. The stochastic basis of insurance. 3-rd edition / R. E. Beard, T. Pentikäinen, E. Pesonen. – London; New York: Chapman and Hall, 1984. – 408 p.
3. Delbaen F. Classical risk theory in an economic environment / F. Delbaen, J. Haezendonck // Insurance: Mathematics and Economics. – 1987. – Vol. 6, Iss. 2. – P. 85–116.
4. Konstantinides D. G. The probabilities of absolute ruin in the renewal risk model with constant force of interest / D. G. Konstantinides, K. W. Ng, Qihe Tang // Journal of Applied Probability. – 2010. – Vol. 47, No 2. – P. 323–334.
5. Livshits K. I. Probability of ruin of an insurance company for the Poisson model / K. I. Livshits // Russian Physics Journal. – 1999. – Vol. 42, No 4. – P. 394–399.
6. Panjer H. H. Insurance Risk Model. Society of Actuaries / H. H. Panjer, G. E. Willmot. – Schaumburg, 1992. – 540 p.
7. Pervozvansky A. A. Equation for survival probability in a finite time interval in case of non-zero real interest force / A. A. Pervozvansky, Jr. // Insurance: Mathematics and Economics. – 1998. – Vol. 23, Iss. 3. – P. 287–295.
8. Sundt B. Ruin estimates under interest force / Bjørn Sundt, Jozef L. Teugels // Insurance: Mathematics and Economics. – 1995. – Vol. 16, Iss. 1. – P. 7–22.
9. Баев А. В. Об оценке вероятности разорения страховой компании в модели со стохастическими премиями и исками и возможностью инвестиций в финансовый (B,S)-рынок / А. В. Баев, Б. В. Бондарев, Т. В. Жмыхова // Проблемы управления и информатики. – 2010. – № 5. – С. 111–122.
10. Баев А. В. Про ймовірність банкрутства страхової компанії, що функціонує на фінансовому (B,S)-ринку / А. В. Баев, Б. В. Бондарев // Теорія ймовірностей та математична статистика. – 2006. – Т. 74. – С. 10–22.
11. Баев А. В. Функционирование страховой компании на (B,S)-рынке / А. В. Баев, Б. В. Бондарев // Прикладна статистика. Актуарна та фінансова математика. – 2003. – № 1–2. – С. 11–26.
12. Бойков А. В. Модель Крамера-Лундберга со стохастическими премиями / А. В. Бойков // Теория вероятностей и ее применения. – 2002. – Т. 47, вып. 3. – С. 549–553.
13. Теоретико-ймовірнісні та статистичні методи в економетриці та фінансовій математиці / М. М. Леоненко, Ю. С. Мішура, В. М. Пархоменко, М. Й. Ядренко. – К.: Інформтехніка, 1995. – 380 с.
14. Мельников А. В. Математика финансовых обязательств / А. В. Мельников, С. Н. Волков, М. Л. Нечаев. – М.: ГУ ВШЭ, 2001. – 260 с.
15. Мельников А. В. Математические методы финансового анализа / А. В. Мельников, Н. В. Попова, В. С. Скорнякова. – М.: Анкил, 2006. – 440 с.
16. Норкин Б. В. Необходимые и достаточные условия существования и единственности решений интегральных уравнений страховой математики / Б. В. Норкин // Кибернетика и системный анализ. – 2006. – № 5. – С. 157–164.
17. Норкин Б. В. О методе последовательных приближений для вычисления вероятности банкротства классического процесса риска / Б. В. Норкин // Теорія оптимальних рішень. – 2003. – № 2. – С. 10–18.
18. Норкин Б. В. Стохастический метод последовательных приближений для оценки риска неплатежеспособности страховой компании / Б. В. Норкин // Кибернетика и системный анализ. – 2008. – № 6. – С. 116–130.
19. Рагуліна О. Ю. Про диференційовність ймовірності небанкрутства страхової компанії в моделях зі сталою відсотковою ставкою / О. Ю. Рагуліна // Прикладна статистика. Актуарна та фінансова математика. – 2010. – № 1–2. – С. 82–116.
20. Бондарев Б. В. Вероятность неразорения страховой компании для модели Крамера-Лундберга и Г-распределенных выплат / Б. В. Бондарев, Т. В. Жмыхова // Прикладна статистика. Актуарна та фінансова математика. – 2005. – № 1–2. – С. 54–70.
21. Бондарев Б. В. Вывод уравнения для вероятности неразорения страховой компании, работающей на (B,S)-рынке. Стохастические иски и стохастические премии / Б. В. Бондарев, В. О. Болдырева // Кибернетика и системный анализ. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 113–121.
22. Бондарев Б. В. Ймовірність банкрутства страхової компанії для узагальненої моделі Крамера-Лундберга за умови розміщення капіталу на фінансовому (B,S)-ринку / Б. В. Бондарев, Т. В. Жмыхова // Прикладна статистика. Актуарна та фінансова математика. – 2008. – № 1–2. – С. 24–62.

23. Бондарев Б. В. Модель Крамера-Лундберга зі стохастичними преміями за умови розміщення капіталу на банківському депозиті / Б. В. Бондарев, Т. В. Жмихова // Праці Інституту прикладної математики і механіки НАН України. – 2008. – Т. 16. – С. 55–62.
24. Бондарев Б. В. О вероятности неразорения для модели страховой компании с расходами на рекламу. I / Б. В. Бондарев, В. О. Болдырева // Прикладна статистика. Актуарна та фінансова математика. – 2012. – № 2. – С. 47–65.
25. Бондарев Б. В. О вероятности неразорения для модели страховой компании с расходами на рекламу. II / Б. В. Бондарев, В. О. Болдырева // Прикладна статистика. Актуарна та фінансова математика. – 2013. – № 1–2. – С. 21–39.
26. Бондарев Б. В. О вероятности неразорения страховой компании на конечном интервале времени при инвестировании капитала на финансовом (B,S)-рынке / Б. В. Бондарев, Е. Ю. Рагулина // Кибернетика и системный анализ. – 2012. – № 5. – С. 112–124.
28. Бондарев Б. В. Уравнения для вероятности неразорения страховой компании, работающей на (B,S)-рынке с учетом рекламной деятельности / Б. В. Бондарев, В. О. Болдырева // Международный научно-технический журнал «Проблемы управления и информатики». – 2014. – № 1. – С. 139–147.
29. Бондарев Б. В. Стохастические дифференциальные уравнения и их применение в финансовой математике и математической экономике / Б. В. Бондарев, Т. В. Жмихова. – Донецк: Норд компьютер, 2005. – 175 с.
30. Бондарев Б. В. Стохастическое исчисление в задачах финансовой и актуарной математики. Оценка рисков в страховании: монография / Б. В. Бондарев, О. Е. Сосницкий. – Донецк: ДонНУ, 2013. – 227 с.
31. Вентцель Д. А. Курс теории случайных процессов / Д. А. Вентцель. – М.: Наука, 1996. – 400 с.
32. Гихман И. И. Теория случайных процессов / И. И. Гихман, В. И. Скороход. – М.: Наука, 1971. – 664 с.
33. Оксендаль Б. Стохастические дифференциальные уравнения. Введение в теорию и приложения: Пер. с англ. / Б. Оксендаль. – М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 408 с.
34. Гихман И. И. Теория случайных процессов. Т. 2 / И. И. Гихман, В. И. Скороход. – М.: Наука, 1973. – 640 с.

Поступила в редакцию 28.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

У даній роботі розглянуто метод виведення рівнянь на нескінченному інтервалі часу для страхової компанії, що працює на (B, S) -ринку. Особливістю такого способу є те, що він не накладає обмежень на існування гладких щільностей розподілу для величин страхових позовів і премій. Протягом доведення використовувалися властивості резольвенти процесу.

Ключові слова: ймовірність небанкрутства, нескінченний інтервал часу, модель П. Самуельсона, фінансовий (B,S)-ринок, резольвента, інфінітезимальний оператор.

SUMMARY

The method of deriving equations on infinite time interval for an insurance company operating in the (B, S)-market is shown in this paper. A feature of this method is that it does not impose restrictions on the existence of smooth density distribution for the values of insurance claims and premiums. In the process of proving the properties of the resolvent process are used.

Keywords: survival probability, infinite interval, model Paul Samuelson, financial (B, S)-market, the resolvent, infinitesimal operator.

УДК 519.21

А. В. Золотая

ОЦЕНКА СКОРОСТИ СХОДИМОСТИ В ОБРАТНОЙ ЗАДАЧЕ КОШИ ДЛЯ ПАРАБОЛИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ С СИНГУЛЯРНЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

Рассмотрена обратная задача Коши для параболического уравнения с коэффициентами, зависящими от малого параметра сингулярным образом. Используя вероятностное представление решения уравнения, найдена оценка скорости сходимости решения исходной задачи к решению соответствующей усреднённой задачи.

Ключевые слова: обратная задача Коши, плотность мер, скорость сближения.

Введение. Рассмотрим решение уравнения [1]

$$\frac{\partial u^\varepsilon(t, x)}{\partial t} + \frac{1}{2} \beta^2 \left(\frac{x}{\varepsilon} \right) \frac{\partial^2 u^\varepsilon(t, x)}{\partial x^2} + \alpha \left(\frac{x}{\varepsilon} \right) \frac{\partial u^\varepsilon(t, x)}{\partial x} = f(t, x), \quad u^\varepsilon(T, x) = \varphi(x), \quad 0 \leq t \leq T, \quad (1)$$

где функции $f(t, x)$, $\varphi(x)$ ограничены $|f(t, x)| \leq K < +\infty$, $|\varphi(x)| \leq K < +\infty$ и липшицевы по переменной x , $\varepsilon > 0$ – малый параметр

Уравнения вида (1) возникают во многих приложениях и привлекали внимание многих известных исследователей [2–7], которые исследовали процедуру усреднения в задаче (1). Это связано с тем, что, как правило, усреднённое уравнение является значительно более простым для дальнейшего исследования.

В [1] приведена оценка скорости сближения обратной задачи Коши для параболического уравнения с 1-периодическими коэффициентами и выписываемой в явном виде функцией, которая вычисляется через характеристики исходного уравнения и эргодические свойства некоторых вспомогательных процессов. Следует отметить, что в данной работе скорость сближения получена вероятностными методами, основанными на оценке скорости сближения решения стохастического уравнения с периодическими коэффициентами и решения соответствующего уравнения с постоянными коэффициентами.

В работе [8] предложен метод построения доверительного интервала для неизвестного параметра коэффициента сноса, в основе которого лежала предварительно доказанная аналогичная оценка скорости сближения решений, но уже для случая решения, уходящего на плюс бесконечность с ростом времени.

В данной работе этот метод применяется для исследования уравнения (1) с коэффициентами, обеспечивающими такое свойство.

Оценка скорости сходимости решений. Рассмотрим вспомогательное стохастическое дифференциальное уравнение

$$d\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(t) = \varepsilon \alpha \left(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(t) \right) dt + \beta \left(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(t) \right) dW(t), \quad \xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon = x/\varepsilon, \quad (2)$$

Коэффициенты которого являются липшицевыми и равномерно ограниченными, то есть существует сильное решение (2).

Введём обозначения, принятые в работе [9]. Пусть

$$L_\varepsilon V(x) = \frac{1}{2} \beta^2(x) V''(x) + \varepsilon \alpha(x) V'(x) \quad (3)$$

эллиптический дифференциальный оператор. Функцию $\varphi_\varepsilon(x)$, удовлетворяющую уравнению

$$L_\varepsilon \varphi_\varepsilon(x) = 0 \quad (4)$$

называют L_ε^θ -гармонической функцией [9, стр.115]. Из [9] следует, что функция

$$\varphi_\varepsilon(x) = \int_0^x \exp \left\{ - \int_0^z \frac{2\varepsilon \alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} dz$$

является решением уравнения (4), то есть является L_ε -гармонической.

Теорема 1. Пусть выполнены условия

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \alpha(x) = \bar{\alpha} > 0, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \int_0^x \exp \left\{ \frac{2\varepsilon}{K^2} \int_0^z \alpha(-u) du \right\} dz = +\infty,$$

$$|\alpha(x)| \leq K < +\infty, \quad |\alpha(x) - \alpha(y)| \leq K|x - y|, \quad |\beta(x) - \beta(y)| \leq K|x - y|,$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \beta^2(x) = \bar{\beta}^2 > 0, \quad 0 < \beta_0 \leq \beta^2(x) \leq K^2 < +\infty, \quad (5)$$

тогда справедлива оценка

$$\sup_{0 \leq t \leq T} M \left| \varepsilon \xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon \left(t/\varepsilon^2 \right) - \bar{\eta}_x^\varepsilon(t) \right| \leq \varepsilon \bar{C} (KT + 2K\sqrt{T}) + \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\bar{C} (KT + 2K\sqrt{T})}, \quad (6)$$

где

$$\bar{\eta}_{t,x}^\varepsilon(s) = x + \int_t^s \bar{\alpha} d\tau + \int_t^s \bar{\beta} d\tilde{W}_\varepsilon(\tau), \quad 0 \leq t \leq s \leq T.$$

Доказательство, за некоторыми исключениями, повторяет доказательство теоремы 4 из [8]. При $|x| \leq R < +\infty$ найдётся $C_1(R) < +\infty$, такая, что

$$|\varphi_\varepsilon(x)| = \left| \int_0^x \exp \left\{ - \int_0^z \frac{2\varepsilon\alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} dz \right| \leq C_1(R) < \infty. \quad (7)$$

Далее, начиная с некоторого $R > 0 \inf_{x \geq R} \alpha(x) \geq \alpha > 0$, при $x > R$ найдётся $C_2(R) < +\infty$, такая, что

$$\begin{aligned} \varphi_\varepsilon(x) &= \int_0^R \exp \left\{ - \int_0^z \frac{2\varepsilon\alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} dz + \int_R^x \exp \left\{ - \int_0^z \frac{2\varepsilon\alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} dz \leq \\ &\leq \int_0^R \exp \left\{ - \int_0^z \frac{2\varepsilon\alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} dz + \int_R^x \exp \left\{ - \int_0^R \frac{2\varepsilon\alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} \exp \left\{ - \frac{2\varepsilon\alpha_0}{K^2} (z-R) \right\} dz \leq \\ &\leq \int_0^R \exp \left\{ - \int_0^z \frac{2\varepsilon\alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} dz + \\ &+ \exp \left\{ - \int_0^R \frac{2\varepsilon\alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} \exp \left\{ \frac{2\varepsilon\alpha_0}{K^2} R \right\} \int_R^x \exp \left\{ - \frac{2\varepsilon\alpha_0}{K^2} z \right\} dz \leq C_2(R) < +\infty; \end{aligned} \quad (8)$$

В силу второго из условий (5) имеем

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow -\infty} \varphi_\varepsilon(x) &= \int_0^x \exp \left\{ - \int_0^z \frac{2\varepsilon\alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} dz = \lim_{x \rightarrow +\infty} \int_0^{-x} \exp \left\{ - \int_0^z \frac{2\varepsilon\alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} dz = \\ &= - \lim_{x \rightarrow +\infty} \int_0^x \exp \left\{ - \int_0^{-z} \frac{2\varepsilon\alpha(u)}{\beta^2(u)} du \right\} dz = - \lim_{x \rightarrow +\infty} \int_0^x \exp \left\{ \int_0^z \frac{2\varepsilon\alpha(-u)}{\beta^2(-u)} du \right\} dz \leq \\ &\leq - \lim_{x \rightarrow +\infty} \int_0^x \exp \left\{ \frac{2\varepsilon}{K^2} \int_0^z \alpha(-u) du \right\} dz = -\infty. \end{aligned} \quad (9)$$

Из (7)–(9) следует, что найдётся постоянная $C(R) < +\infty$, такая, что

$$\varphi_\varepsilon(x) \leq C(R) < +\infty \quad (10)$$

Из (9) и (10) следует (см. замечание 1, [9, стр. 117]), что справедливо

$$P \left\{ \lim_{t \rightarrow +\infty} \xi_\varepsilon(t) = +\infty \right\} = P \left\{ \inf_{t > 0} \xi_\varepsilon(t) > -\infty \right\}. \quad (11)$$

Пусть $U^\varepsilon(x)$ решение уравнения Пуассона

$$LU^\varepsilon(x) = f(x) - \bar{f}, \quad (12)$$

где $f(x)$ ограничена,

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} f(x) = \bar{f}. \quad (13)$$

Обозначим через $\psi^\varepsilon(x) = \frac{dU^\varepsilon(x)}{dx}$. Тогда уравнение (12) примет вид

$$\frac{d\psi^\varepsilon(x)}{dx} + \frac{2\varepsilon\alpha(x)}{\beta^2(x)}\psi^\varepsilon(x) = \frac{f(x) - \bar{f}}{\beta^2(x)}. \quad (14)$$

Решением уравнения (14) будет функция

$$\psi^\varepsilon(x) = \exp\left\{-\int_0^x \frac{2\varepsilon\alpha(z)}{\beta^2(z)} dz\right\} \int_0^x \exp\left\{\int_0^y \frac{2\varepsilon\alpha(z)}{\beta^2(z)} dz\right\} \frac{[f(y) - \bar{f}]}{\beta^2(y)} dy, \quad (15)$$

в силу того, что [8]

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \psi^\varepsilon(x) = \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{\int_0^x \exp\left\{\int_0^y \frac{2\varepsilon\alpha(z)}{\beta^2(z)} dz\right\} \frac{[f(y) - \bar{f}]}{\beta^2(y)} dy}{\exp\left\{\int_0^x \frac{2\varepsilon\alpha(z)}{\beta^2(z)} dz\right\}} = \lim_{x \rightarrow +\infty} \frac{f(x) - \bar{f}}{2\varepsilon\bar{\alpha}} = 0. \quad (16)$$

Далее, в условиях теоремы существует ограниченная сверху L_ε -гармоническая функция $\varphi_\varepsilon(x)$, для которой $\lim_{x \rightarrow -\infty} \varphi_\varepsilon(x) = -\infty$, для любых фиксированных $\varepsilon > 0$, то в силу (11) имеем

$P\left\{\inf_{t>0} \xi_\varepsilon^\theta(t) > -\infty\right\} = 1$. С учётом последнего и (16) имеем: существует постоянная $\bar{C} > 0$, такая, что

$$|\psi^\varepsilon(x)| \leq \bar{C} < +\infty \quad (17)$$

(следует отметить, что в (17) постоянная $\bar{C} > 0$, используя терминологию А.Ю. Веретенникова, контролируемая). С учётом (17) имеем

$$|U^\varepsilon(x) - U^\varepsilon(y)| \leq \bar{C}|x - y|. \quad (18)$$

Далее, воспользовавшись формулой Ито и соотношением (12) имеем при $f(x) = \alpha(x)$, $\bar{f} = \bar{\alpha} > 0$

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 \int_0^{t/\varepsilon^3} \left[\alpha\left(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s)\right) - \bar{\alpha} \right] ds &= LU^\varepsilon(x) = \\ &= LU^\varepsilon(x) + \varepsilon^2 \int_0^{t/\varepsilon^2} \frac{dU^\varepsilon(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s))}{dx} \beta\left(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s)\right) dW(s) - \\ &- \varepsilon^2 \int_0^{t/\varepsilon^2} \frac{dU^\varepsilon(\theta_0, \xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s))}{dx} \beta\left(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s)\right) dW(s) = \\ &= \varepsilon^2 \int_0^{t/\varepsilon^2} dU^\varepsilon(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s)) - \varepsilon^2 \int_0^{t/\varepsilon^2} \frac{dU^\varepsilon(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s))}{dx} \beta\left(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s)\right) dW(s) = \\ &= \varepsilon^2 \left[U^\varepsilon(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(t/\varepsilon^2)) - U^\varepsilon(x/\varepsilon) \right] - \varepsilon^2 \int_0^{t/\varepsilon^2} \frac{dU^\varepsilon(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s))}{dx} \beta\left(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s)\right) dW(s). \end{aligned} \quad (19)$$

Из (19) с учётом (18) следует оценка

$$M \left| \varepsilon^2 \int_0^{t/\varepsilon^3} \left[\alpha\left(\xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon(s)\right) - \bar{\alpha} \right] ds \right| \leq \varepsilon^2 \bar{C} M \left| \xi_{x/\varepsilon}^\varepsilon\left(t/\varepsilon^2\right) - \frac{x}{\varepsilon} \right| + \varepsilon K \bar{C} \sqrt{T}. \quad (20)$$

В силу того, что

$$M \left| \xi_{x/\varepsilon}^{\varepsilon} \left(\frac{t}{\varepsilon^2} \right) - \frac{x}{\varepsilon} \right| \leq \frac{KT + K\sqrt{T}}{\varepsilon}, \quad (21)$$

из (20) и (21) имеем

$$M \left| \varepsilon^2 \int_0^{t/\varepsilon^3} \left[\alpha \left(\xi_{x/\varepsilon}^{\varepsilon}(s) \right) - \bar{\alpha} \right] ds \right| \leq \varepsilon \bar{C} (KT + 2K\sqrt{T}). \quad (22)$$

Аналогично, пусть теперь $U^\varepsilon(x)$ решение уравнения Пуассона

$$LU^\varepsilon(\theta, x) = \beta^2(x) - \bar{\beta}^2 \quad (23)$$

где $\lim_{x \rightarrow +\infty} \beta^2(x) = \bar{\beta}^2 > 0$. Повторив предыдущие рассуждения окончательно имеем

$$M \left| \varepsilon^2 \int_0^{t/\varepsilon^3} \left[\beta^2 \left(\xi_{x/\varepsilon}^{\varepsilon}(s) \right) - \bar{\beta}^2 \right] ds \right| \leq \varepsilon \bar{C} (KT + 2K\sqrt{T}). \quad (24)$$

Далее, из (23) и (24) имеем

$$\begin{aligned} \sup_{0 \leq t \leq T} M \left| \varepsilon \xi_{x/\varepsilon}^{\varepsilon} \left(t / \varepsilon^2 \right) - \bar{\eta}_x^\varepsilon(t) \right| &\leq M \left| \varepsilon^2 \int_0^{t/\varepsilon^3} \left[\alpha \left(\xi_{x/\varepsilon}^{\varepsilon}(s) \right) - \bar{\alpha} \right] ds \right| + \\ &+ \left(M \left| \int_0^{t/\varepsilon^2} \beta \left(\xi_{x/\varepsilon}^{\varepsilon}(s) \right) dW(s) - \bar{\beta} \varepsilon W \left(t / \varepsilon^2 \right) \right|^2 \right)^{1/2} \leq \\ &\leq \varepsilon \bar{C} (KT + 2K\sqrt{T}) + \sqrt{\varepsilon \bar{C} (KT + 2K\sqrt{T})} \end{aligned}$$

Откуда и следует оценка (6). Теорема 1 доказана.

Далее рассмотрим случайный процесс

$$\zeta_{t,x/\varepsilon}^\varepsilon(s) = \frac{x}{\varepsilon} + \varepsilon \int_t^s \alpha \left(\zeta_{t,x/\varepsilon}^\varepsilon(\tau) \right) d\tau + \int_t^s \beta \left(\zeta_{t,x/\varepsilon}^\varepsilon(\tau) \right) dW(\tau), \quad 0 \leq t \leq s \leq T. \quad (25)$$

Введём в (25) «быстрое» время и умножим обе части уравнения на $\varepsilon > 0$, получим

$$\varepsilon \zeta_{t/\varepsilon^2, x}^\varepsilon \left(s / \varepsilon^2 \right) = x + \varepsilon^2 \int_{t/\varepsilon^2}^{s/\varepsilon^2} \alpha \left(\zeta_{t,x/\varepsilon}^\varepsilon(\tau) \right) d\tau + \varepsilon \int_{t/\varepsilon^2}^{s/\varepsilon^2} \beta \left(\zeta_{t,x/\varepsilon}^\varepsilon(\tau) \right) dW(\tau), \quad 0 \leq t \leq s \leq T. \quad (26)$$

а (26) перепишем в виде

$$\varepsilon \zeta_{t/\varepsilon^2, x}^\varepsilon \left(s / \varepsilon^2 \right) = x + \varepsilon^2 \int_{t/\varepsilon^2}^{s/\varepsilon^2} \alpha \left(\frac{\varepsilon \zeta_{t,x/\varepsilon}^\varepsilon(\tau)}{\varepsilon} \right) d\tau + \varepsilon \int_{t/\varepsilon^2}^{s/\varepsilon^2} \beta \left(\frac{\varepsilon \zeta_{t,x/\varepsilon}^\varepsilon(\tau)}{\varepsilon} \right) dW(\tau), \quad 0 \leq t \leq s \leq T.$$

Обозначив

$$\varepsilon \zeta_{t/\varepsilon^2, x}^\varepsilon \left(s / \varepsilon^2 \right) = \eta_{t,x}^\varepsilon(s),$$

получим

$$\eta_{t,x}^\varepsilon(s) = x + \int_t^s \alpha \left(\frac{\eta_{t,x}^\varepsilon(s)}{\varepsilon} \right) d\tau + \int_t^s \beta \left(\frac{\eta_{t,x}^\varepsilon(s)}{\varepsilon} \right) dW_\varepsilon(\tau), \quad 0 \leq t \leq s \leq T, \quad W_\varepsilon(\tau) = \varepsilon W \left(\frac{\tau}{\varepsilon^2} \right). \quad (27)$$

Наряду с (27) рассмотрим процесс

$$\bar{\eta}_{t,x}^\varepsilon(s) = x + \int_t^s \bar{\alpha} d\tau + \int_t^s \bar{\beta} d\tilde{W}_\varepsilon(\tau), \quad 0 \leq t \leq s \leq T, \quad (28)$$

В силу того, что $\tilde{W}_\varepsilon(\tau) = \varepsilon W(\tau/\varepsilon^2)$ – стандартный винеровский процесс, то можно утверждать, что меры, порождённые в пространстве $C[0, T]$ процессом $\xi_{t,x}^\varepsilon(s)$ и процессом $\varepsilon \zeta_{t/\varepsilon^2, x/\varepsilon}^\varepsilon(s/\varepsilon^2)$, будут совпадать, а поэтому справедливо [10, стр. 167] представление решения задачи (1) в виде

$$u^\varepsilon(t, x) = M\varphi\left(\varepsilon \zeta_{t/\varepsilon^2, x/\varepsilon}^\varepsilon(T/\varepsilon^2)\right) - M \int_t^T f\left(s, \varepsilon \zeta_{t/\varepsilon^2, x/\varepsilon}^\varepsilon\left(s/\varepsilon^2\right)\right) ds. \quad (29)$$

Теорема 2. Пусть выполнены условия

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow +\infty} \alpha(x) = \bar{\alpha} > 0, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \int_0^x \exp\left\{\frac{2\varepsilon}{K^2} \int_0^z \alpha(-u) du\right\} dz = +\infty, \\ |\alpha(x)| \leq K < +\infty, \quad |\alpha(x) - \alpha(y)| \leq K|x - y|, \quad |\beta(x) - \beta(y)| \leq K|x - y|, \\ \lim_{x \rightarrow +\infty} \beta^2(x) = \bar{\beta}^2 > 0, \quad 0 < \beta_0 \leq \beta^2(x) \leq K^2 < +\infty \end{aligned}$$

и к тому же условие

$$|f(t, x) - f(t, y)| \leq L|x - y|, \quad |\varphi(x) - \varphi(y)| \leq L|x - y|, \quad (30)$$

тогда справедлива оценка

$$|u^\varepsilon(t, x) - u(t, x)| \leq \left[\varepsilon \bar{C}(KT + 2K\sqrt{T}) + \sqrt{\varepsilon} \sqrt{\bar{C}(KT + 2K\sqrt{T})} \right] L(1 + T), \quad (31)$$

где $u(t, x)$ решение задачи

$$\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} + \frac{1}{2} \bar{\beta}^2 \frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2} \bar{\alpha} \frac{\partial u(t, x)}{\partial x} = f(t, x), \quad u(T, x) = \varphi(x), \quad 0 \leq t \leq T, \quad (32)$$

которое представимо в виде

$$\begin{aligned} u(t, x) = M\varphi\left(\bar{\eta}_{t,x}^\varepsilon(T)\right) - M \int_t^T f\left(s, \bar{\eta}_{t,x}^\varepsilon(s)\right) ds = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi\left(x + \bar{\alpha}(T-t) + \bar{\beta}z\sqrt{T-t}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} dz + \\ + \int_t^{T+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(s, x + \bar{\alpha}(s-t) + \bar{\beta}z\sqrt{s-t}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-z^2/2} dz ds, \end{aligned}$$

Доказательство очевидно в силу оценок (6) и (30).

В заключение рассмотрим пример. Пусть

$$\begin{aligned} \frac{\partial u^\varepsilon(t, x)}{\partial t} + \frac{1}{2} \left(\left(1 + \frac{\varepsilon^2 \cos^2(x/\varepsilon)}{\varepsilon^2 + x^2} \right) \right) \frac{\partial^2 u^\varepsilon(t, x)}{\partial x^2} + \left(1 + \frac{\varepsilon^2 \sin^2(x/\varepsilon)}{\varepsilon^2 + x^2} \right) \frac{\partial u^\varepsilon(t, x)}{\partial x} = f(t, x), \\ u^\varepsilon(T, x) = \varphi(x), \quad 0 \leq t \leq T, \end{aligned}$$

то есть

$$\begin{aligned} \alpha(x) = 1 + \frac{\sin^2 x}{1+x^2}, \quad \beta(x) = \left(1 + \frac{\cos^2 x}{1+x^2} \right)^{1/2}, \quad 1 \leq \beta^2(x) \leq 2, \quad |\alpha(x) - \alpha(y)| \leq 2|x - y|, \\ |\beta(x) - \beta(y)| \leq 2|x - y|, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \alpha(x) = 1, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \alpha(-x) = 1, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} \beta(x) = 1. \end{aligned}$$

При $x \geq R$, $\alpha(-x) \geq \alpha' > 0$, тогда

$$\begin{aligned} \int_0^x \exp\left\{\frac{\varepsilon}{2} \int_0^z \alpha(-u) du\right\} dz = \int_0^R \exp\left\{\frac{\varepsilon}{2} \int_0^z \alpha(-u) du\right\} dz + \\ + \int_R^x \exp\left\{\frac{\varepsilon}{2} \int_0^R \alpha(-u) du\right\} \exp\left\{\frac{\varepsilon}{2} \int_R^z \alpha(-u) du\right\} dz \geq \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\geq \int_0^R \exp\left\{\frac{\varepsilon}{2} \int_0^z \alpha(-u) du\right\} + \exp\left\{\frac{\varepsilon}{2} \int_0^R \alpha(-u) du\right\} \int_R^x \exp\left\{\frac{\varepsilon \alpha'}{2}(z-R)\right\} dz \geq \\
&\geq \int_0^R \exp\left\{\frac{\varepsilon}{2} \int_0^z \alpha(-u) du\right\} + \exp\left\{\frac{\varepsilon}{2} \int_0^R \alpha(-u) du\right\} \exp\left\{\frac{\varepsilon \alpha' R}{2}\right\} \int_R^x \exp\left\{\frac{\varepsilon \alpha' z}{2}\right\} dz = \\
&= \int_0^R \exp\left\{\frac{\varepsilon}{2} \int_0^z \alpha(-u) du\right\} + \\
&+ \exp\left\{\frac{\varepsilon}{2} \int_0^R \alpha(-u) du\right\} \exp\left\{\frac{\varepsilon \alpha' R}{2}\right\} \frac{2}{\varepsilon \alpha'} \left[\exp\left\{\frac{\varepsilon \alpha' x}{2}\right\} - \exp\left\{\frac{\varepsilon \alpha' R}{2}\right\} \right] \rightarrow +\infty, \quad x \rightarrow +\infty.
\end{aligned}$$

Таким образом, усреднённое уравнение примет вид

$$\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2} + \frac{\partial u(t, x)}{\partial x} = f(t, x), \quad u(T, x) = \varphi(x), \quad 0 \leq t \leq T.$$

Заключение. Усреднённое уравнение является значительно более простым, его решение можно выписать в явном виде, поэтому вопросы о точности аппроксимации решения исходной задачи решением усреднённой, весьма актуальны как с теоретической, так и с практической точек зрения. Применение чисто вероятностных методов для обоснования метода усреднения, нахождения решения усреднённого уравнения и оценке скорости сближения представляют как теоретический, так и практический интерес.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бондарев Б. В. Оценка скорости сходимости в обратной задаче Коши с быстро осциллирующими периодическими коэффициентами / Б. В. Бондарев, С. М. Козырь // Труды Института прикладной математики и механики НАН Украины. – 2008. – Т. 17. – С. 15–25.
2. Bensoussan A. Asymptotic analysis for periodic structures / A. Bensoussan, J.-L. Lions, G. Papanicolau. – North-Holland Publishing Company, 1978. – 700 p.
3. Бахвалов Н. С. Осреднение процессов в периодических средах. Математические задачи механики композиционных материалов / Н. С. Бахвалов, Г. П. Панасенко. – М: Наука, 1984. – 352 с.
4. Усреднение и G-сходимость дифференциальных операторов / В. В. Жиков, С. М. Козлов, О. А. Олейник, Ха Тьен Нгоан // Успехи математических наук. – 1979 – Т. 34, вып. 5 – С. 65–33.
5. Махно С. Я. Стохастические уравнения. Предельные теоремы / С. Я. Махно. – К.: Наукова думка, 2012. – 432 с.
6. Фрейдлин М. И. Задача Дирихле для уравнения с периодическими коэффициентами, зависящими от малого параметра / М. И. Фрейдлин // Теория вероятностей и её применения. – 1964. – Т. 9, № 1. – С. 133–139.
7. Хасьминский Р. З. О принципе усреднения для параболических и эллиптических дифференциальных уравнений и марковских процессов с малой диффузией / Р.З. Хасьминский // Теория вероятности и ее применения. – 1963. – Т. 8. – С. 3–25.
8. Золотая А. В. Оценка неизвестного параметра в системах со слабым сигналом / А. В. Золотая // Прикладна статистика. Актуарна та фінансова математика. – 2014. – № 1. – С 80–89.
9. Гихман И. И. Стохастические дифференциальные уравнения / И. И. Гихман, А. В. Скороход. – К.: Наукова думка, 1968. – 554 с.
10. Скороход А. В. Марковские процессы и вероятностные приложения в анализе / А. В. Скороход // Итоги науки и техники том. Современные проблемы математики. Фундаментальные направления ВИНТИ. – 1989. – Т. 43. – С. 147–188.

Поступила в редакцию 28.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Розглянута зворотна задача Коші для параболического рівняння з коефіцієнтами, залежними від малого параметра сингулярним чином. Використовуючи ймовірнісне представлення рішення рівняння, знайдена оцінка швидкості збіжності рішення початкової задачі до рішення відповідної усередненої задачі.

Ключові слова: зворотна задача Коші, щільність мір, швидкість зближення.

SUMMARY

We consider the inverse Cauchy problem for a parabolic equation with coefficients depending on a small parameter singular manner. Using a probabilistic representation of solutions of the equation, we found an estimate for the convergence rate of the original problem to the solution of the corresponding homogenized problem.

Keywords: inverse Cauchy problem, the density measures, the rate of convergence.

УДК 517.928

І. Г. Ключник*Кіровоградський державний педагогічний університет ім. В. Винниченка, м. Кіровоград***ІНТЕГРУВАННЯ СИСТЕМИ ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИХ РІВНЯНЬ З МАЛИМ ПАРАМЕТРОМ ПРИ ЧАСТИНІ ПОХІДНИХ**

Пропонується асимптотичний метод інтегрування для лінійної системи диференціальних рівнянь з малим параметром при частині похідних і точкою звороту.

Ключові слова: асимптотичний метод, система диференціальних рівнянь, точка звороту.

Вступ. В [1, 2] розглядаються сингулярно збурені системи з простою, кратною та двома точками звороту. В усіх цих випадках в [1, 2] пропонується асимптотичне зведення сингулярно збуреної системи до деякого канонічного вигляду, а також розглядаються можливості формальної блочної діагоналізації системи. При цьому використані функції Ейрі, Вебера та Уіттекера. До основних методів побудови асимптотичного інтегрування лінійних диференціальних рівнянь з точками звороту відносяться методи Р. Лангера, В. Вазова, А. А. Дородніцина, Цваана-Федорюка, метод зшивання та узгодження асимптотик. Основні ідеї цих методів і огляд літератури з методів асимптотичного інтегрування задач з точками звороту приводяться в [1–8].

В [9] запропонований асимптотичний метод інтегрування лінійної системи диференціальних рівнянь з малим параметром при частині похідних

$$y' = A(x)y + A_1(x)y_1, \quad \varepsilon y'_1 = (B(x) + \varepsilon B_1(x))y_1 + \varepsilon B_2(x)y, \quad (1)$$

де $y \in R^p, y_1 \in R^2, B(x)$ – матриця рівняння Ейрі [1], $A(x), A_1(x), B_1(x), B_2(x)$ – голоморфні матриці при

$$|x| \leq x_0, \quad (2)$$

ε – малий додатний параметр. В [10] одержано асимптотичний метод інтегрування лінійної системи диференціальних рівнянь вигляду (1) в якій $B(x)$ – $m \times m$ -вимірна матриця, вигляду $B(x) = xI_1 + N$, N – нільпотентна матриця, I_1 – матриця з єдиним ненульовим елементом $\{I_1\}_{m1} = 1$ ($m > 2$), $y \in R^p, y_1 \in R^m$. В [11] для цієї системи доведено існування і нескінченну диференційовність матриці перетворення, по дійсним змінним x, ε .

В даній статті розглядається система (1) з матрицею $B(x)$ вигляду

$$B(x) = xI_2 + N, \quad (3)$$

де N – нільпотентна матриця, а ненульові елементи матриці I_2 визначаються з рівності

$$\{I_2\}_{m1} = 1, \{I_2\}_{m, m-i} = a_{i+1}(x), \{I_2\}_{mm} = 0 \quad (i = \overline{1, m-2}) \quad y \in R^p, y_1 \in R^m, \quad m - \text{додатне число.}$$

Для розглядуваної системи пропонується асимптотичний метод інтегрування, який полягає в зведенні до системи, перша компонента якої задовольняє інтегро-диференціальне рівняння вищого порядку з коефіцієнтами, що є формальними рядами за степенями параметра.

Будемо вважати, що

$$\text{tr} B_1(x) = \text{tr} A(x) \equiv 0. \quad (4)$$

За допомогою перетворення $\begin{pmatrix} y \\ y_1 \end{pmatrix} = \Phi(x, \varepsilon) \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$ систему (1) приведемо до вигляду

$$u' = C(\varepsilon)v, \quad (5)$$

$$\varepsilon v' = B(x)v + \varepsilon D(\varepsilon)u, \quad (6)$$

де

$$\Phi(x, \varepsilon) = \begin{pmatrix} U(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n U_n(x) & \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n V_{n1}(x) \\ \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n U_{n1}(x) & V(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n V_n(x) \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$C(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n C_n, \quad D(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon^n D_n, \quad (8)$$

C_n, D_n – сталі матриці відповідно розмірностей $p \times m, m \times p$ елементи яких є нулі, крім $\{C_n\}_{in} = c_{in}, \{D_n\}_{ni} = d_{ni}, (i = \overline{1, p})$, а матриці $U(x), U_n(x)$ – $p \times p$ вимірні, $V(x), V_n(x)$ – $m \times m$ вимірні, $V_{n1}(x), U_{n1}(x)$ – $p \times m, m \times p$ відповідно.

Згідно вигляду рівнянь (1), (5), (6) $\Phi(x, \varepsilon)$ формально задовольняє матричне диференціальне рівняння

$$\varepsilon \Phi' + \Phi \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon C(\varepsilon) \\ \varepsilon D(\varepsilon) & B(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon A(x) & \varepsilon A_1(x) \\ \varepsilon B_2(x) & B(x) + \varepsilon B_1(x) \end{pmatrix} \Phi. \quad (9)$$

Підставляючи (7) в (9) одержимо систему рівнянь

$$\begin{aligned} U'(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n (U_n'(x) + V_{n1}(x)D(\varepsilon)) &= A(x)U(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n (A(x)U_n(x) + A_1(x)U_{n1}(x)), \\ \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n V_{n1}'(x) + U(x)C(\varepsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n U_n(x)C(\varepsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^{n-1} V_{n1}(x)B(x) &= \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n (A(x)V_{n1}(x) + A_1(x)V_n(x)) + A_1(x)V(x), \\ \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n U_{n1}'(x) + V(x)D(\varepsilon) + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n V_n(x)D(\varepsilon) &= B_2(x)U(x) + \\ + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n (B_2(x)U_n(x) + B_1(x)U_{n1}(x)) + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^{n-1} B(x)U_{n1}(x), \\ \varepsilon V'(x) + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^{n+1} (V_n'(x)U_{n1}(x)C(\varepsilon)) + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n V_n(x)B(x) + \\ + V(x)B(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^{n+1} (B_2(x)V_{n1}(x) + B_1(x)V_n(x)) + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^n B(x)V_n(x) + \varepsilon B_1(x)V(x) + B(x)V(x). \end{aligned} \quad (10)$$

Зрівнюючи в (10) коефіцієнти при ε в нульовому степені, одержимо

$$U'(x) = A(x)U(x), \quad (11)$$

$$U(x)C_0 + V_{11}(x)B(x) = A_1(x)V(x), \quad (12)$$

$$V(x)D_0 = B_2(x)U(x) + B(x)U_{11}(x), \quad (13)$$

$$V(x)B(x) = B(x)V(x). \quad (14)$$

З (11) і (14) одержимо

$$U(x) = \Omega_0^x(A(x)), \quad V(x) = q_{0m}(x)I + \sum_{r=1}^{m-1} q_{0r}(x)B^{m-r}(x), \quad (15)$$

де $\Omega_0^x(A(x))$ – матрицант рівняння (11), $q_{0i}(x) (i = \overline{1, m})$ – довільні голоморфні функції в області (2), I – одинична матриця.

Для визначення $q_{0i}(x) (i = \overline{1, m})$ використаємо систему рівнянь, які одержуються з (10) зрівнюючи в ній коефіцієнти при першому степені параметра ε :

$$U_1'(x) + V_{11}(x)D_0 = A(x)U_1(x) + A_1(x)U_{11}(x), \quad (16)$$

$$V_{11}'(x) + U(x)C_1 + U_1(x)C_0 + V_{21}(x)B(x) = A(x)V_{11}(x) + A_1(x)V_1(x), \quad (17)$$

$$U_{11}'(x) + V(x)D_1 + V_1(x)D_0 = B_2(x)U_1(x) + B_1(x)U_{11}(x) + B(x)U_{21}(x), \quad (18)$$

$$V'(x) + V_1(x)B(x) = B(x)V_1(x) + B_1(x)V(x). \quad (19)$$

Згідно лем із [1] для існування розв'язку рівняння (19) необхідно і достатньо виконання наступних умов:

$$\operatorname{tr}((V'(x) - B_1(x)V(x))B^k(x)) = 0 \quad (k = \overline{0, m-1}), \quad (20)$$

де $B^0(x) = I$. Підставивши в (20) вигляд $V(x)$, $V'(x)$ з (15) і скориставшись згідно [1], рівністю

$$\operatorname{tr}((B^{n-r}(x))'B^k(x)) = (n-r)\operatorname{tr}(B^{n-r-1+k}(x)B'(x)),$$

одержимо

$$S(x)q'_0(x) = T(x)q_0(x), \quad (21)$$

де $q_0(x)$ – m -вимірний вектор з елементами $q_{0i}(x)$ ($i = \overline{1, m}$)

$$T(x) = T_1(x) + T_2(x),$$

елементи матриць $T_1(x)$, $T_2(x)$, $S(x)$ визначаються за формулами

$$\begin{aligned} \{T_1(x)\}_{kr} &= -(m-r)\operatorname{tr}(B^{m-r-2+k}(x)B'(x)), \\ \{T_2(x)\}_{kr} &= \operatorname{tr}(B_1(x)B^{m-1-r+k}(x)), \\ \{S(x)\}_{kr} &= \operatorname{tr}(B^{m-r+k-1}(x)), \quad (k = \overline{1, m}, r = \overline{1, m}). \end{aligned} \quad (22)$$

Помноживши рівняння (21) зліва на матрицю $D_1(x)$

$$D_1(x) = xI_1 + N, \quad (23)$$

одержимо

$$D_1(x)S(x)q'_0(x) = D_1(x)T(x)q_0(x), \quad (24)$$

де $D_1(x)S(x)$ і $D_1(x)T(x)$ при $x \rightarrow 0$ мають поведінку

$$D_1(x)S(x) = xK(I + O(x)), \quad D_1(x)T(x) = D_1(0)T(0) + O(x), \quad (25)$$

$K, D_1(0)T(0)$ – $(m \times m)$ -верхньотрикутні матриці, елементи яких визначаються за формулами

$$\begin{aligned} \{K\}_{1m} &= 0, \{K\}_{jj} = m, \{K\}_{i, m-k+i} = ka_k(0), \\ \{D_1(0)T(0)\}_{i, m-k+i} &= (k-i)a_k(0) + \operatorname{tr}(B_1(0)B^k(0)), \\ \{D_1(0)T(0)\}_{jj} &= m-j, j = \overline{1, m}, i = \overline{1, m-1}, k = \overline{1, m-1}. \end{aligned}$$

Враховуючи (25), систему (24) перепишемо у вигляді

$$xq'_0(x) = H(x)q_0, \quad (26)$$

де

$$H(x) = K^{-1}D_1(0)T(0) + O(x). \quad (27)$$

З (27) і явного вигляду $K^{-1}D_1(0)T(0)$ випливає, що матриця $H(0)$ має власні значення $\lambda_i = -(m-i)/m$ ($i = \overline{1, m}$). Тоді згідно [1] випливає, що система (26) має ненульовий голоморфний в області (2) розв'язок $q_0(x)$ такий, що $q_{0m}(0) = 1$. Підставивши знайдені функції $U(x)$ і $V(x)$ в (12), (13) одержимо рівняння для визначення $C_0, D_0, U_{11}(x), V_{11}(x)$. Помноживши (12) справа на матрицю $B^{m-1}(x)$, а (13) зліва на $B^{m-1}(x)$ одержимо рівняння

$$U(x)C_0B^{m-1}(x) + V_{11}(x)B^m(x) = A_1(x)V(x)B^{m-1}(x), \quad (28)$$

$$B^{m-1}(x)V(x)D_0 = B^{m-1}(x)B_2(x)U(x) + B^m(x)U_{11}(x). \quad (29)$$

При $x=0$ із (28), (29) одержимо рівняння для визначення матриць C_0, D_0 :

$$U(0)C_0B^{m-1}(0) = A_1(0)V(0)B^{m-1}(0), \quad (30)$$

$$B^{m-1}(0)V(0)D_0 = B^{m-1}(0)B_2(0)U(0). \quad (31)$$

З рівнянь (30), (31) знайдемо:

$$\{C_0\}_{i1} = \{A_1(0)V(0)\}_{i1}, \{C_0\}_{ij} = 0, \{D_0\}_{mi} = \{B_2(0)U(0)\}_{mi},$$

$$\{D_0\}_{si} = 0 \quad (i = \overline{1, p}, j = \overline{2, m}, s = \overline{1, m-1}).$$

Враховуючи (30), (31) для визначення матриць $V_{11}(x), U_{11}(x)$ з (28), (29) отримаємо рівняння вигляду

$$xV_{11}(x)=F(x), \quad xU_{11}(x)=G(x), \quad (32)$$

де $F(x), G(x)$ – відомі матриці. В силу вибору C_0, D_0 маємо $F(0)=0, G(0)=0$, тоді

$$F(x) = x \int_0^1 F'_x(tx) dt, \quad G(x) = x \int_0^1 G'_x(tx) dt. \quad (33)$$

З врахуванням (32), (33) для $V_{11}(x), U_{11}(x)$ знайдемо значення

$$V_{11}(x) = \int_0^1 F'_x(tx) dt, \quad U_{11}(x) = \int_0^1 G'_x(tx) dt, \quad (34)$$

які визначають голоморфні в області (2) розв'язки рівнянь (32). Отже знайдені коефіцієнти розвинень (7), (8) при ε в нульовому степені маємо систему рівнянь (16)–(19). Поклавши $U_{11}(0) = 0$, з рівняння (16) однозначно знаходимо $U_1(x)$, а загальний розв'язок рівняння (19) визначається за формулою

$$V_1(x) = q_{1m}(x)I + \sum_{r=1}^{m-1} q_{1r}(x)B^{m-r}(x) + W_1(x), \quad (35)$$

$W_1(x)$ – частинний розв'язок рівняння (19). З [1] умови існування розв'язку рівняння, що одержується при прирівнюванні коефіцієнтів при ε у другому степені, в останньому рівнянні (10), наступні

$$\text{tr}((B_1(x)V_1(x) - V'_1(x) + F_1(x))B^k(x)) \equiv 0 \quad (k = \overline{0, m-1}) \quad (36)$$

де $F_1(x) = B_2(x)V_{11}(x) - U_{11}(x)C_0$. Підставивши (35) в (36) одержимо систему рівнянь для визначення $q_{1i}(x)$ ($i = \overline{1, m}$)

$$S(x)q'_1(x) = T(x)q_1(x) + f(x), \quad (37)$$

де $q_1(x)$ – m -вимірний вектор з компонентами $q_{1i}(x)$,

$$\{f(x)\}_i = \text{tr}((B_1(x)W_1(x) + F_1(x) - W'_1(x))B^{i-1}(x)) \quad (i = \overline{1, m}).$$

Помноживши (37) зліва на матрицю $D_1(x)$ маємо

$$xq'_1(x) = H(x)q_1(x) + \tilde{F}_1(x), \quad (38)$$

де $\tilde{F}_1(x)$ згідно (25) при $x \rightarrow 0$ має поведінку

$$\tilde{F}_1(x) = (I + O(x))K^{-1}D_1(x)f(x).$$

Система (38) в області (2) має голоморфний розв'язок $q_1(x)$ такий, що $q_{1i}(0) = 0$ ($i = \overline{1, m}$) Матриці $V_{21}(x), U_{21}(x), C_1, D_1$ однозначно знаходяться з рівнянь (17), (18). Можна довести, що вказаним алгоритмом однозначно знаходяться довільні коефіцієнти розвинень (7), (8) і коефіцієнти розвинень є голоморфними функціями в області (2).

Матриця (7) при $\varepsilon = 0$ має вигляд $\Phi(x, 0) = \begin{pmatrix} U(x) & 0 \\ 0 & V(x) \end{pmatrix}$, де $U(x), V(x)$ визначаються за формулами (15). З умови (4) випливає, що $\det U(x) \equiv 1$. Згідно вибору розв'язку $q_0(x)$ системи рівнянь (31) маємо $V(0) = 1$, а значить існує $x_1 \leq x_0$ такий, що $\det V(x) \neq 0$ для $|x| \leq x_1$. Отже $\det \Phi(x, 0) \neq 0$ для $|x| \leq x_1$.

Методом із [6] можна довести, що за допомогою заміни $u = V(\varepsilon)w$ система (5), (6) зводиться до вигляду

$$w'_1 = c_1(\varepsilon)v_1, \quad w'_1 = 0 \quad (i = \overline{2, p}), \quad (39)$$

$$\varepsilon v' = B(x)v + \varepsilon D_1(\varepsilon)w, \quad (40)$$

де $v = (v_1, \dots, v_m)$ – m -вимірний вектор; $c_s = \{C(\varepsilon)\}_{s1}$, $s = \overline{1, p}$; $V(\varepsilon)$ – $p \times p$ -матриця з діагональними елементами рівними одиниці, в якій $\{V(\varepsilon)\}_{i1} = c_i(\varepsilon)/c_1(\varepsilon)$ ($i = \overline{2, p}$), при умові, що $c_1(\varepsilon) \neq 0$, а інші елементи рівні нулю; $D_1(\varepsilon) = D(\varepsilon)V(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 0 \\ d_1(\varepsilon) \end{pmatrix}$.

З рівняння (39) маємо

$$w_1 = w_1^0 + c_1(\varepsilon) \int_0^x v_1(t) dt, w_j = w_j^0 \quad (j = \overline{2, p}), \quad (41)$$

де w_i^0 ($i = \overline{1, p}$) – довільні сталі. З (40), (41) прийдемо до рівняння відносно першої компоненти v_1 вектора v :

$$\varepsilon^m v_1^{(m)} = a_m(x) x v_1 + \varepsilon a_{m-1}(x) x v_1' + \varepsilon^2 a_{m-2}(x) x v_1'' + \dots + \quad (42)$$

$$+ \varepsilon^{m-3} a_3(x) x v_1^{(m-3)} + \varepsilon^{m-2} a_2(x) x v_1^{(m-2)} + \varepsilon c_0 + \varepsilon \alpha \int_0^x v_1(t) dt,$$

де $c_0 = d_1(\varepsilon) w_0$, $d_1(\varepsilon) = (d_{11}(\varepsilon), \dots, d_{1p}(\varepsilon))$, $\alpha = d_{11}(\varepsilon) c_1(\varepsilon)$, $v_i = \varepsilon v_{i-1}'$, ($i = \overline{2, m}$).

Частинний розв'язок рівняння (42) можна знайти поклавши $v_1(0) = 0, v_1'(0) = 0, \dots, v_1^{(m-1)}(0) = 0$ і взявши $v_1(x)$ у вигляді степеневого ряду. Міркуючи аналогічно можна знайти m лінійно незалежних розв'язків відповідного до (42) однорідного рівняння та записати загальний розв'язок рівняння (42). Таким чином, доведена наступна теорема.

Теорема. Нехай матриці системи рівнянь (1) голоморфні в області (2). Тоді існують формальні ряди (7), (8), коефіцієнти яких голоморфні в області (2) такі, що $\det \Phi(x, 0) \neq 0$ при $|x| \leq x_1 < x_0$ і формальне перетворення з матрицею заміни (7) приводить систему (1) до системи (39), (40). Знаходження розв'язку (39), (40) зводиться до рівняння (42) і співвідношення (41).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wasow W. Linear turning point theory / W. Wasow. – Springer-Verlag New York Ins., 1985. – 243 p.
2. Вазов В. Асимптотические разложения решений обыкновенных дифференциальных уравнений / В. Вазов. – М.: Мир, 1968. – 464 с.
3. Найфэ А. Методы возмущений / А. Найфэ. – М.: Мир, 1976. – 456 с.
4. Федорюк М. В. Асимптотические методы для линейных обыкновенных дифференциальных уравнений / М. В. Федорюк. – М.: Наука, 1983. – 352 с.
5. Hanson R. J. Reduction theorems for systems of ordinary differential equations with a turning point / R. J. Hanson // J. Math. Anal. And Appl. – 1966. – Vol. 16. – P. 280–301.
6. Kohno M. On full uniform simplification of even order linear differential equations with a parameter / M. Kohno, S. Ohkohchi, T. Kohmoto // Hiroshima Math. J. – 1979. – Vol. 9. – P. 747–767.
7. Nishimoto T. On an extension theorem and its application for turning point problems of large order / T. Nishimoto // Kodai Math. Sem. Rep. – 1973. – Vol. 25. – P. 458–489.
8. Turritin H. L. Stokes multipliers for asymptotic solutions of a central differential equation / H. L. Turritin // Trans. Am. Math. Soc. – 1950. – Vol. 68. – P. 304–329.
9. Самойленко А. М. Об асимптотическом интегрировании одной системы линейных дифференциальных уравнений с малым параметром при части производных / А. М. Самойленко // Укр. мат. журн. – 2002. – Т. 54, № 11. – С. 1505–1516.
10. Ключник І. Г. Асимптотичні розв'язки лінійної системи з малим параметром при частині похідних / І. Г. Ключник // Нелінійні коливання. – 2010. – Т. 13, № 1. – С. 30–38.
11. Ключник І. Г. Лінійна система диференціальних рівнянь з точкою звороту / І. Г. Ключник // Укр. мат. журн. – 2010. – Т. 62, № 5. – С. 625–642.

Надійшло до редакції 03.04.2014 р.

РЕЗЮМЕ

Предлагается асимптотический метод интегрирования для линейной системы дифференциальных уравнений с малым параметром при части производных и точкой поворота.

Ключевые слова: асимптотический метод, система дифференциальных уравнений, точка поворота.

SUMMARY

We propose the asymptotic method of the integration of linear system of differential equations with a small parameter at a part of derivative and a turning point.

Keywords: asymptotic method, a system of differential equations, a turning point.

UDC 519.21

*O. V. Alexandrova**Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka***GROUP CLASSIFICATION OF THE LINEAR STOCHASTIC DIFFERENTIAL ITO EQUATION**

The article deals with the task on the group classification of the linear stochastic differential Ito equation of a given type which changes due to the parameters appearing in this equation. The problem is solved by the symmetry reduction. The result of the study is a table full of group classification of the equations, which lists all the possible equations and allowed their symmetry group.

Keywords: stochastic differential Ito equation, group analysis, commutator, Lie operation algebra.

Introduction. The group analysis of differential equations dates to S. Lie and his pupils' works [1–3]. It was Lie who created and for the first time used the mechanisms of theoretical-group reduction. As a rule, when constructing the mathematical models of real processes they obtain the differential equations which symmetry properties are unknown. That's why of special importance is a technical task of a broader (maximum) group of symmetry admitted by a given differential equation [4, p. 7]. Nowadays the symmetry properties of many known equations of mechanics, gas dynamics, quantum physics (for ex., [5–7]). Many differential equations describing real processes have nontrivial symmetry properties. So, when choosing a differential equation as a mathematical model, symmetry is of a definite value. That makes it possible to effectively use the method of symmetry reduction to construct solutions of such equations. So, owing to the efficiency of using the method of symmetry reduction, it is actual to separate those differential equations out of a given class which have the highest symmetry properties (the task of group classification of differential equations). Solution of this problem is important not only from the mathematical viewpoint, but it is also motivated by a possibility of using the results in different applied problems. The differential equations found in different applied problems often comprise arbitrary parameters and functions. At the same time one can raise a demand for an arbitrary element to have such a form at which an equation admits the broadest invariance group. The full description of the specifications of an arbitrary element makes the sense of the problem of the group classification of differential equations.

Just this very problem is discussed in this article as an addition to the stochastic differential Ito equations. In what follows, the word combination "stochastic differential equation" will be replaced by the abbreviation "SDE".

One of the significant differences of SDE is that their solutions have no derivatives in the classical sense. Thus, the Lie-Ovsyannikov theory cannot be directly applied to the study of the symmetry properties of the Ito SDEs.

The pioneers in developing the theory of the symmetry analysis of SDEs are Yu.L. Daletsky and Ya.I. Belopol'skaya. It was they who introduced the concept of the Ito SDE invariance relative to a one-parameter group of transformations of a phase variable and proved the criterion of the SDE invariance relative to such transformations [8, p. 265]. But the definition of the SDE invariance introduced by the authors of monograph [8] contains the demands which greatly limit the class of groups admitted by SDE. Within such a definition only transformation of a phase variable are admitted and such transformations must be nonrandom functions which do not depend on time. The time variable is not transformed thereat.

Introducing the concept of the SDE invariance, the authors of monograph [8] suppose that these transformations effect only on a phase variable and change only the initial state of the process. Our approach assumes that the group transformations effect both on a phase variable and on a time variable. Here, the Wiener process is not to be maintained and can be transformed into some diffusion process. In this case a germ of the initial diffusion process transforms into a germ of the transformed process in such a way that only their drift and diffusion components must be invariant and the initial state and the Wiener process can be different.

In 2002 S.A. Mel'nick [9] gave the definition of a one-parameter local group of transformations for a stochastic differential equation, but the dependence of the coordinates of the infinitesimal operator of an admissible group on the Wiener process appearing in the equation was not taken into account. In 2004 Italian scientists R. Quinterro and D. Gaeta [10–12] also defined a local one-parameter group for SDEs and proved a corresponding criterion of the equation invariance relative to the admissible group but therewith they did not consider the Wiener process transformation appearing in the equation. That restricted the class of admissible groups for SDEs up to the translation and dilation groups. In [13, 14] they generalized the definition of one-parameter local group of transformations for SDEs given by S.A. Mel'nick, D. Gaeta and R. Quinterro. That made it possible to broaden the class of admissible groups for SDEs. The definition of SDE invariance relative to an admissible group allowed proving the invariance criterion. The invariance criterion of SDEs is a system of linear differential equations in partial derivatives in which the unknown quantities are the coordinates of an admissible group operator, i.e. the system of deter-

mining equations. This criterion allows constructing the basic group admitted by the equation. With the help of the proved criterion one can also find the class of equations invariant relative to a given group.

Let's come back to the problem of group classification.

As a basis of the method of classification Lie takes the enumeration of all algebras of the Lie operators. To introduce the concept "Lie algebra", let's determine commutators $[X_1, X_2]$ of any pair of operators of the type

$$X_1 = \xi^{(1)} \frac{\partial}{\partial t} + \eta^{(1)} \frac{\partial}{\partial u}, \quad X_2 = \xi^{(2)} \frac{\partial}{\partial t} + \eta^{(2)} \frac{\partial}{\partial u} \quad (1)$$

with the help of the formula

$$[X_1, X_2] = X_1 X_2 - X_2 X_1. \quad (2)$$

An operator of the form (1) will result again, that following from the equality:

$$[X_1, X_2] = \left(X_1(\xi^{(2)}) - X_2(\xi^{(1)}) \right) \frac{\partial}{\partial t} + \left(X_1(\eta^{(2)}) - X_2(\eta^{(1)}) \right) \frac{\partial}{\partial u}. \quad (3)$$

Formula (3) can be used instead of (2). [15, p. 10].

Definition 1. [15, p. 10]. Lie operation algebra (1) is called a vector space L , which, side by side with any operators $X_1, X_2 \in L$, also includes their commutator $[X_1, X_2]$. This Lie algebra is denoted by L and the dimension of algebra is taken as the dimension of vector space L .

Problem Statement. Our purpose is the construction of operators allowed by the given equation and construction of Lie operation algebras.

Before stating the results, it should be said that all functions under study are taken as continuous and having continuous derivatives of necessary orders.

Task Solution Design. An ordinary linear stochastic differential Ito equation was considered in complete probabilistic space (Ω, F, P)

$$u(t) = u_0 + \int_0^t (bu + \alpha) dh + \int_0^t (\sigma u + \beta) dW(h), \quad (4)$$

where $t \in [0; T]$, $W(t)$ is a standard Wiener process which is measurable relative to the flow of σ -algebras $\{F_t\}_{t=0}^\infty$, $F_t \in F$, $u_0 \in R^1$ and α, b, β, σ are such numbers that task (4) has a unique solution.

Let's formulate and then prove the corresponding theorems.

Theorem 1. Let $b\beta - \sigma\alpha \neq 0$, $\sigma \neq 0$. Then

1) if $b \neq \sigma^2/2$, then equation (4) admits a two-dimensional algebra of symmetry generated by the operators:

$$X_1 = \partial_t, \quad X_2 = e^{\sigma W(t) + (b - \sigma^2/2)t} \partial_u.$$

2) if $b = \sigma^2/2$, then equation (4) admits a two-dimensional algebra of symmetry generated by the operators:

$$X_1 = \partial_t, \quad X_2 = e^{\sigma W(t)} \partial_u.$$

Theorem 2. Let $b\beta - \sigma\alpha = 0$, $\sigma \neq 0$. Then

1) if $b \neq \sigma^2/2$, $\alpha \neq 0$, $\beta \neq 0$, then Ito equation (4) admits a three-dimensional Lie algebra based on the operators:

$$X_1 = t\partial_t + \frac{\sigma u + \beta}{2\sigma} \left(\ln|\sigma u + \beta| + \left(b - \frac{\sigma^2}{2} \right) t \right) \partial_u, \quad X_2 = \partial_t, \quad X_3 = (\sigma u + \beta) \partial_u;$$

2) if $b \neq \sigma^2/2$, $\alpha = 0$, $\beta = 0$, then Ito equation (4) admits a three-dimensional Lie algebra with the basis:

$$X_1 = t\partial_t + \frac{u}{2} \left(\ln|\sigma u| + \left(b - \frac{\sigma^2}{2} \right) t \right) \partial_u, \quad X_2 = \partial_t, \quad X_3 = \sigma u \partial_u;$$

3) if $b = \sigma^2/2$, $\alpha \neq 0$, $\beta \neq 0$, then Ito equation (4) admits a three-dimensional Lie algebra with the basis:

$$X_1 = t\partial_t + \frac{(\sigma u + \beta)}{2\sigma} (\ln|\sigma u + \beta|) \partial_u, \quad X_2 = \partial_t, \quad X_3 = (\sigma u + \beta) \partial_u;$$

4) if $b = \sigma^2/2$, $\alpha = \beta = 0$, then Ito equation (4) admits a three-dimensional Lie algebra with the basis:

$$X_1 = t\partial_t + \left(\frac{u}{2} \ln|\sigma u|\right)\partial_u, \quad X_2 = \partial_t, \quad X_3 = \sigma u\partial_u.$$

Theorem 3. Assume that in equation (4) $\sigma = 0$. Then:

1) at $b \neq 0$, $\alpha \neq 0$ and $\beta \neq 0$ it admits a four-parameter group generated by the operators:

$$X_1 = \frac{e^{2bt}}{2b}\partial_t + \frac{e^{2bt}(bu + \alpha)}{2b}\partial_u, \quad X_2 = \partial_t, \quad X_3 = \frac{2e^{bt}}{b}\partial_t + (2u - \beta W(t))e^{bt}\partial_u, \quad X_4 = e^{bt}\partial_u.$$

2) at $b \neq 0$, $\alpha = 0$, $\beta \neq 0$ it admits a four-parameter group generated by the operators:

$$X_1 = \frac{e^{2bt}}{2b}\partial_t + \frac{e^{2bt}}{2}u\partial_u, \quad X_2 = \partial_t, \quad X_3 = \frac{2e^{bt}}{b}\partial_t + (2u - \beta W(t))e^{bt}\partial_u, \quad X_4 = e^{bt}\partial_u.$$

Theorem 4. If in equation (4) $\sigma = 0$, $b \neq 0$, $\alpha \neq 0$ and $\beta = 0$, it admits the infinite Lie algebra:

$$X_1 = \xi(t)\partial_t + (bu + \alpha)\xi(t)\partial_u, \quad X_2 = e^{bt}\partial_u, \quad X_3 = \partial_t.$$

Theorem 5. Assume that in equation (4) $\sigma = 0$, $b = 0$. Then:

1) if $\alpha \neq 0$, $\beta \neq 0$, then it admits a three-dimensional Lie algebra with the basis:

$$X_1 = 2t\partial_t + (u + \alpha t)\partial_u, \quad X_2 = \partial_t, \quad X_3 = \partial_u.$$

2) if $\alpha = 0$, $\beta \neq 0$, then it admits a three-dimensional Lie algebra with the basis:

$$X_1 = \partial_t, \quad X_2 = \partial_u, \quad X_3 = 2t\partial_t + u\partial_u.$$

On its own let's consider a special case when the expression under logarithm in theorem 2 vanishes. Let's formulate this case in the form of the following theorem.

Theorem 6. If in equation (4) $\sigma \neq 0$, $b\beta - \sigma\alpha = 0$, and $u_0 = -\beta/\sigma$, then $u(t) \equiv -\beta/\sigma$.

Proving. Assume that in equation(4) $u_0 = -\beta/\sigma$, then:

$$u(t) = -\frac{\beta}{\sigma} + \int_0^t \left(-\frac{b\beta}{\sigma} + \alpha\right)dh + \int_0^t \left(-\frac{\sigma\beta}{\sigma} + \beta\right)dW(h), \quad (5)$$

whence if $b\beta - \sigma\alpha = 0$, then there appears the equality $u(t) = -\beta/\sigma$.

Theorem 6 is proved.

Corollary fact. If in equation (4) $\sigma \neq 0$, $b\beta - \sigma\alpha = 0$, $\beta = 0$ and $u_0 = 0$, then $u(t) = 0$.

Proving. If $\beta = 0$, then the approval of the corollary fact results from theorem (6) if $\beta = 0$ is substituted into formula (5).

Comment 1. The expression under logarithm in theorem 2 vanishes only if $u_0 = -\beta/\sigma$. In proving theorem 2 we'll suppose that $u_0 \neq -\beta/\sigma$. Then at $\beta = 0$ (points 2) and 4) of theorem 2) it's naturally to assume that $u_0 \neq 0$.

Comment 2. Formulated theorems (1)–(5) let us divide the proving into two moments which will refer to cases $\sigma = 0$ and $\sigma \neq 0$.

Case $\sigma \neq 0$. An admissible operator of equation (4) will be sought for in form [14]:

$$X = \xi(t)\partial_t + \eta(t, W(t), u)\partial_u.$$

To calculate the operator coordinates coefficients $A(t, u) = bu + \alpha$, $B(t, u) = \sigma u + \beta$ are to be substituted into the system of determining equations [14]:

$$\begin{cases} -\eta_W + \left(\frac{1}{2}\xi_t - \eta_u\right)(\sigma u + \beta) + \eta\sigma = 0, \\ -\eta_t + (\xi_t - \eta_u)(bu + \alpha) + b\eta - \frac{1}{2}\eta_{WW} - \eta_{Wu}(\sigma u + \beta) - \frac{1}{2}\eta_{uu}(\sigma u + \beta)^2 = 0. \end{cases} \quad (6)$$

The general solution of the first equation of the obtained system (6) is the function:

$$\eta(t, W(t), u) = \frac{\xi_t}{2\sigma}(\sigma u + \beta) \ln|\sigma u + \beta| + (\sigma u + \beta)F\left(t, \frac{e^{\sigma W(t)}}{\sigma u + \beta}\right). \quad (7)$$

Let

$$z = e^{\sigma W(t)} / (\sigma u + \beta). \quad (8)$$

then $F(t, z)$ is an arbitrary function continuously differentiated by variables t and z .

Having substituted the computed η into the second equation of system (6), we'll obtain the equation:

$$\begin{aligned} & -\frac{\xi_{tt}}{2\sigma}(\sigma u + \beta)\ln|\sigma u + \beta| - \frac{\xi_t}{2}(bu + \alpha)\ln|\sigma u + \beta| + \frac{b\xi_t}{2\sigma}(\sigma u + \beta)\ln|\sigma u + \beta| + \\ & + \frac{1}{2}\left(bu + \alpha - \frac{\sigma(\sigma u + \beta)}{2}\right)\xi_t - (\sigma u + \beta)F_t - \sigma(bu + \alpha)F + \\ & + b(\sigma u + \beta)F + \left(\sigma(bu + \alpha)\frac{e^{\sigma W(t)}}{(\sigma u + \beta)} - \frac{\sigma^2 e^{\sigma W(t)}}{2}\right)F_z = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Let

$$\delta = \alpha\sigma - \beta b, \quad \gamma = b - \sigma^2/2. \quad (10)$$

Rewrite the last equation (9), with equations (8) and (10) being taken into account:

$$\begin{aligned} & -\frac{\xi_{tt}}{2\sigma} \cdot \frac{e^{\sigma W(t)}}{z} \cdot \ln\left|\frac{e^{\sigma W(t)}}{z}\right| - \frac{\delta}{2\sigma} \cdot \ln\left|\frac{e^{\sigma W(t)}}{z}\right| \cdot \xi_t + \frac{\xi_t}{2\sigma} \left[\gamma \frac{e^{\sigma W(t)}}{z} + \delta\right] - \\ & - \frac{e^{\sigma W(t)}}{z} F_t - \delta F + \left[\gamma e^{\sigma W(t)} + \delta z\right] F_z = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Equation (11) is a classifying one as it comprises the arbitrary elements δ and γ . Depending on either these elements are equal to zero or not we'll obtain the result formulated in theorems (1) and (2).

Formation of symmetry of a linear stochastic differential Ito equation in the case $\sigma = 0$. In the case $\sigma = 0$ equation (4) will take the form:

$$u(t) = u_0 + \int_0^t (bu(h) + \alpha)dh + \beta \int_0^t dW(h). \quad (12)$$

To calculate the coordinates of the admissible operator, substitute coefficients $A(t, u) = bu + \alpha$ and $B(t, u) = \beta$ into the system of the determining equations [14]:

$$\begin{cases} -\eta_W + \left(\frac{1}{2}\xi_t - \eta_u\right)\beta = 0, \\ -\eta_t + (\xi_t - \eta_u)(bu + \alpha) + b\eta - \frac{1}{2}\eta_{WW} - \eta_{Wu}\beta - \frac{1}{2}\eta_{uu}\beta^2 = 0. \end{cases} \quad (13)$$

The general solution of the first equation of the obtained system is the function:

$$\eta(t, W(t), u) = \frac{1}{2}\xi_t u + \Phi(t, u - \beta W(t)), \quad (14)$$

where Φ is an arbitrary continuously differentiable function which is to be determined.

Let

$$r = u - \beta W(t), \quad (15)$$

then $\Phi(t, u - \beta W(t)) = \Phi(t, r)$. Substitute the obtained expression for $\eta(t, W(t), u)$ into the second equation of system (13) and as a result we'll obtain:

$$-\frac{1}{2}\xi_{tt}u - \Phi_t + (bu + \alpha)\left(\frac{1}{2}\xi_t - \Phi_r\right) + \frac{bu}{2}\xi_t + b\Phi = 0.$$

Taking into account the symbols of (15), the last equation can be rewritten in the form:

$$-\frac{1}{2}\xi_{tt}(r + \beta W(t)) - \Phi_t + (b(r + \beta W(t)) + \alpha)\left(\frac{1}{2}\xi_t - \Phi_r\right) + \frac{b(r + \beta W(t))}{2}\xi_t + b\Phi = 0. \quad (16)$$

Equation (16) is a classifying one as it comprises the arbitrary elements α , β and b . Depending on either these elements are equal to zero or not we'll obtain the result formulated in theorems (3)–(5).

Conclusions. There has been made a group classification of the ordinary linear stochastic differential Ito equation of the general form depending on combinations of the parameters constituent of the given equation.

The main results are given in the Table.

Table

Group classification of the linear stochastic differential Ito equation		
Group	Basic operators	Equation
G_2	$X_1 = \partial_t, X_2 = e^{\sigma W(t) + (b - \sigma^2/2)t} \partial_u.$	$du(t) = (bu + \alpha)dt + (\sigma u + \beta)dW(t),$ $b\beta - \sigma\alpha \neq 0, \sigma \neq 0.$
G_3	$X_1 = \partial_t,$ $X_2 = t\partial_t + \frac{\sigma u + \beta}{2\sigma} \left(\ln(\sigma u + \beta) + \left(b - \frac{\sigma^2}{2} \right) t \right) \partial_u$ $X_3 = (\sigma u + \beta) \partial_u.$	$du = \frac{\alpha}{\beta} (\sigma u + \beta) dt + (\sigma u + \beta) dW(t).$ $b\beta - \sigma\alpha = 0, \sigma \neq 0.$
	$X_1 = \partial_t, X_2 = t\partial_t + \frac{u}{2} \left(\ln(\sigma u) + \left(b - \frac{\sigma^2}{2} \right) t \right) \partial_u,$ $X_3 = \sigma u \partial_u.$	$du(t) = budt + \sigma udW(t).$
	$X_1 = \partial_t, X_2 = t\partial_t + \frac{(\sigma u + \beta)}{2\sigma} \ln(\sigma u + \beta) \partial_u,$ $X_3 = (\sigma u + \beta) \partial_u.$	$du(t) = \left(\frac{\sigma^2}{2} u + \alpha \right) dt + (\sigma u + \beta) dW(t).$
	$X_1 = \xi(t) \partial_t, X_2 = (bu + \alpha) \xi(t) \partial_u,$ $X_3 = e^{bt} \partial_u.$	$du(t) = (bu + \alpha) dt.$
	$X_1 = \partial_t, X_2 = 2t\partial_t + (u + \alpha t) \partial_u,$ $X_3 = \partial_u.$	$du(t) = \alpha dt + \beta dW(t).$
G_4	$X_1 = \partial_t, X_2 = \frac{e^{2bt}}{2b} \partial_t + \frac{e^{2bt}(bu + \alpha)}{2b} \partial_u,$ $X_3 = \frac{2e^{bt}}{b} \partial_t + (2u - \beta W(t)) e^{bt} \partial_u, X_4 = e^{bt} \partial_u.$	$du(t) = (bu + \alpha) dt + \beta dW(t).$
	$X_1 = \partial_t, X_2 = \frac{e^{2bt}}{2b} \partial_t + \frac{e^{2bt}}{2} u \partial_u,$ $X_3 = \frac{2e^{bt}}{b} \partial_t + (2u - \beta W(t)) e^{bt} \partial_u, X_4 = e^{bt} \partial_u.$	$du(t) = budt + \beta dW(t).$

REFERENCES

- Lie S. Classification und Integration von gewöhnlichen Differentialgleichungen zwischen x, y, die eine Gruppe von Transformationen gestatten / S. Lie. // Math. Ann. – 1888. – Vol. 32. – P. 213–281.
- Lie S. Vorlesungen über kontinuierliche Gruppen / S. Lie. – Leipzig: B.G. Teubner, 1893. – 805 p.
- Lie S. Vorlesungen über Differentialgleichungen mit bekannten infinitesimalen Transformationen / S. Lie. – Leipzig: B.G. Teubner, 1891. – 800 p.
- Lagno V. I. Symmetry analysis of the evolution equations / V. I. Lagno, S. V. Spichack, V. I. Stogniy. – Moscow-Izhevsk: Institute of Computer Investigations, 2004. – 392 p.
- Buchnev A. A. Lie group admitted by the equations of perfect incompressible liquid motion / A. A. Buchnev // Continuum dynamics, Vol. 7. – Novosibirsk, 1971. – P. 212–214.
- Bytev V. O. Group properties of the Navier-Stokes equations // V. O. Bytev // Numerical methods of continuum mechanics. – Novosibirsk: Computer Center of the Siberian Dept. of the USSR Acad. of Sciences, 1975. – Vol. 3, No 5. – P. 13–17.
- Ibragimov N. Kh. Group properties of wave equations for zero mass particles / N. Kh. Ibragimov. – Proc. Of the USSR Acad. of Sciences. – 1968. – Vol. 178, No 3. – 48 p.
- Daletsky Yu. L. Stochastic equations and differential geometry / Yu. L. Daletsky, Ya. I. Belopol'skaya. – K.: Higher School, 1989. – 395 p.
- Melnik S. A. The group analysis of the stochastic differential equation / S. A. Melnik // J. Annals Univ. Sci. Budapest, Sect. Comp. – 2002. – Vol. 21. – P. 7–12.
- Gaeta G. Lie point symmetries and stochastic differential equations / G. Gaeta, N. Rodriguez Quintero // J. Phys. Math. Gen. – 1999. – Vol. 32. – P. 8485–8505.
- Gaeta G. Lie point symmetries and stochastic differential equations II / G. Gaeta // J. Phys. Math. Gen. – 2000. – Vol. 33. – P. 4883–4902.

12. Gaeta G. Symmetry of Stochastic Equations / G. Gaeta // Proceedings of Institute of Mathematics of NAS of Ukraine. – 2004. – Vol. 50, Part 1. – P. 98–109.
13. Alexandrova O. V. Group analysis of the Ito Stochastic system / O. V. Alexandrova // Differential Equations and Dynamical Systems. – 2006. – Vol. 14, No 3/4. – P. 255–279.
14. Alexandrova O. V. Symmetry and first integrals of the systems of stochastic differential Ito equations / O. V. Alexandrova // Vestnik of NovSU named after Yaroslav the Wise – Ser.: Physical and mathematical sciences, 2013. – No 76, Vol. 1. – P. 54–60.
15. Ibragimov N. Kh. Group analysis experience / N. Kh. Ibragimov. – M.: Znanie: The new in life, science and engineering, 1989. – No 9. – 45 p.

Received April 07, 2014

РЕЗЮМЕ

Рассматривается задача о групповой классификации линейного стохастического дифференциального уравнения Ито заданного вида, которое изменяется за счет параметров, входящих в это уравнение. Поставленная задача решена методом симметричной редукции. Результатом проведенного исследования является таблица полной групповой классификации рассмотренного уравнения, в которой приведены все возможные уравнения и допускаемые ими группы симметрии.

Ключевые слова: стохастическое дифференциальное уравнение Ито, групповой анализ, коммутатор, алгебра Ли операторов.

РЕЗЮМЕ

Розглядається задача про групову класифікацію лінійного стохастичного диференціального рівняння Іто заданого виду, яке змінюється за рахунок параметрів, що входять в це рівняння. Поставлена задача вирішена методом симетричної редукції. Результатом проведеного дослідження є таблиця повної групової класифікації розглянутого рівняння, в якій наведено всі можливі рівняння і допустимі ними групи симетрії.

Ключові слова: стохастичне диференціальне рівняння Іто, груповий аналіз, комутатор, алгебра Лі операторів.

УДК 539:519.517.3

О. П. Абрамова, С. В. Абрамов*

*ООО «HotSport», г. Донецк

КОМПЛЕКСНОЕ ПОЛЕ ДЕФОРМАЦИИ ФРАКТАЛЬНОГО ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ПАРАБОЛОИДА В МНОГОСЛОЙНОЙ НАНОСИСТЕМЕ С ПЕРЕМЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

Исследовано поле деформации в многослойной наносистеме с объемной структурой типа фрактального эллиптического параболоида. В процессе итерационной процедуры возникают переменные параметры. Они приводят к появлению комплексных функций смещения узлов решетки и позволяют учесть внутри и межплоскостные переменные взаимодействия. Проведен анализ усредненных функций, выявлено наличие слоев с критическими значениями параметров. Показано, что при пересечении поверхности эллиптического параболоида критической плоскостью образуется линия особых точек (аттракторов) поля деформации – эллиптическая дислокация. Процесс самоорганизации приводит к эффектам поворота, смещения центра тяжести, изменению полуосей эллиптической дислокации.

Ключевые слова: фрактальная объемная структура, переменные параметры, комплексные функции смещения, аттракторы, самоорганизация, многослойная наносистема.

Введение. Активными наноструктурными элементами в реальных и искусственных многослойных наносистемах являются кластеры [1], квантовые точки [2], фрактальные осцилляторы [3], фрактальные ловушки [4]. Эти элементы могут найти свое применение в квантовой информатике, наномеханике, квантовой оптике, для квантовых компьютеров. В многослойных наносистемах характерно появление объемных фрактальных структур [5, 6].

С другой стороны модельные многослойные наносистемы и возникающие там объемные фрактальные структуры могут найти свое применение при описании нейронных сетей [7]. Мозг живых организмов представляет собой определенную нейронную сеть. Нобелевская премия 2014 года по физиологии и медицине была присуждена Джону О'Кифи, Мэй-Бритт Мозер и Эдварду Мозеру за открытие системы клеток в мозге, которые определяют положение в пространстве [8–10]. Дж. О'Киф в конце 60-х годов открыл активные нейроны, которые получили название топографических клеток или «клеток места». Импульсы топографических клеток отображают активность в сенсорных нейронах и представляют собой комплексное отображение пространства. Отдельные топографические клетки активируются при нахождении в той или иной точке пространства, то есть они предоставляют мозгу систему координат в пространстве. М.-Б. Мозер и Э. Мозер открыли новый тип клеток – координатные нейроны или «клетки решетки» (grid-cell), которые создают систему координат для более точного определения позиции и нахождения пути. Их дальнейшие исследования показали, как «клетки места» и «клетки решетки» делают возможными определение местоположения и навигацию. При этом активные клетки реагируют на пересечение узлов воображаемой гексагональной пространственной решетки, то есть на прохождение определенных расстояний в определенном направлении.

При описании фрактальных объемных структур [5, 6] в многослойной наносистеме в качестве активных элементов могут выступать узлы объемной решетки, которые являются аттракторами. Эти аттракторы образуют поверхность активных элементов поля деформации (поля смещений). Чтобы определить положение особых точек (аттракторов) поля смещений в активном слое необходимо пересечь эту поверхность плоскостью. В результате можно найти линии особых точек в отдельном слое. Параметры, которые характеризуют положение аттракторов, в общем случае, являются переменными и могут изменяться как в плоскости слоя, так и от слоя к слою.

Целью данной работы является описание комплексного поля деформации в модельной многослойной наносистеме с объемной фрактальной структурой и с параметрами, изменяющимися в процессе итерационной процедуры.

Основные уравнения с переменными параметрами. В работах [4–6] рассматривается модельная наносистема: объемная дискретная решетка $N_1 \times N_2 \times N_3$, узлы которой задаются целыми числами n, m, j ($n = \overline{1, N_1}$; $m = \overline{1, N_2}$; $j = \overline{1, N_3}$). Безразмерное переменное смещение u узла решетки описывалось в виде [5]

$$u = (1 - \alpha)(1 - 2\text{sn}^2(u - u_0, k)) / Q, \quad (1)$$

где α – фрактальная размерность поля деформации u вдоль оси Oz ($\alpha \in [0, 1]$); u_0 – постоянное (кри-

тическое) смещение; k – модуль функции эллиптического синуса. Функция Q учитывает взаимодействие узлов, как в плоскости основной прямоугольной дискретной решетки, так и межплоскостные взаимодействия. Исходное выражение для Q имеет вид

$$Q = p'_0 + p'_1 n + p'_2 m + p'_3 j - b_1 \left(\frac{n' - n_0}{n_c} \right)^2 - b_2 \left(\frac{m' - m_0}{m_c} \right)^2 - b_3 \left(\frac{j' - j_0}{j_c} \right)^2. \quad (2)$$

В выражение (2) входят тринадцать параметров. Параметр p'_0 не зависит от переменных n, m, j ; параметры p'_1, p'_2, p'_3 входят в линейную форму; параметры $b_1, b_2, b_3, n_0, n_c, m_0, m_c, j_0, j_c$ определяют поведение квадратичной формы. При этом параметры n_c, m_c, j_c выполняют роль полюсов объемных фрактальных структур в новой системе координат $O'n'm'j'$. Исходная система координат $Onmj$ описывается в терминах переменных n, m, j .

Выполнив операцию пространственного поворота осей координат вокруг оси Oj , переходим от системы координат $Onmj$ к системе координат $O'n'm'j'$ по формулам [5]

$$\begin{aligned} n' &= n \cdot k'_1 \operatorname{cn}(u_{1\beta}, k_1) - m \cdot \operatorname{sn}(u_{1\beta}, k_1) + j \cdot k_1 \operatorname{cn}(u_{1\beta}, k_1); \\ m' &= n \cdot k'_1 \operatorname{sn}(u_{1\beta}, k_1) + m \cdot \operatorname{cn}(u_{1\beta}, k_1) + j \cdot k_1 \operatorname{sn}(u_{1\beta}, k_1); \\ j' &= -n \cdot k_1 + j \cdot k'_1; \quad k_1 = \operatorname{sn}(u_{1\theta}, k_{1\theta}); \quad k'_1 = \operatorname{cn}(u_{1\theta}, k_{1\theta}); \quad k_1^2 + k_{1\theta}^2 = 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь безразмерное смещение $u_{1\beta}$ связано с полярным углом $\varphi_{1\beta}$ в плоскости Onm соотношением $u_{1\beta} = F(\varphi_{1\beta}, k_1)$; F – неполный эллиптический интеграл первого рода; безразмерное смещение $u_{1\theta}$ связано с некоторым эффективным углом θ_1 соотношением $u_{1\theta} = F(\theta_1, k_{1\theta})$; $k_1, k_{1\theta}$ – модули эллиптических функций. Безразмерное смещение $u_{1\beta}$ является нелинейной функцией двух параметров $\varphi_{1\beta}$ и k_1 , которые определяют различные механизмы перестройки фрактальной объемной структуры и управления ею. Параметр k_1 является нелинейной функцией от $u_{1\theta}$ и $k_{1\theta}$. В результате смещение $u_{1\beta}$ становится сложной функцией, зависящей от трех параметров $\varphi_{1\beta}, u_{1\theta}, k_{1\theta}$.

Классификация исходных фрактальных объемных структур была приведена в работах [5, 6]. Также было исследовано решение уравнения (1) с Q в виде (2) методом итераций при $\alpha = 0.5$ и фиксированных значениях параметров $k = 0.5$; $u_0 = 29.537$; $u_{1\theta}; u_{1\beta}$.

В данной работе параметры k и u_0 из (1) являются переменными. Это связано с тем, что в многослойной наносистеме фрактальные объемные структуры характеризуются наличием переменного параметра $k = k_u$, который может изменяться от узла к узлу, как в отдельной плоскости Onm , так и между отдельными плоскостями с различными значениями j . Указанные переменные параметры моделируем следующими выражениями

$$\begin{aligned} k_u^2 &= (1 - \alpha) / Q; \quad (k'_u)^2 = (Q - 1 + \alpha) / Q; \quad k_u^2 + (k'_u)^2 = 1; \quad u_0 = F(\varphi_0; k_u); \\ \varphi_0 &= \pi n_{\varphi 0} (1 - 2f_s) / 4; \quad f_s = s / d; \quad f'_s = (d - s) / d; \quad f'_s + f_s = 1. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь F – неполный эллиптический интеграл первого рода; k_u – модуль эллиптического синуса; $n_{\varphi 0} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ – целые числа; s, d – характерные параметры, связанные с размерами отдельных объектов в объемной фрактальной структуре модельной многослойной наносистемы. В качестве отдельных объектов выбираем кластеры с характерными размерами $d = 50 \div 150 \text{ nm}$ [1]. Параметры k_u, k'_u явно зависят от узлов решетки (n, m) .

С учетом выражений (4) безразмерное переменное смещение u узла решетки (1) запишем в виде

$$u = u_1 = k_u^2 (1 - 2 \operatorname{sn}^2(u_1 - u_0, k_u)). \quad (5)$$

Выражение (5) определяет первое решение. В зависимости от выбора начальных условий возможны еще три дополнительных решения

$$u = u_2 = k_u^2 (1 - 2 \operatorname{sn}^2(u_2 - u_0, k'_u)); \quad (6)$$

$$u = u_3 = (k'_u)^2 (1 - 2\text{sn}^2(u_3 - u_0, k'_u)); \quad (7)$$

$$u = u_4 = (k'_u)^2 (1 - 2\text{sn}^2(u_4 - u_0, k'_u)). \quad (8)$$

Между этими решениями (5)–(8) существуют дополнительные связи типа

$$k_u^2 = u_1 / (1 - 2\text{sn}^2(u_1 - u_0, k_u)) = u_2 / (1 - 2\text{sn}^2(u_2 - u_0, k_u)); \quad (9)$$

$$(k'_u)^2 = u_3 / (1 - 2\text{sn}^2(u_3 - u_0, k'_u)) = u_4 / (1 - 2\text{sn}^2(u_4 - u_0, k'_u)). \quad (10)$$

Соотношения (9), (10) позволяют выполнять анализ поведения переменных параметров k_u , k'_u по найденным зависимостям u_1, u_2, u_3, u_4 . С другой стороны эти выражения можно рассматривать как основные нелинейные итерационные уравнения относительно переменных k_u , k'_u .

В качестве примера рассмотрим элементарную ячейку высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (ВТСП 1-2-3) [11], размеры которой определяются параметрами $a_1 = 3.822A$, $a_2 = 3.891A$, $a_3 = 11.677A$ (где A – ангстрем). Тогда характерные размеры рассматриваемой модельной наносистемы ($N_1 = 30$; $N_2 = 40$; $N_3 = 67$) определяются выражениями $L_1 = a_1(N_1 - 1) = 110.838A$, $L_2 = a_2(N_2 - 1) = 151.749A$, $L_3 = a_3(N_3 - 1) = 770.682A$.

В качестве фрактальной объемной структуры в модельной многослойной наносистеме рассмотрим фрактальный эллиптический параболоид (ФЭП) с параметрами из [5]: $b_1 = 1$; $b_2 = 1$; $b_3 = 0$; $p'_0 \neq 0$; $p'_1 = 0$; $p'_2 = 0$; $p'_3 \neq 0$. Тогда Q из (2) без учета поворота осей координат ($n' = n$, $m' = m$, $j' = j$) примет вид

$$Q = p'_0 + p'_3 j - \left(\frac{n - n_0}{n_c} \right)^2 - \left(\frac{m - m_0}{m_c} \right)^2. \quad (11)$$

Особые точки (аттракторы) поля деформации располагаются на поверхности ФЭП. Ядро этой фрактальной поверхности определяется из условия $Q = 0$, уравнение которой имеет вид

$$j = \left(\frac{-p'_0}{p'_3} \right) + \frac{1}{p'_3} \left(\frac{n - n_0}{n_c} \right)^2 + \frac{1}{p'_3} \left(\frac{m - m_0}{m_c} \right)^2. \quad (12)$$

Если поверхность (12) пересечь плоскостью $j = j_k$, то из (12) получим уравнение линии, которая определяет ядро эллиптической дислокации

$$\left(\frac{n - n_0}{n'_c} \right)^2 + \left(\frac{m - m_0}{m'_c} \right)^2 = 1; \quad n'_c = \chi_k n_c; \quad m'_c = \chi_k m_c; \quad \chi_k = (p'_3 j_k + p'_0)^{1/2}. \quad (13)$$

При выполнении условия $p'_3 j_k + p'_0 \geq 0$ параметр χ_k является действительной величиной, а критическое значение j_k определяется из соотношений: $j_k \geq -p'_0 / p'_3$ при $p'_3 \geq 0$ или $j_k \leq -p'_0 / p'_3$ при $p'_3 \leq 0$. Параметры n'_c , m'_c определяют значения перенормированных полуосей эллипса. При $\chi_k > 1$ эллипс расширяется, а при $\chi_k < 1$ эллипс сжимается. При этом отношение полуосей эллипса не изменяется, параметр $k_c = n'_c / m'_c = n_c / m_c$ не зависит от критического значения j_k .

Учет поворота системы координат вокруг оси Oj приводит к замене выражения для Q из (11) на

$$Q = p'_0 + p'_3 j - \left(\frac{n' - n_0}{n_c} \right)^2 - \left(\frac{m' - m_0}{m_c} \right)^2. \quad (14)$$

Связь n', m' новой системы координат $O'n'm'j'$ со старой $Onmj$ осуществляется по формулам (3). С целью извлечения информации о влиянии поворота системы координат на положение центра тяжести эллипса (n_0, m_0) перепишем выражение (14) в следующем виде

$$Q = p'_0 + p'_3 j - \left(\frac{n'' - n'_0}{n_c} \right)^2 - \left(\frac{m'' - m'_0}{m_c} \right)^2; \quad n'_0 = n_0 - j \cdot k_1 \text{cn}(u_{1\beta}, k_1); \quad m'_0 = m_0 - j \cdot k_1 \text{sn}(u_{1\beta}, k_1); \\ n'' = n \cdot k'_1 \text{cn}(u_{1\beta}, k_1) - m \cdot \text{sn}(u_{1\beta}, k_1); \quad m'' = n \cdot k'_1 \text{sn}(u_{1\beta}, k_1) + m \cdot \text{cn}(u_{1\beta}, k_1). \quad (15)$$

Тогда с учетом поворота системы координат уравнение линии, которая определяет ядро эллиптической дислокации, принимает вид

$$\left(\frac{n'' - n'_0}{n'_c}\right)^2 + \left(\frac{m'' - m'_0}{m'_c}\right)^2 = 1. \quad (16)$$

Положение смещенного центра тяжести эллипса определяется параметрами (n'_0, m'_0) , которые зависят от номера слоя j , модулей $k_1, k_{1\theta}$ и смещений $u_{1\beta}, u_{1\theta}$. Отметим, что при $k_{1\theta} = 0, u_{1\beta} = 0, u_{1\theta} = 0$ выражение для Q из (15) строго переходит в выражение (11).

Для исследования поведения стохастического поля деформации фрактальных объемных структур в многослойной наносистеме в рамках статистического подхода вводим усредненные функции по аналогии с [5]. Необходимость усреднения связана с тем, что элементы матрицы смещений узлов решетки, в общем случае, являются случайными комплексными функциями. В случае усреднения по узлам в плоскости $N_1 \times N_2$ прямоугольной дискретной решетки вводятся операторы полей смещений \hat{u} и плотности состояний $\hat{\rho}$. Этим операторам ставятся в соответствие прямоугольные матрицы \hat{u} и $\hat{\rho}$ с размерами $N_1 \times N_2$ и $N_2 \times N_1$, матричными элементами u_{nm} и $\rho_{mn} = 1 / N_2 N_1$, соответственно. Для однородного распределения оператор $\hat{\rho}$ имеет вид $\hat{\rho} = \hat{\xi}_{N_2}^T \hat{\xi}_{N_1} / N_2 N_1$, где значок « T » означает операцию транспонирования; $\hat{\xi}_{N_1}, \hat{\xi}_{N_2}$ – вектор-строки с элементами равными единице. Усредненная функция M имеет вид

$$M(j) = \text{Sp}(\hat{M}) = M' + iM''; \quad \hat{M} = \hat{\rho}\hat{u}; \quad M' = \text{Re} M; \quad M'' = \text{Im} M. \quad (16)$$

Здесь Sp – операция вычисления следа квадратной матрицы; i – мнимая единица; \hat{M} – квадратная матрица с размерами $N_2 \times N_2$. В отличие от работ [5] функции смещения (5)–(8) и усредненные функции (16) для всех четырех решений являются комплексными. Это связано с тем, что величина Q из (2) может изменять знак, поэтому переменные k_u, k'_u, u_0 из (3) становятся комплексными.

Особенности поведения комплексных смещений и усредненных функций. Применим метод численного моделирования для исследования решений нелинейных уравнений (5), (6). Безразмерные функции смещений u_1, u_2 получены методом итераций по m . Исходные параметры были следующими: $p'_0 = 1.0123$; $n_0 = 14.3267$; $n_c = 9.4793$; $m_0 = 19.1471$; $m_c = 14.7295$; $n_{\varphi 0} = 1$; $\varphi_0 = \pi(1 - 2f_s) / 4$; $k_{1\theta} = 0$; $u_{1\theta} = 0$; $u_{1\beta} = 0$. При этом параметр $k_c = n_c / m_c = 0.6436$. Выбор параметров $k_{1\theta} = 0$; $u_{1\theta} = 0$; $u_{1\beta} = 0$ означает отсутствие поворотов системы координат $Onmj$. В данном разделе исследуются зависимости функций смещений от решеточных индексов (n, m) для различных слоев j и усредненных функций от номера слоя j и некоторых значений параметров f_s, p'_3 . Исследование решений нелинейных уравнений (7), (8) в данной работе не приводим.

На рис. 1, 2 представлены зависимости реальных и мнимых частей безразмерной функции смещения $u = u_1$ от решеточных индексов (n, m) для различных слоев j и некоторых значений параметров f_s, p'_3 . Для рис. 1, 2 параметр $p'_3 = -0.3375$ [5]. Полученные численные результаты подтверждают теоретический вывод о том, что функция смещения является комплексной: при $f_s = 0$ для слоя $j = 1$ (рис. 1, а, з), для слоя $j = 67$ (рис. 1, б, д); при $f_s = 0.5$ для слоя $j = 3$ (рис. 2, а, з), для слоя $j = 4$ (рис. 2, б, д), для слоя $j = 5$ (рис. 2, в, е), для слоя $j = 67$ (рис. 1, в, е). Для нижнего граничного слоя $j = 1$ наблюдается структура типа фрактальной эллиптической дислокации (рис. 1, а, з) как для реальной, так и мнимой частей комплексной функции смещения. Для верхнего граничного слоя $j = 67$ характерным является отсутствие реальной части смещения $\text{Re} u_1 = 0$ и ярко выраженное стохастическое поведение мнимой части (рис. 1, б, д). При переходе от слоя к слою в многослойной наносистеме происходит изменение структуры фрактальной дислокации (рис. 2). Так, для $f_s = 0.5$ при $j = 3$ область локализации структуры типа фрактальной дислокации является сжатой с ярко выраженным стохастическим поведением внутри этой области (рис. 2, а, з). При переходе через критическое значение от слоя $j = 4$ (рис. 2, б, д) к слою $j = 5$ (рис. 2, в, е) стохастическое поведение изменяется на регулярное поведение $\text{Re} u_1$ (рис. 2, в) и стохастическое поведение с малыми амплитудами $\text{Im} u_1$ в сжатой области (рис. 2, е). При дальнейшем увеличении j область локализации сжатого состояния начинает расширяться. Так для верхнего гранич-

ного слоя $j = 67$ (рис. 1, в, е) наблюдается стохастическое поведение $\text{Im}u_1$ (рис. 1, е) и регулярное поведение $\text{Re}u_1$ (рис. 1, в) во всей области изменения n, m . Перестраивать структуру отдельного слоя можно также за счет изменения параметра f_s : $f_s = 0$ (рис. 1, б, д), $f_s = 0.5$ (рис. 1, в, е).

Отметим, что качественное поведение $\text{Re}u_1$ согласуется с результатами из работы [5], однако наличие $\text{Im}u_1$ является характерной особенностью в данной работе.

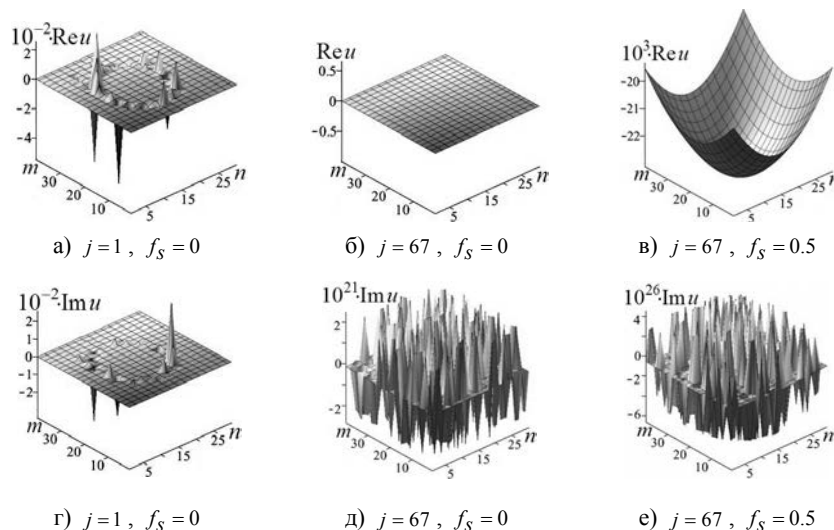


Рис. 1. Зависимости реальных (а–в) и мнимых (г–е) частей функции смещения u_1 для ФЭП от решеточных индексов n, m для различных j и f_s при $p'_3 = -0.3375$

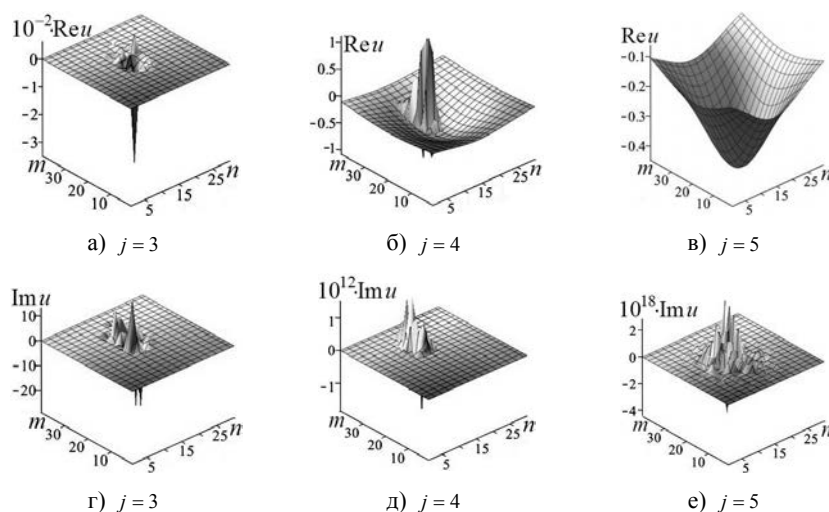


Рис. 2. Зависимости реальных (а–в) и мнимых (г–е) частей функции смещения u_1 для ФЭП от решеточных индексов n, m для различных j при $f_s = 0.5, p'_3 = -0.3375$

Влияние параметра f_s на поле смещений удобно проводить в терминах усредненных функций M . Дальнейшие результаты получены для измененного значения параметра $p'_3 = -0.03375$. На рис. 3–6 приведены зависимости M' и M'' усредненных функций M из (16) от номера слоя $j = \overline{1, 67}$ для различных значений f_s решений u_1, u_2 . Элементы квадратной $(N_2 \times N_2)$ матрицы \hat{M} из (16) являются случайными комплексными величинами. Эта матрица описывает «растянутые» состояния поля деформации узлов решетки по сравнению со «сжатыми» состояниями, которые описываются квадратной $(N_1 \times N_1)$ матрицей $\hat{M} = \hat{u}\hat{\rho}$. В данном случае зависимости усредненных функций для «растянутых» и «сжатых» состояний практически совпадают, поэтому все нижеприведенные результаты описывают

«растянутые» состояния поля деформации узлов решетки (с характерными размерами $L_2 \times L_2$ модельной наносистемы в плоскости). На зависимостях M'_1 и M'_2 при $j = 23$ наблюдаются основные пики вверх (рис. 3, а, в – б, а, в). Увеличение параметра f_s приводит к появлению дополнительных пиков вблизи $j = 23$. Для u_1 эти пики локализованы при $j = 21$ (рис. 4, а) и $j = 25$ (рис. 6, а). При превышении критического значения $j > 30$ амплитуды усредненных функций M', M'' практически приближаются к нулю. При $j < 30$ зависимости являются стохастическими и существенно различаются.

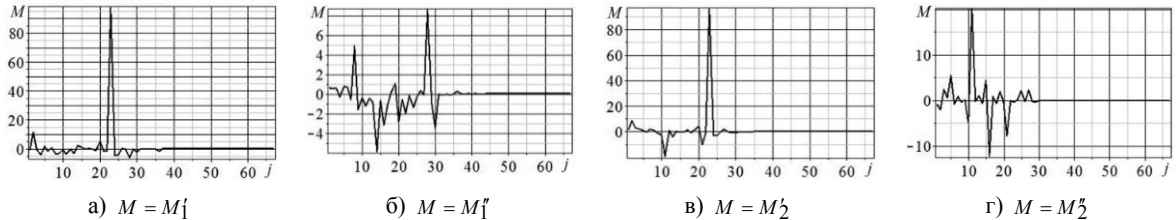


Рис. 3. Поведение функций M от j при $f_s = 0, \varphi_0 = \pi/4, p'_3 = -0.03375$ для: u_1 (а, б); u_2 (в, г)

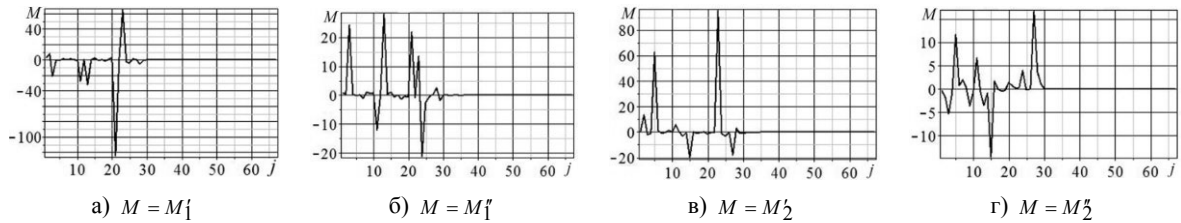


Рис. 4. Поведение функций M от j при $f_s = 1/6, \varphi_0 = \pi/6, p'_3 = -0.03375$ для: u_1 (а, б); u_2 (в, г)

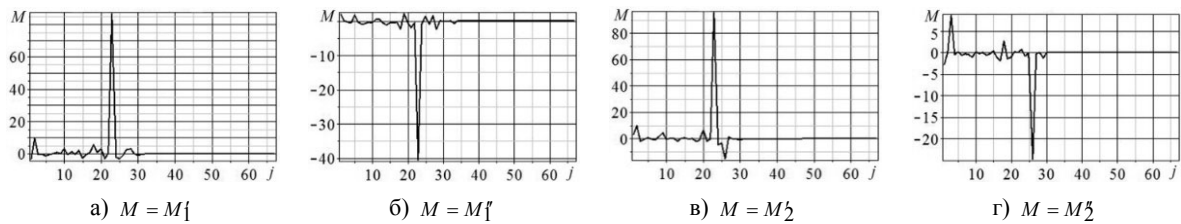


Рис. 5. Поведение функций M от j при $f_s = 0.5, \varphi_0 = 0, p'_3 = -0.03375$ для: u_1 (а, б); u_2 (в, г)

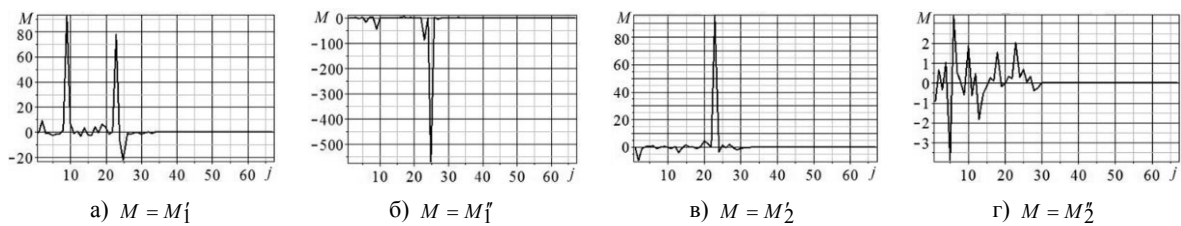


Рис. 6. Поведение функций M от j при $f_s = 1, \varphi_0 = -\pi/4, p'_3 = -0.03375$ для: u_1 (а, б); u_2 (в, г)

Наличие характерных пиков на зависимостях усредненных функций M', M'' от j дает возможность определить номер критического слоя j_k , в котором находятся критические точки (аттракторы). Дополнительную информацию можно получить для конкретного критического слоя из зависимостей указанных функций от f_s , как от параметра (рис. 3–6). Так, например, для смещения u_1 на зависимостях M'_1 при изменении f_s происходит изменение амплитуды основного пика при $j_k = 23$ (рис. 3–6, а). Для значений $f_s = 1/6, \varphi_0 = \pi/6$ появляется ярко выраженный дополнительный пик вниз в критическом слое $j_k = 21$ (рис. 4, а). При этом зависимости M''_1 также имеют свои особенности поведения для слоя $j_k = 23$ (рис. 3–6, б) и для слоя $j_k = 21$ (рис. 4, б).

Аттракторы и самоорганизация в объемной фрактальной структуре. Поверхность ядра особых точек (аттракторов) из (12) для ФЭП без учета поворота системы координат $Onmj$ ($k_{1\theta} = 0$, $u_{1\beta} = 0$, $u_{1\theta} = 0$) приведена на рис. 7, а. При этом зависимость j от узлов решетки n, m представляет собой поверхность эллиптического параболоида выпуклостью вверх. Вершина параболоида находится вблизи узла объемной решетки с координатами $(n, m, j) = (n_0, m_0, j_k) = (14, 19, 30)$. Поверхность является гладкой во всей области изменения n, m . При этом ядро эллиптической дислокации из (13) для конкретных значений j_k дано на рис. 7, б, в, г. Выбор таких критических слоев определен на основе анализа поведения усредненных функций из рис. 3–6. Так для слоя $j_k = 9$ (рис. 7, б) значения полуосей $n'_c = 7.9792$, $m'_c = 12.3986$ и $\chi_k = 0.8418$. Для слоя $j_k = 23$ (рис. 7, в) значения полуосей $n'_c = 4.6055$, $m'_c = 7.1563$ и $\chi_k = 0.4858$. Для слоя $j_k = 29$ (рис. 7, г) значения полуосей $n'_c = 1.7363$, $m'_c = 2.6980$ и $\chi_k = 0.1832$. Анализ результатов показывает, что положение центра ядра эллиптической дислокации (n_0, m_0) не меняется при переходе от одного критического слоя к другому. Однако размеры полуосей эллипсов уменьшаются при увеличении номера слоя j_k . Форма ядра эллиптической дислокации для $j_k = 29$ становится близкой к структуре гексагонального типа (рис. 7, г).

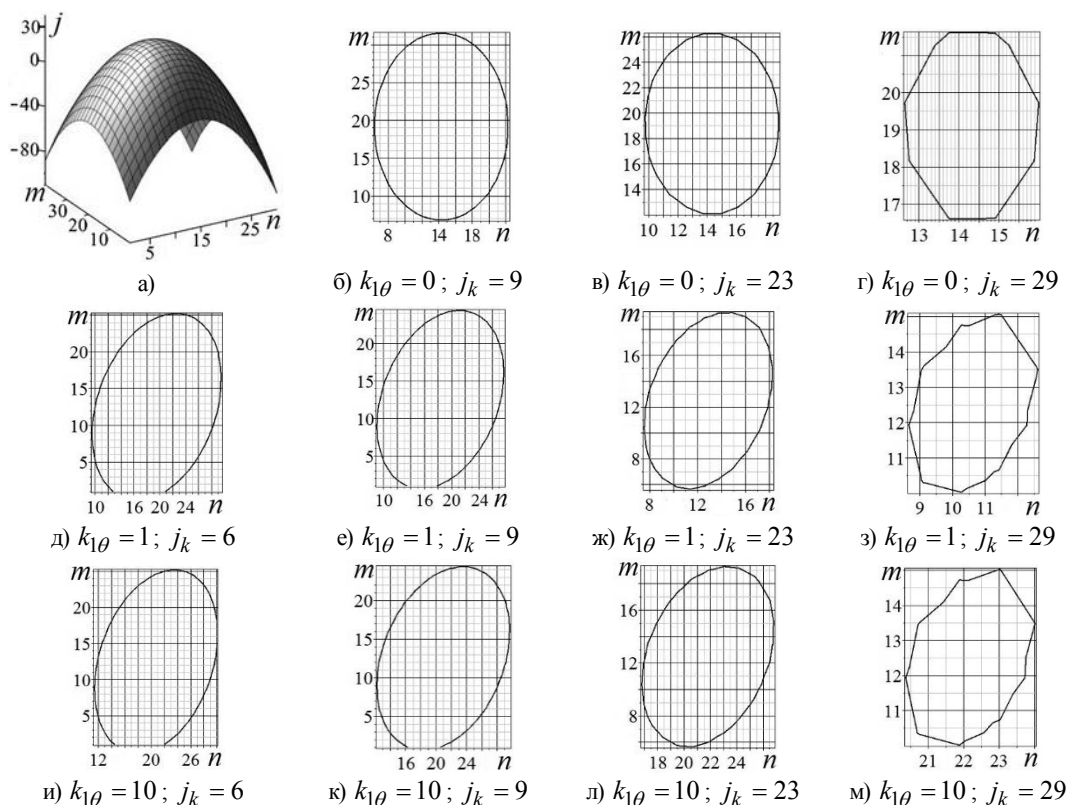


Рис. 7. Поверхность (а) и линии (б, в, г) ядра особых точек ФЭП для различных j_k без поворота $k_{1\theta} = u_{1\theta} = u_{1\beta} = 0$; линии ядра особых точек с поворотом при $u_{1\theta} = 0.37941$, $u_{1\beta} = 0.37941$: $k_{1\theta} = 1$ (д-з), $k_{1\theta} = 10$ (и-м)

Иследуем влияние поворота системы координат на ядро дислокации. В качестве примера рассмотрим поведение ядра дислокации при выборе параметров поворота $u_{1\beta} = 0.37941$, $u_{1\theta} = 0.37941$ и двух значениях $k_{1\theta} = 1$ (рис. 7, д-з), $k_{1\theta} = 10$ (рис. 7, и-м). При этом изменяются значения положений центра ядра дислокации (n'_0, m'_0) по отношению к (n_0, m_0) . Так при $k_{1\theta} = 1$ для слоя $j_k = 6$ (рис. 7, д) $n'_0 = 12.3071$, $m'_0 = 18.3446$, $n'_c = 8.5303$, $m'_c = 13.2549$ и $\chi_k = 0.8999$. Для слоя $j_k = 9$ (рис. 7, е) значения полуосей $n'_0 = 11.2974$, $m'_0 = 17.9433$. Для слоя $j_k = 23$ (рис. 7, ж) значения полуосей $n'_0 = 6.5851$, $m'_0 = 16.0707$. Для слоя $j_k = 29$ (рис. 7, з) значения полуосей $n'_0 = 4.5655$, $m'_0 = 15.2681$.

При $k_{1\theta} = 10$ для слоя $j_k = 6$ (рис. 7, *у*) $n'_0 = 14.6614$, $m'_0 = 19.2805$. Для слоя $j_k = 9$ (рис. 7, *к*) значения полюсов $n'_0 = 14.8288$, $m'_0 = 19.3473$. Для слоя $j_k = 23$ (рис. 7, *л*) значения полюсов $n'_0 = 15.6098$, $m'_0 = 19.6586$. Для слоя $j_k = 29$ (рис. 7, *м*) значения полюсов $n'_0 = 15.9445$, $m'_0 = 19.7921$.

Для варианта с $k_{1\theta} = 1$ при увеличении j_k положение центра (n'_0, m'_0) смещается влево – вниз по отношению к (n_0, m_0) : значения n'_0, m'_0 уменьшаются по сравнению с n_0, m_0 с различной скоростью вдоль осей On , Om , соответственно. Для варианта с $k_{1\theta} = 10$ при увеличении j_k положение центра (n'_0, m'_0) смещается вправо – вверх по отношению к (n_0, m_0) : значения n'_0, m'_0 увеличиваются по сравнению с n_0, m_0 с меньшими значениями скоростей (по сравнению с вариантом $k_{1\theta} = 1$) вдоль осей On , Om , соответственно. Ядро эллиптической дислокации (рис. 7, *д–м*) является повернутым на некоторый угол по сравнению с рис. 7, *б–з*. При этом форма эллипса существенно изменяется: появляются особенности типа разрывов (рис. 7, *д, е, и, к*), угловых точек с изменяющейся кривизной линией между ними (рис. 7, *з, м*).

Если параметры $k_{1\theta}$, $u_{1\theta}$, $u_{1\beta}$ являются переменными, то следует ожидать изменения областей локализации особых точек (аттракторов) в объемной структуре многослойной наносистемы с ФЭП. Такие изменения могут возникать в процессе итерационной процедуры. Сам стохастический процесс при этом можно понимать как процесс самоорганизации. Для итерационного процесса по индексу m при переменном параметре $k_{1\theta} = k_u$ из (4) и $u' = 0.37941$ были реализованы следующие схемы: 1) $u_{1\theta} = u$, $u_{1\beta} = 0$; 2) $u_{1\theta} = u$, $u_{1\beta} = u'$; 3) $u_{1\theta} = u'$, $u_{1\beta} = u$. Для смещения u_1 при $f_s = 0$ поведения реальных M'_1 и мнимых M''_1 частей усредненных функций M_1 от j приведены на рис. 8, *а, з* (схема 1), рис. 8, *б, д* (схема 2), рис. 8, *в, е* (схема 3). Из этих рисунков видно, что существует критический слой $j_k = 30$, при переходе через который стохастическое поведение комплексной функции M_1 изменяется на практически регулярное поведение. Существование такого критического слоя согласуется с критическим значением $j_k = 29$ для ядра особых точек ФЭП (рис. 7) и поведением M_1 (рис. 3, *а, б*) при $j > 30$. Однако учет самоорганизации для всех выбранных схем приводит к тому, что основной пик при $j = 23$ практически исчезает по сравнению с рис. 3, *а, б*. Амплитуды пиков для всех схем существенно меньше амплитуд пиков из рис. 3. Основные пики при $j_k = 23$ (рис. 3–6) могут выступать как элементы пространственной памяти. Включение процессов самоорганизации приводит к исчезновению основного пика (эффекту стирания пространственной памяти).

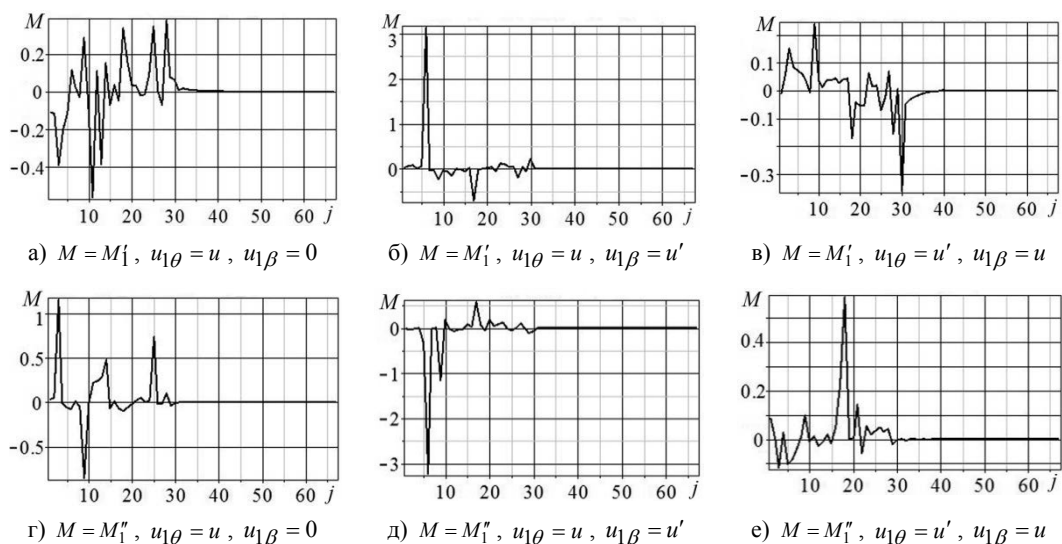


Рис. 8. Поведение функций M от j при $f_s = 0$, $\varphi_0 = \pi / 4$, $p'_0 = 1.0123$, $p'_3 = -0.03375$, $k_{1\theta} = k_u$ для u_1 при различных $u_{1\theta}$, $u_{1\beta}$, $u' = 0.37941$

Выводы. Показано, что в многослойной наносистеме с объемной структурой типа ФЭП переменные параметры k_u , u_0 приводят к появлению комплексных функций смещения узлов решетки. При пе-

реходе от слоя к слою происходит изменение фрактальной объемной структуры. Из анализа зависимостей реальных частей усредненных функций от j , f_s установлено наличие основных пиков для слоя с $j = 23$, слоя с некоторым критическим значением j вблизи 30. Мнимые части у усредненных функций несут информацию о наличии эффективного затухания.

Поверхность ядра особых точек (аттракторов) для ФЭП представляет собой поверхность эллиптического параболоида. При пересечении этой поверхности с плоскостью критического слоя j_k возникает линия особых точек – эллиптическая дислокация. При переходе к слоям с другими j_k происходит изменение параметров полуосей эллипса. Форма ядра эллиптической дислокации для $j_k = 29$ становится близкой к структуре гексагонального типа. Поворот системы координат приводит к повороту самого эллипса и смещению его центра тяжести. Включение процессов самоорганизации приводит к эффекту затухания основных пиков и подтверждает наличие основного критического слоя $j_k = 30$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпак А. Н. Кластерные и наноструктурные материалы. Т. 1 / А. Н. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. Л. Карбовский. – К.: Издательский дом «Академперіодика», 2001. – 588 с.
2. Абрамов В. С. Переходные процессы в модельной наносистеме с фрактальной квантовой точкой / В. С. Абрамов // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2014. – № 1. – С. 116–123.
3. Abramov V. S. Model of Nonlinear Fractal Oscillator in Nanosystem / V. S. Abramov // In book Applied Non-Linear Dynamical Systems (Editor: Jan Awrejcewicz). – Springer Proceedings in Mathematics & Statistics, 2014. – Vol. 93 – P. 337–350.
4. Abramova O. P. Fractal nanotraps based on quasi-two-dimensional fractal structures / O. P. Abramova, S. V. Abramov // Dynamical Systems Theory (Editors J. Awrejcewicz et al.) DSTA 2013 (Poland, Lodz, December 2-5, 2013). – 2013. – P. 71–80.
5. Абрамова О. П. Фрактальные объемные структуры в многослойной наносистеме / О. П. Абрамова, С. В. Абрамов // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2014. – № 1. – С. 7–13.
6. Abramova O. P. Governance of Alteration of the Deformation Field States of Fractal Volumetric Structures in a Multilayer Nanosystem / O. P. Abramova, S. V. Abramov // Proceedings of the 7th Chaotic Modeling and Simulation International Conference (Lisbon, Portugal: 7-10 June, 2014). Published by: ISAST (Editor: Christos H Skiadas). – 2014. – P. 11–21.
7. Heyman K. The Map in the Brain: Grid Cells May Help Us Navigate / K. Heyman // Science. – 2006. – Vol. 312. – P. 680–681.
8. Spatial representation in the entorhinal cortex / M. Fyhn, S. Molden, M. P. Witter, E.I. Moser // Science. – 2004. – Vol. 305. – P. 1258–1264.
9. Microstructure of spatial map in the entorhinal cortex / T. Hafting, M. Fyhn, S. Molden, M.-B. Moser // Nature. – 2005. – Vol. 436. – P. 801–806.
10. Conjunctive representation of position, direction, and velocity in the entorhinal cortex / F. Sargolini, M. Fyhn, T. Hafting et al. // Science. – 2006. – Vol. 312. – P. 758–762.
11. Гинзберг Д. М. Физические свойства высокотемпературных свехпроводников / Д. М. Гинзберг, М. Б. Саламон, А. П. Малоземофф. – М.: Мир, 1990. – 543 с.

Поступила в редакцию 28.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Досліджено поле деформації у багатошаровій наносистемі з об'ємною структурою типу фрактального еліптичного параболоїда. В процесі ітераційної процедури виникають змінні параметри. Вони призводять до появи комплексних функцій зміщення вузлів решітки і дозволяють врахувати всередині і міжплощинні змінні взаємодії. Проведено аналіз усереднених функцій, виявлено наявність шарів з критичними значеннями параметрів. Показано, що при перетині поверхні еліптичного параболоїда критичної площиною утворюється лінія особливих точок (аттракторів) поля деформації – еліптична дислокація. Процес самоорганізації призводить до ефектів повороту, зміщення центру ваги, зміни полуосей еліптичної дислокації.

Ключові слова: фрактальна об'ємна структура, змінні параметри, комплексні функції зміщення, аттрактори, самоорганізація, багатошарова наносистема.

SUMMARY

The deformation field in the multilayer nanosystem with a bulk structure of the type of the fractal elliptical paraboloid has been investigated. During the iteration procedure variable parameters arise. They lead to the appearance of the complex displacement functions of the lattice nodes and allow to take into account inside and interplanar variables of interactions. The analysis of the average functions is performed, the presence of layers with critical values of the parameters is founded. It is shown that when crossing the surface of the elliptical paraboloid critical planes formed a line of singular points (attractors) of the deformation field - elliptical dislocation. The process of self-organization leads to the effects of rotation, shift the center of gravity, change the semi-axes of the elliptical dislocation.

Keywords: fractal volumetric structures, variable parameters, complex displacement functions, alteration of the structure, attractors, self-organization, multilayer nanosystem.

УДК 539.3+536.24

Н. С. Бондаренко

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В ИЗОТРОПНОЙ ПЛАСТИНЕ С ТЕПЛОПРОНИЦАЕМЫМ РАЗРЕЗОМ НА БАЗЕ ОБОБЩЕННОЙ ТЕОРИИ

В случае произвольного теплообмена решена задача теплопроводности для изотропной пластины с теплопроницаемым разрезом. Использована обобщенная теория, в рамках которой температура представляется в виде ряда Фурье по полиномам Лежандра от толщины координаты. Исходная задача сведена к системе независимых краевых задач для метагармонических уравнений. Исследовано влияние теплофизических параметров материала пластины и разреза на величину скачков компонент возмущенной температуры в разных приближениях.

Ключевые слова: изотропная пластина, теплопроницаемый разрез, произвольный теплообмен, обобщенная теория, метагармоническое уравнение, преобразование Фурье.

Введение. Обзор работ, посвященных плоским задачам стационарной теплопроводности и термоупругости для тел с теплоизолированными трещинами, приведен в монографиях [1, 2]. Исследования напряженно-деформированного состояния тел с круговыми теплоизолированными или теплоактивными трещинами широко представлены в работах ученых львовской школы механиков [3–6]. В статье [6] приведен обзор работ, в которых решены задачи теплопроводности и термоупругости для тел с круговыми трещинами в осесимметричной постановке с использованием интегрального преобразования Ханкеля и дуальных интегральных уравнений. Данная тематика привлекает внимание и зарубежных ученых [7, 8].

В этой статье продолжены исследования, приведенные в публикациях [9, 10]. Ранее были решены задачи теплопроводности для изотропной пластины, содержащей разрез: теплоизолированный [9] и теплопроницаемый (при симметричном теплообмене с внешней средой) [10]. Целью статьи является определение возмущенного температурного поля в изотропной пластине, обусловленного наличием теплопроницаемого разреза, в случае произвольного теплообмена. При этом используется обобщенная теория, основанная на разложении температуры в ряд Фурье по полиномам Лежандра [11].

Постановка задачи термоупругости. Рассмотрим несвязную статическую задачу термоупругости для пластин, содержащих теплопроницаемый разрез L . Разрешающая система дифференциальных уравнений рассматриваемой задачи имеет следующий вид [12]:

$$D_T(T) = F_W, \quad (1)$$

$$\vec{D}_U(\vec{U}) = \vec{F}_P(\vec{P}) + \vec{F}_T(T), \quad (2)$$

где D_T – дифференциальный оператор задачи теплопроводности; T – температура; F_W – функция, зависящая от плотности внутренних источников тепла; \vec{D}_U – дифференциальные операторы системы уравнений равновесия изотропных пластин в перемещениях; \vec{U} – вектор перемещений; \vec{F}_P – функции силовой нагрузки \vec{P} ; \vec{F}_T – дифференциальные операторы правых частей уравнений термоупругого равновесия, определяющие термоупругие перемещения. При решении краевых задач термоупругости для изотропных пластин с разрезом уравнения (1) и (2) необходимо решать совместно с граничными условиями (ГУ) на лицевых поверхностях пластин, на линии внешнего граничного контура пластин и на линии разреза.

Первым этапом решения задач термоупругости для пластин с разрезами является решение соответствующей задачи теплопроводности с уравнением (1). Поскольку решение задачи теплопроводности для нетонких изотропных пластин с теплопроницаемым разрезом на базе уточненной (обобщенной) теории отсутствует, рассмотрим подробное решение этой задачи.

Постановка задачи теплопроводности. Рассмотрим изотропную пластину толщины $2h$ в прямоугольной декартовой системе координат x, y, z . Пластина содержит теплопроницаемый разрез L .

Температура пластины $T(x, y, z)$ определяется из трехмерного уравнения теплопроводности для изотропного тела. При этом ГУ на лицевых поверхностях пластины отвечают конвективному теплообмену по закону Ньютона с внешней средой:

$$\Delta T = 0, \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}; \quad \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=\pm h} \pm \frac{\alpha^\pm}{\lambda} (T|_{z=\pm h} - \theta^\pm) = 0. \quad (3)$$

Здесь α^\pm, θ^\pm – коэффициенты теплоотдачи и температура внешней среды на поверхностях $z = \pm h$ соответственно; λ – теплопроводность материала пластины.

В случае теплопроницаемого разреза теплота распространяется только поперёк линии разреза. Поэтому ГУ на линии разреза L с нормалью $\vec{n} = (n_1, n_2)$ имеют вид [1]:

$$\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)^{\pm} - \lambda_n (T^+ - T^-) = 0. \quad (4)$$

Здесь знаками «+» и «-» обозначены граничные значения температуры в соответствии с выбранным направлением нормали \vec{n} ; $\lambda_n = \lambda_c / \delta$ – коэффициент теплопроницаемости разреза, характеризующий его теплопроводность в поперечном направлении, λ_c – теплопроводность материала промежуточного слоя, расположенного между берегами разреза; δ – раскрытие разреза.

Обоснование и методика сведения трёхмерного уравнения теплопроводности (3) к конечной системе двумерных уравнений для конвективного теплообмена между поверхностями и средой приведены в монографии [11]. Вывод приближения порядка N уравнения (3) содержится в статье [13].

В рамках приближения порядка N температура представляется в виде ряда Фурье по полиномам Лежандра от толщинной координаты $P_k = P_k(z/h)$ [11]:

$$T = \sum_{k=0}^N T_k P_k, \quad T_k = \frac{2k+1}{2h} \int_{-h}^h T P_k dz. \quad (5)$$

Коэффициенты разложения T_k удовлетворяют следующей системе уравнений [13]:

$$\Delta T_k + \sum_{m=0}^N A_{km} \frac{T_m}{h^2} = -\frac{\theta_k}{h^2} \quad (k = \overline{0, N}), \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad (6)$$

где $A_{km} = A_{km}(Bi^{\pm}, N)$; $\theta_k = \theta_k(Bi^{\pm}, \theta^{\pm}, N)$; $Bi^{\pm} = \alpha^{\pm} h / \lambda$ – критерий Био на лицевых поверхностях пластины. Элементы матрицы $A_N = \|A_{km}\|$ и вектора $\vec{\theta} = (\theta_0, \theta_1, \dots, \theta_N)$ приведены в работе [13].

Перейдём в безразмерную систему координат $x_1 = x/h$, $x_2 = y/h$, $x_3 = z/h$, определённую с точностью до полутолщины пластины h . Тогда система уравнений (6) примет вид:

$$\Delta T_k + \sum_{m=0}^N A_{km} T_m = -\theta_k \quad (k = \overline{0, N}), \quad \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}. \quad (7)$$

ГУ на линии разреза L (4) для компонент температуры T_k запишутся так:

$$\left(\frac{\partial T_k}{\partial n} \right)^{\pm} - \beta (T_k^+ - T_k^-) = 0 \quad (k = \overline{0, N}), \quad (8)$$

где $\beta = \lambda^* / \delta^*$, $\lambda^* = \lambda_c / \lambda$ – относительная теплопроводность промежуточного слоя; $\delta^* = \delta / h$ – раскрытие трещины в безразмерной системе координат.

Температурное поле в пластине с разрезом T_k^* представим в виде суммы двух компонент

$$T_k^* = T_k^o + T_k \quad (k = \overline{0, N}), \quad (9)$$

где T_k^o – компоненты температуры в сплошной пластине, которые считаем известными; T_k – компоненты возмущённого температурного поля, вызванного наличием разреза.

T_k^o определяются из системы уравнений (7), а T_k – из системы уравнений (7) при $\theta_k = 0$. ГУ для компонент возмущённой температуры T_k на линии L следуют из условий (8) и представлений (9):

$$\left. \frac{\partial T_k}{\partial n} \right|_L - \beta [T_k] = - \left. \frac{\partial T_k^o}{\partial n} \right|_L \quad (k = \overline{0, N}). \quad (10)$$

Здесь и в дальнейшем $[f] = f^+ - f^-$ обозначает скачок функции f при переходе через линию L .

Предполагаем, что внешний граничный контур пластины удалён на значительное расстояние от линии разреза L , а возмущённое температурное поле на линии внешней границы равно нулю.

Таким образом, приближение порядка N трёхмерного уравнения теплопроводности (7) с ГУ (10) и требованием убывания возмущённого температурного поля составляют краевую задачу теплопроводности для пластины с теплопроницаемым разрезом.

Сведение исходной задачи к системе независимых краевых задач для метагармонических уравнений. Запишем систему (7) и ГУ (10) в матрично-векторном виде:

$$\Delta \vec{T} + A_N \vec{T} = 0, \quad \vec{T} = (T_0, T_1, \dots, T_N)^T; \quad (11)$$

$$\left. \frac{\partial \vec{T}}{\partial n} \right|_L - \beta [\vec{T}] = - \left. \frac{\partial \vec{T}^o}{\partial n} \right|_L, \quad [\vec{T}] = ([T_0], [T_1], \dots, [T_N])^T, \quad \vec{T}^o = (T_0^o, T_1^o, \dots, T_N^o)^T. \quad (12)$$

В статье [13] было показано, что

$$A_N = K_N L_N, \quad K_N = \text{diag}\{1, 3, \dots, 2N + 1\},$$

L_N – отрицательно определённая симметрическая матрица.

Рассмотрим матрицу

$$C_N = -K_N^{1/2} L_N K_N^{1/2}, \quad K_N^{1/2} = \text{diag}\{1, \sqrt{3}, \dots, \sqrt{2N + 1}\}.$$

Матрица C_N является вещественной симметрической матрицей, поэтому её характеристические корни действительны [14]. Кроме того, C_N положительно определена, значит, все её собственные значения положительны [14]. Обозначим собственные значения матрицы C_N через $\rho_0^2, \rho_1^2, \dots, \rho_N^2$.

При этом справедливо соотношение

$$\det(A_N - \lambda E) = \det K_N^{-1/2} \det(K_N L_N - \lambda E) \det K_N^{1/2} = \det(K_N^{1/2} L_N K_N^{1/2} - \lambda E) = \det(-C_N - \lambda E).$$

Следовательно, собственные значения матрицы A_N равны $-\rho_0^2, -\rho_1^2, \dots, -\rho_N^2$.

Пусть $\vec{i}_0, \vec{i}_1, \dots, \vec{i}_N$ – независимые собственные вектора матрицы C_N , имеющие единичную длину и соответствующие собственным значениям $\rho_0^2, \rho_1^2, \dots, \rho_N^2$ (не обязательно различным). Составим ортогональную матрицу $I_N = \|\vec{i}_0 \ \vec{i}_1 \ \dots \ \vec{i}_N\|^T$. Тогда [14]

$$I_N C_N I_N^T = P_N^2 = \text{diag}\{\rho_0^2, \rho_1^2, \dots, \rho_N^2\}.$$

В (11), (12) сделаем замену переменных

$$\vec{T} = K_N^{1/2} I_N^T \vec{t}, \quad \vec{t} = (t_0, t_1, \dots, t_N)^T, \quad (13)$$

где t_k – новые искомые функции. Умножим систему (11) и ГУ (12) на матрицу $I_N K_N^{-1/2}$ слева:

$$\Delta \vec{t} - P_N^2 \vec{t} = 0 \quad \text{или} \quad \Delta t_k - \rho_k^2 t_k = 0 \quad (k = \overline{0, N}); \quad (14)$$

$$\left. \frac{\partial \vec{t}}{\partial n} \right|_L - \beta [\vec{t}] = \vec{g}|_L, \quad [\vec{t}] = ([t_0], [t_1], \dots, [t_N])^T, \quad \vec{g} = -I_N K_N^{-1/2} \left. \frac{\partial \vec{T}^o}{\partial n} \right|_L. \quad (15)$$

Заметим, что система (14) состоит из независимых однородных метагармонических уравнений.

Построение интегральных представлений решений метагармонических уравнений. Компоненты возмущённой температуры T_k претерпевают скачки первого рода на линии разреза L [1, 2, 15]. Следовательно, и новые искомые функции t_k , являющиеся линейными комбинациями функций T_k , также имеют разрывный характер на линии L . Поэтому их дифференцирование необходимо определять согласно теории обобщённых функций [16]:

$$\frac{\partial t_k}{\partial x_j} = \left\{ \frac{\partial t_k}{\partial x_j} \right\}^K + n_j \delta_L [t_k]; \quad \frac{\partial^2 t_k}{\partial x_j^2} = \left\{ \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial t_k}{\partial x_j} \right) \right\}^K + n_j \delta_L \left[\frac{\partial t_k}{\partial x_j} \right] \quad (j = 1, 2; k = \overline{0, N}). \quad (16)$$

Здесь выражение $\left\{ \partial f / \partial x_j \right\}^K$ обозначает классическую производную функции f ; δ_L – двумерная дельта-функция Дирака, сосредоточенная на линии L . Функция δ_L определяется соотношением

$$(\delta_L, f(x_1, x_2)) = \int_L f(x'_1, x'_2) dL, \quad \bar{x}' = (x'_1, x'_2) \in L.$$

Задачу (14), (15) решим с использованием двумерного интегрального преобразования Фурье. Применяя преобразование Фурье к выражениям (16), найдём трансформанты вторых производных [15]:

$$F \left[\frac{\partial^2 t_k}{\partial x_j^2} \right] = -\xi_j^2 \tilde{t}_k + \frac{1}{2\pi} \int_L n_j \left\{ (-i\xi_j) [t_k] + \left[\frac{\partial t_k}{\partial x_j} \right] \right\} \exp\{i(\bar{\xi}, \bar{x}')\} dL \quad (j=1, 2; k=\overline{0, N}), \quad (17)$$

где $\bar{\xi} = (\xi_1, \xi_2)$ – координаты текущей точки в пространстве трансформант.

Из ГУ (15) следует, что для теплоизолированного и теплопроницаемого разреза справедливо $[\partial t_k / \partial n] = 0$. Поэтому на основании (17) трансформанта оператора Лапласа имеет вид

$$F[\Delta t_k] = -p^2 \tilde{t}_k - D(t_k) \quad (k=\overline{0, N}), \quad p^2 = \xi_1^2 + \xi_2^2, \quad (18)$$

$$D(t_k) = \frac{i}{2\pi} \int_L (\bar{\xi}, \bar{n}) [t_k] \exp\{i(\bar{\xi}, \bar{x}')\} dL \quad (k=\overline{0, N}).$$

Применим двумерное интегральное преобразование Фурье с учётом (18) к системе (14):

$$(p^2 + \rho_k^2) \tilde{t}_k = -D(t_k) \quad (k=\overline{0, N}). \quad (19)$$

Решая каждое из уравнений (19) относительно \tilde{t}_k , получим

$$\tilde{t}_k = \frac{1}{2\pi} \int_L \tilde{B}_k(\xi_1, \xi_2) [t_k] \exp\{i(\bar{\xi}, \bar{x}')\} dL, \quad \tilde{B}_k(\xi_1, \xi_2) = -i \frac{\xi_1 n_1 + \xi_2 n_2}{p^2 + \rho_k^2} \quad (k=\overline{0, N}).$$

Оригиналы ядер \tilde{B}_k найдём по формуле обращения для преобразования Фурье:

$$B_k(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi_1 n_1 + \xi_2 n_2}{p^2 + \rho_k^2} \exp\{-i(\xi_1 \bar{x}_1 + \xi_2 \bar{x}_2)\} d\xi_1 d\xi_2 \quad (k=\overline{0, N}), \quad (20)$$

где $\bar{x}_1 = x_1 - x'_1$, $\bar{x}_2 = x_2 - x'_2$.

Выделим в интегралах (20) чётные и нечётные части:

$$B_k(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = -\frac{2}{\pi} \{n_1 \Psi_k(\bar{x}_1, \bar{x}_2) + n_2 \Psi_k(\bar{x}_2, \bar{x}_1)\} \quad (k=\overline{0, N}), \quad (21)$$

$$\Psi_k(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{\xi_1}{p^2 + \rho_k^2} \sin \xi_1 \bar{x}_1 \cos \xi_2 \bar{x}_2 d\xi_1 d\xi_2 \quad (k=\overline{0, N}). \quad (22)$$

Перейдём в интегралах Ψ_k к полярным координатам в пространстве оригиналов и трансформант:

$$\bar{x}_1 = r \cos \varphi, \quad \bar{x}_2 = r \sin \varphi, \quad \xi_1 = \rho \cos \theta, \quad \xi_2 = \rho \sin \theta,$$

тогда соотношения (22) примут вид

$$\Psi_k = \int_0^{\pi/2} \cos \theta d\theta \int_0^{\infty} \frac{\rho^2 Y}{\rho^2 + \rho_k^2} d\rho \quad (k=\overline{0, N}). \quad (23)$$

Здесь согласно разложению Якоби-Ангера [17]

$$Y = \sin(rp \cos \varphi \cos \theta) \cos(rp \sin \varphi \sin \theta) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n J_{2n+1}(rp) \cos(2n+1)\varphi \cos(2n+1)\theta,$$

где $J_\nu(z)$ – функция Бесселя первого рода порядка ν .

Формулы (23) можно представить в виде

$$\Psi_k = \frac{\pi}{2} \cos \varphi \left\{ \int_0^{\infty} J_1(rp) d\rho - \rho_k^2 \int_0^{\infty} \frac{J_1(rp)}{\rho^2 + \rho_k^2} d\rho \right\} \quad (k=\overline{0, N}). \quad (24)$$

Значение несобственного интеграла от функции Бесселя равно $1/r$. Сравнивая вторые интегралы в правых частях (24) с интегральным представлением специальной G -функции [17]

$$G_{n,\nu}(rz) = (-1)^n \left(\frac{r}{2}\right)^{\nu-n} \int_0^\infty \frac{\rho^{\nu-n+1} J_{\nu+n}(r\rho)}{\rho^2 + z^2} d\rho \quad \left(r > 0, \operatorname{Re} z > 0, -1 < \operatorname{Re} \nu < n + \frac{3}{2}\right),$$

заметим, что

$$\Psi_k = \frac{\pi}{2} \cos \varphi \left\{ \frac{1}{r} + \frac{\rho_k^2 r}{2} G_{1,0}(\rho_k r) \right\} \quad (k = \overline{0, N}). \quad (25)$$

На основании (25) ядра (21) равны

$$B_k = -n_0 \left\{ \frac{1}{r} + \frac{\rho_k^2 r}{2} G_{1,0}(\rho_k r) \right\} \quad (k = \overline{0, N}), \quad n_0 = n_1 \cos \varphi + n_2 \sin \varphi. \quad (26)$$

Таким образом, получили интегральные представления искомых функций

$$t_k(x_1, x_2) = \frac{1}{2\pi} \int_L B_k(\bar{x}_1, \bar{x}_2) [t_k] dL \quad (k = \overline{0, N}). \quad (27)$$

Сведение задачи к системе независимых сингулярных интегральных уравнений (СИУ). Рассмотрим прямолинейный теплопроницаемый разрез длины $2l$, расположенный вдоль оси абсцисс симметрично относительно начала координат:

$$L = \{(x_1, x_2) \in R^2 : |x_1| \leq l, x_2 = 0\}. \quad (28)$$

После замены переменных $x_1 = l\zeta$, $x_1' = ls$ интегральные представления искомых функций t_k (27) с учётом выражений для ядер (26) запишутся так:

$$t_k(l\zeta, x_2) = \frac{l}{2\pi} \int_{-1}^1 x_2 \left\{ \frac{1}{r^2} + \frac{\rho_k^2}{2} G_{1,0}(\rho_k r) \right\} [t_k] ds \quad (k = \overline{0, N}), \quad r = \sqrt{l^2(\zeta - s)^2 + x_2^2}. \quad (29)$$

Функции t_k должны удовлетворять ГУ (15). Подставляя выражения (29) в условия (15), получим

$$-\beta_n [t_k] + \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 M_k(\zeta - s) [t_k] ds = l g_k(\zeta) \quad (k = \overline{0, N}), \quad (30)$$

где $\beta_n = l\beta$ – параметр теплопроницаемости разреза;

$$M_k(\zeta - s) = \frac{1}{(\zeta - s)^2} + \frac{l^2 \rho_k^2}{2} G_{1,0}(l\rho_k |\zeta - s|) \quad (k = \overline{0, N}).$$

Поскольку компоненты температуры T_k непрерывны на концах линии разреза (28), то и функции t_k также непрерывны в этих точках. Отсюда следуют свойства скачков искомых функций

$$[t_k]_{\pm 1} = 0 \quad (k = \overline{0, N}). \quad (31)$$

Применим к интегралам в левых частях (30) формулу интегрирования по частям, полагая

$$u = [t_k], \quad du = \psi_k(s) ds, \quad \psi_k(s) = \frac{d[t_k]}{ds}, \quad dv = M_k(\zeta - s) ds.$$

Тогда система (30) с учётом условий (31) примет вид

$$-\beta_n [t_k] + \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 \frac{\psi_k(s) ds}{s - \zeta} + \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 D_k(\zeta - s) \psi_k(s) ds = l g_k(\zeta) \quad (k = \overline{0, N}), \quad (32)$$

$$D_k(\zeta - s) = \frac{l\rho_k}{2} \operatorname{sign}(\zeta - s) IG_{1,0}(l\rho_k |\zeta - s|) \quad (k = \overline{0, N}), \quad IG_{n,\nu}(s) = \int_0^s G_{n,\nu}(t) dt.$$

Дополнительные условия для независимых СИУ типа Коши второго рода (32) следуют из (31):

$$\int_{-1}^1 \psi_k(s) ds = 0 \quad (k = \overline{0, N}).$$

После определения функций ψ_k скачки $[t_k]$ находятся по формулам

$$[t_k] = \int_{-1}^{\xi} \psi_k(t) dt \quad (k = \overline{0, N}),$$

неизвестные функции t_k – из интегральных представлений (29). Компоненты температуры T_k определяются по формуле (13), а температура в произвольной точке пластины – из ряда (5).

Анализ результатов численных исследований. Для изотропной пластины с прямолинейным теплопроницаемым разрезом исследована зависимость величины возмущённой температуры от теплофизических параметров пластины и разреза. Через линию разреза проходит однородный тепловой поток:

$$\left. \frac{\partial T_0^o}{\partial x_2} \right|_{x_2=0} = 1^\circ C, \quad \left. \frac{\partial T_k^o}{\partial x_2} \right|_{x_2=0} = 0 \quad (k = \overline{1, N}). \quad (33)$$

Заметим, что в случае симметричного теплообмена ($Bi^+ = Bi^-$) при действии основного температурного поля (33) справедливы соотношения $[T_1] = [T_3] = [T_5] = \dots = 0$. В то время как при произвольном теплообмене действие однородного потока тепла (33) приводит к тому, что скачки всех компонент возмущённой температуры оказываются ненулевыми.

Рассмотрим разрез вида (28) длины 20 ($l = 10$). Рис. 1–4 иллюстрируют зависимость скачков компонент температуры в разных приближениях от параметра теплообмена Bi . Расчёты выполнены для случая верхнего одностороннего теплообмена ($Bi^+ = Bi$, $Bi^- = 0$). На рис. 1, 2 приведены графики скачков $[T_0]$ и $[T_1]$ в первом и третьем приближениях, на рис. 3, 4 – графики скачков $[T_2]$ и $[T_3]$ в третьем приближении. Значения скачков вычислялись в середине разреза, где их модуль максимален.

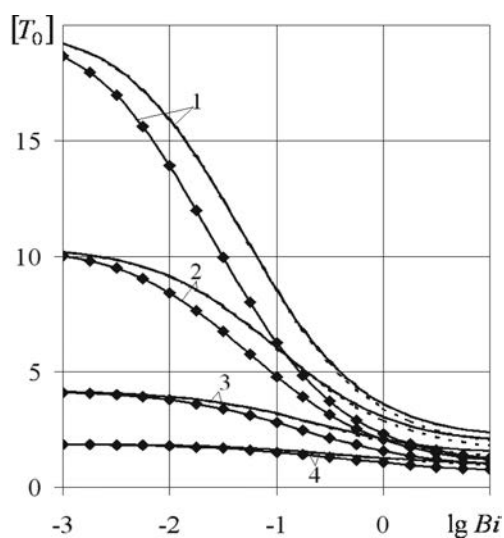


Рис. 1

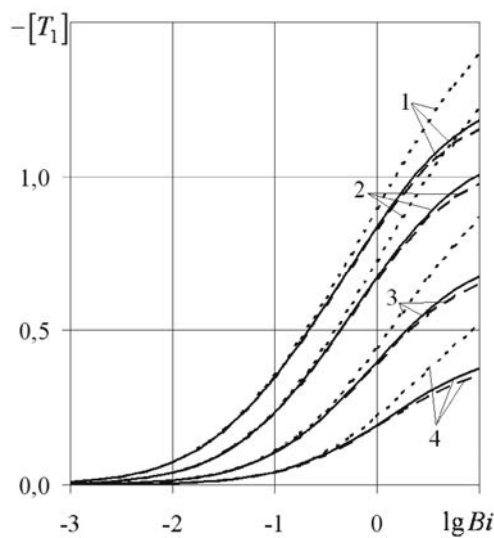


Рис. 2

Также было исследовано влияние параметра теплопроницаемости разреза β_n на максимальные величины скачков компонент возмущённой температуры. Кривые 1, 2, 3, 4 на рис. 1–4 отвечают следующим значениям β_n : 0 (теплоизолированный разрез); 0,5; 2; 5.

Сплошные линии на рис. 1–4 соответствуют третьему приближению трёхмерного уравнения теплопроводности (3), штриховые линии на рис. 1, 2 – первому приближению (на рис. 1 штриховые линии совпадают со сплошными). Пятое приближение уравнения теплопроводности не рассматривалось, поскольку использование приближения $N = 5$ вместо приближения $N = 3$ не вносит существенного уточнения в расчёт возмущённой температуры [9].

Сплошными линиями с маркерами на рис. 1, 3 показаны скачки $[T_0]$ и $[T_2]$ соответственно, найденные в случае симметричного теплообмена ($Bi^+ = Bi^- = Bi$) в рамках третьего приближения [10]. Из рис. 1, 3 видно, что скачки $[T_0]$, $[T_2]$ при симметричном характере теплообмена принимают меньшие значения, чем при верхнем одностороннем теплообмене.

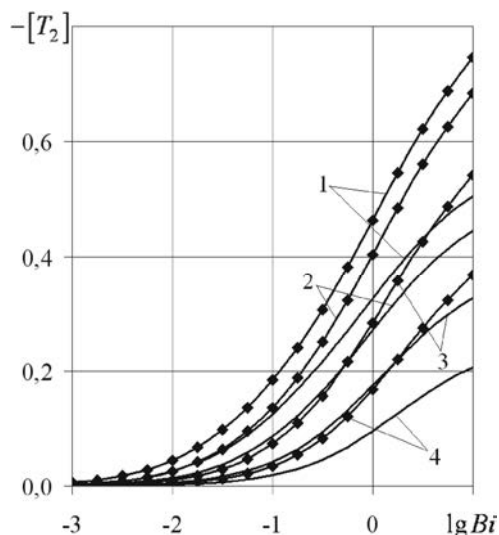


Рис. 3

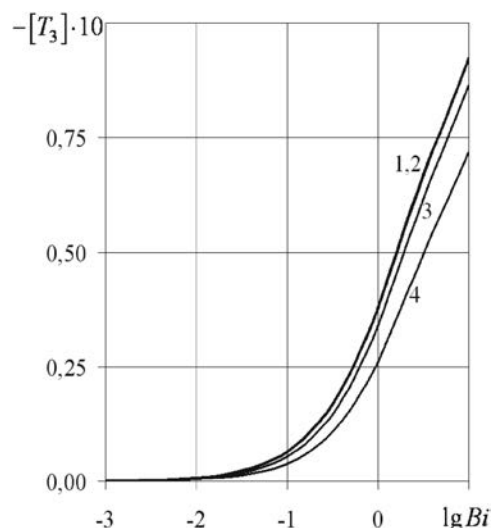


Рис. 4

Из графиков на рис. 1–4 видно, что величина возмущённого температурного поля уменьшается с увеличением теплообмена с внешней средой. Из рис. 1–4 следует, что с увеличением параметра теплопроницаемости разреза β_n скачок $[T_0]$ убывает, а скачки $[T_1] - [T_3]$ возрастают. Поскольку при $Bi \leq 0,1$ абсолютные величины скачков $[T_1] - [T_3]$ меньше модуля скачка $[T_0]$ на порядок, то и скачок возмущённой температуры $[T]$ будет уменьшаться с увеличением β_n .

Для подтверждения достоверности результатов было проведено сравнение скачков $[T_0]$, $[T_1]$, полученных из уравнений теплопроводности на базе обобщённой теории, со скачками температуры, найденной из уравнений теплопроводности, приведённых в монографии [18]. При выводе уравнений теплопроводности в [18] использовался операторный метод и предполагалось линейное распределение температуры по толщине: $T = T_c + x_3 T_m$, где T_c – средняя температура, T_m – температурный момент. На рис. 1, 2 скачки $[T_c]$ и $[T_m]$ показаны пунктирными линиями.

Из рис. 1 видно, что при одностороннем теплообмене скачок компоненты температуры $[T_0]$ практически совпадает со скачком средней температуры $[T_c]$. Тогда как вторую компоненту температуры при $Bi > 0,1$ целесообразно находить из первого приближения уравнения теплопроводности (3) вместо уравнений, приведённых в [18].

Из рис. 3, 4 видно, что при больших значениях Bi скачки $[T_2]$ и $[T_3]$ значительно влияют на величину возмущённого температурного поля. Поэтому использование третьего приближения трёхмерного уравнения теплопроводности (3) вместо первого приближения вносит существенное уточнение в расчёт возмущённой температуры в изотропной пластине, содержащей теплопроницаемый разрез.

По результатам расчёта температуры определено уточнение, вносимое использованием приближения $N = 3$ уравнения теплопроводности (3) вместо приближения $N = 1$. Максимальное значение уточнения равно 0,0167% при $Bi = 10^{-3}$ и с ростом критерия Био на порядок также увеличивается на порядок. Оно достигается на верхней лицевой поверхности пластины ($x_3 = 1$) и практически не зависит от параметра теплопроницаемости разреза β_n .

Выводы. Теплофизические параметры материала пластины и разреза существенно влияют на величину возмущённого температурного поля при действии однородного теплового потока:

- возрастание параметра теплообмена Bi приводит к убыванию возмущённой температуры;
- скачки компонент температуры при верхнем одностороннем теплообмене больше, чем при симметричном теплообмене;
- увеличение параметра теплопроницаемости разреза β_n приводит к убыванию скачка возмущённой температуры.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кит Г. С. Плоские задачи термоупругости для тел с трещинами / Г. С. Кит, М. Г. Кривцун. – К.: Наук. думка, 1984. – 280 с.
2. Панасюк В. В. Распределение напряжений около трещин в пластинах и оболочках / В. В. Панасюк, М. П. Саврук, А. П. Дацьшин. – К.: Наук. думка, 1976. – 444 с.
3. Кит Г. С. Вплив джерела тепла на напружений стан тіла з теплоізолюваною круговою тріщиною / Г. С. Кит, О. П. Сушко // Прикл. проблеми мех. і мат. – 2011. – Вип. 9. – С. 111–121.
4. Кит Г. С. Напружено-деформований стан тіла з теплоактивною тріщиною при контакті її поверхонь / Г. С. Кит, В. А. Галазюк // Вісник Дніпропетровського університету. – 2012. – Т. 20, № 5. Серія «Механіка», вип. 16, Т. 2/1. – С. 67–76.
5. Kit H. S. Axially symmetric problems of stationary heat conduction and thermoelasticity for a body with thermally active or thermally insulated disk inclusion (crack) / H. S. Kit, O. P. Sushko // J. Math. Sci. – 2011. – 176, No. 4. – P. 561–577.
6. Kit H. S. Problems of stationary heat conduction and thermoelasticity for a body with heat release on a circular domain (crack) / H. S. Kit // J. Math. Sci. – 2010. – 167, No. 2. – P. 141–153.
7. Chao C. K. Explicit solutions for curvilinear cracks in the thermoelastic medium / C. K. Chao, M. N. Shen // J. Therm. Stresses. – 1993. – Vol. 16, No 3. – P. 215–231.
8. Ueda S. Thermal stress intensity factors for two coplanar cracks in a piezoelectric strip / S. Ueda, Y. Tani // J. Therm. Stresses. – 2008. – Vol. 31, No. 5. – P. 403–415.
9. Бондаренко Н. С. Использование обобщенной теории в задачах теплопроводности для изотропных пластин с теплоизолированным разрезом / Н. С. Бондаренко, А. С. Гольцев // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А. Природн. науки. – 2012. – Вип. 1. – С. 26–32.
10. Бондаренко Н. С. Решение задачи теплопроводности для изотропной пластины с теплопроницаемым разрезом на базе обобщенной теории при симметричном теплообмене / Н. С. Бондаренко // Труды Ин-та прикл. математики и механики НАН Украины. – 2013. – Т. 27. – С. 30–40.
11. Пелех Б. Л. Контактные задачи теории упругих анизотропных оболочек / Б. Л. Пелех, М. А. Сухорольский. – К.: Наук. думка, 1980. – 216 с.
12. Коваленко А. Д. Основы термоупругости / А. Д. Коваленко. – К.: Наук. думка, 1970. – 304 с.
13. Bondarenko N. S. Solution of the heat conduction problem for anisotropic plates under concentrated thermal loading using legendre polynomials / N. S. Bondarenko, A. S. Gol'tsev // J. Math. Sci. – 2011. – Vol. 174, No. 3. – P. 400–414.
14. Ланкастер П. Теория матриц / П. Ланкастер. – М.: Наука, 1980. – 280 с.
15. Шевченко В. П. Задачи термоупругости тонких оболочек с разрезами: Учеб. пособие / В. П. Шевченко, А. С. Гольцев. – К.: УМК ВО, 1988. – 84 с.
16. Владимиров В. С. Уравнения математической физики / В. С. Владимиров. – М.: Наука, 1967. – 436 с.
17. Хижняк В. К. Смешанные задачи теории пластин и оболочек: учебное пособие / В. К. Хижняк, В. П. Шевченко. – Донецк: ДонГУ, 1980. – 128 с.
18. Подстригач Я. С. Неустановившиеся температурные поля и напряжения в тонких пластинках / Я. С. Подстригач, Ю. М. Коляно. – К.: Наук. думка, 1972. – 308 с.

Поступила в редакцию 12.02.2014 г.

РЕЗЮМЕ

У випадку довільного теплообміну розв'язана задача теплопровідності для ізотропної пластини з теплопроникним розрізом. Використана узагальнена теорія, у рамках якої температура зображується у вигляді ряду Фур'є за поліномами Лежандра від товщинної координати. Вихідна задача зведена до системи незалежних крайових задач для метагармонічних рівнянь. Досліджено вплив теплофізичних параметрів матеріалу пластини та розрізу на величину стрибків компонент збуреної температури в різних наближеннях.

Ключові слова: ізотропна пластина, теплопроникний розріз, довільний теплообмін, узагальнена теорія, метагармонічне рівняння, перетворення Фур'є.

SUMMARY

A heat conduction problem for an isotropic plate with heat-permeable cut in the case of an arbitrary heat exchange is solved. The generalized theory in which the temperature is represented as a Fourier series in Legendre polynomials of the thickness coordinate is used. The initial problem is reduced to a system of independent boundary value problems for metaharmonic equations. The influence of thermal parameters of the plate material and cut on the value of jumps for perturbed temperature components in different approximations is investigated.

Keywords: isotropic plate, heat-permeable cut, arbitrary heat exchange, generalized theory, metaharmonic equation, Fourier transform.

УДК 539.3:534.1

И. А. Моисеенко, В. И. Сторожев, М. Н. Чернов

ПОДМНОЖЕСТВА КРИТИЧЕСКИХ ЧАСТОТ НОРМАЛЬНЫХ ВОЛН В ОРТОТРОПНОМ ПРИЗМАТИЧЕСКОМ ВОЛНОВОДЕ РАВНОСТОРОННЕГО ТРЕУГОЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ

Представлена методика использования треугольных координат для нахождения подмножества критических частот зарождения бегущих нормальных волн в ортотропном призматическом волноводе равностороннего треугольного сечения с закрепленными либо свободными от напряжений граничными поверхностями. Определяются критические частоты, на которых плоскость сечения волновода совершает поперечные изгибные колебания и бегущие нормальные волны зарождаются как продольные. Для волновода с закрепленной боковой поверхностью проиллюстрированы зависимости низших критических частот рассматриваемого типа от соотношения модулей продольного сдвига в ортогональных упруго-эквивалентных направлениях, характеризующего степень его анизотропии.

Ключевые слова: протяженный ортотропный призматический волновод, равностороннее треугольное сечение, закрепленная или свободная боковая поверхность, нормальные упругие волны, критические частоты, поперечные изгибные колебания сечения, зависимости от параметра анизотропии.

Введение. Поиск критических частот нормальных волн для волноводов с усложненными геометрическими и физико-механическими свойствами является одной из важных составляющих при решении задач описания соответствующих дисперсионных спектров [1–5]. Применительно к протяженным анизотропным волноводам многоугольного сечения численно-аналитические исследования процессов распространения нормальных упругих волн представлены в весьма ограниченном ряде публикаций. Так в работах [6–11] подобная задача рассматривалась на уровне концептуального описания возможных теоретических подходов к ее решению. В работах [12, 13] с использованием численно-аналитических подходов получен ряд результатов для волн в призматических волноводах прямоугольного сечения.

В настоящей статье представлена методика использования треугольных координат [14–22] для нахождения подмножества критических частот зарождения бегущих однопарциальных нормальных волн с ненулевой продольной составляющей в ортотропном призматическом волноводе равностороннего треугольного сечения с закрепленными либо свободными от напряжений граничными поверхностями.

Постановка задачи. Рассматривается проблема теоретического описания спектра нормальных упругих волн, распространяющихся вдоль протяженного призматического волновода из монокристалла орторомбической системы с равносторонним треугольным сечением и закрепленной либо свободной от механических напряжений границей Γ .

Динамические упругие перемещения $u_j(x_1, x_2, x_3, t)$ ($j = \overline{1,3}$) в исследуемых волнах рассматриваются как функции отнесенных к линейному параметру a^* нормированных прямоугольных координат $Ox_1x_2x_3$, связанных с кристаллографическими направлениями материала волновода и имеющих ориентированную вдоль образующей волновода ось Ox_3 . Они подлежат определению из краевой задачи для системы уравнений динамического деформирования

$$L_{ij}(\partial_1, \partial_2, \partial_3, \partial_t)u_j = 0 \quad (i, j = \overline{1,3}); \quad (1)$$

$$\begin{aligned} L_{11} &= c_{11}\partial_1^2 + c_{66}\partial_2^2 + c_{55}\partial_3^2 - \rho\partial_t^2, & L_{22} &= c_{66}\partial_1^2 + c_{22}\partial_2^2 + c_{44}\partial_3^2 - \rho\partial_t^2, \\ L_{33} &= c_{55}\partial_1^2 + c_{44}\partial_2^2 + c_{33}\partial_3^2 - \rho\partial_t^2, & L_{12} &= L_{21} = (c_{12} + c_{66})\partial_1\partial_2, \\ L_{13} &= L_{31} = (c_{13} + c_{55})\partial_1\partial_3, & L_{23} &= L_{32} = (c_{23} + c_{44})\partial_2\partial_3, \quad \partial_j = \partial / \partial x_j \end{aligned} \quad (2)$$

с краевыми условиями одного из двух типов

$$(u_j)_{\Gamma} = 0; \quad (3)$$

$$(\sigma_{nj})_{\Gamma} = 0, \quad (4)$$

где c_{ij} – отнесенные к нормирующему параметру c^* упругие постоянные материала волновода, ρ – плотность, σ_{nj} – напряжения на площадках его граничной поверхности.

При введених исходних представлених для $u_j(x_1, x_2, x_3, t)$ для розповсюджуючихся вздовж Ox_3 нормальних волн з циклічною частотою ω і хвильовим числом k

$$u_j(x_1, x_2, x_3, t) = u_j^{(0)}(x_1, x_2) \cdot \exp(-i(\omega t - kx_3)) \quad (j = \overline{1,3}) \quad (5)$$

система (1), (2) трансформується к виду

$$L_{ij}(\partial_1, \partial_2, ik, -i\omega)u_j^{(0)} = 0 \quad (i, j = \overline{1,3}). \quad (6)$$

На критических частотах система урвнений (6) розпадається на підсистему

$$L_{ij}(\partial_1, \partial_2, 0, -i\omega)u_j^{(0)} = 0 \quad (i, j = \overline{1,2}), \quad (7)$$

і окреме урвнение

$$L_{33}(\partial_1, \partial_2, 0, -i\omega)u_3^{(0)} = (\partial_1^2 + \delta \partial_2^2 + \Omega^2)u_3^{(0)} = 0, \quad (8)$$

где

$$\delta = c_{44} / c_{55}, \quad \Omega^2 = \rho \omega^2 a_*^2 (c_{55} c_*)^{-1}.$$

Система (7) описує на цих критических частотах плоскі колибання сечення волновода і зародження бегущих нормальних волн як сдвигових, а урвнение (8) соотвєтственно описує поперечні изгибні колибання сечення волновода і зародження бегущих нормальних волн як продольних.

Исследование краевой задачи для урвнения (8) с вытекающими из (3), (4) краевыми условиями

$$(u_3)_{\Gamma} = 0 \quad (9)$$

либо

$$(\sigma_{n3})_{\Gamma} = 0 \quad (10)$$

эфективно реализується с использованием аппарата треугольных координат [14–22] для построения множества представлений $u_3^{(0)}$, априори удовлетворяющих краевым условиям (9) или (10).

Получение и анализ значений для критических частот, соответствующих изгибным колебаниям сечения волновода. Наряду с координатами Ox_1x_2 в плоскости поперечного сечения волновода с границей $\Gamma = \Gamma_0 \cup \Gamma_- \cup \Gamma_+$ вводятся в рассмотрение прямоугольные координаты [14–22] (рис. 1)

$$\xi = R - x_2 = u, \quad \eta = \sqrt{3}(x_1 - \sqrt{3}R) = v - w,$$

где величины

$$v = \frac{\sqrt{3}}{2}(x_1 - \sqrt{3}R) + \frac{1}{2}(x_2 - R),$$

$$w = \frac{\sqrt{3}}{2}(\sqrt{3}R - x_1) + \frac{1}{2}(x_2 - R)$$

обладают свойствами

$$u + v + w = 0 \text{ и } (u)_{\Gamma_0} = (v)_{\Gamma_-} = (w)_{\Gamma_+} = R.$$

Во введенных координатах соотношения краевой задачи (8)–(10) соотвєтственно принимают вид

$$\left(\delta \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 3 \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \Omega^2 \right) u_3^{(0)} = 0; \quad (11)$$

$$(u_3^{(0)})_{\Gamma_0} = (u_3^{(0)})_{\Gamma_-} = (u_3^{(0)})_{\Gamma_+} = 0; \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial u_3^{(0)}}{\partial n_0} \right)_{\Gamma_0} = \left(\frac{\partial u_3^{(0)}}{\partial n_-} \right)_{\Gamma_-} = \left(\frac{\partial u_3^{(0)}}{\partial n_+} \right)_{\Gamma_+} = 0. \quad (13)$$

В отдельности могут быть рассмотрены случаи поиска критических частот, на которых формы поперечных колебаний сечения обладают симметрией либо антисимметрией относительно высоты сечения $v = w$.

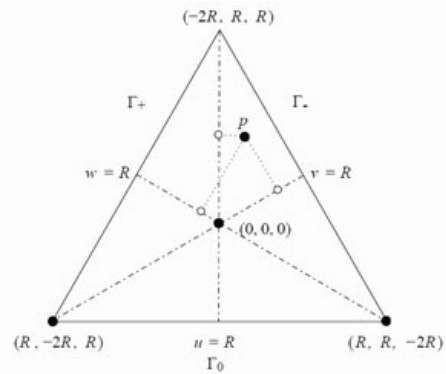


Рис. 1. Треугольная система координат

При поиске множества критических частот с симметричными формами поперечных колебаний сечения для волновода с закрепленной границей определяющие такие формы частные решения краевой задачи (11), (12), тождественно удовлетворяющие краевым условиям (12), выбираются в виде

$$u_{3s}^{(l,m,n)} = \sin\left(\frac{\pi l}{3R}(u+2R)\right) \cdot \cos(\beta_{1mn}(v-w)) + \sin\left(\frac{\pi m}{3R}(u+2R)\right) \cdot \cos(\beta_{2nl}(v-w)) + \sin\left(\frac{\pi n}{3R}(u+2R)\right) \cdot \cos(\beta_{3lm}(v-w)), \quad (14)$$

где (l, m, n) – кортежи целочисленных параметров, удовлетворяющих условию $l + m + n = 0$; значения параметров β_j определяются выражениями

$$\beta_{mn1} = \frac{\pi(m-n)}{9R}, \quad \beta_{2nl} = \frac{\pi(n-l)}{9R}, \quad \beta_{3lm} = \frac{\pi(l-m)}{9R}. \quad (15)$$

Соответственно значения приведенных критических частот, отвечающих формам (14), задаются формулами

$$\Omega_{mn} = \frac{\pi}{3\sqrt{3}R} \sqrt{(3\delta+1)(m^2+n^2) + 2mn(3\delta-1)} \quad (m > n > 0). \quad (16)$$

Частные решения краевой задачи (11), (12), тождественно удовлетворяющие краевым условиям (12) и описывающие антисимметричные поперечные изгибные колебания плоскости сечения волновода с закрепленной границей на задаваемых формулой (16) критических частотах имеют вид

$$u_{3a}^{(l,m,n)} = \sin\left(\frac{\pi l}{3R}(u+2R)\right) \cdot \sin(\beta_{1mn}(v-w)) + \sin\left(\frac{\pi m}{3R}(u+2R)\right) \cdot \sin(\beta_{2nl}(v-w)) + \sin\left(\frac{\pi n}{3R}(u+2R)\right) \cdot \sin(\beta_{3lm}(v-w)),$$

с определяемыми из формул (15) значениями параметров $\beta_{j pq}$.

Формы симметричных относительно высоты $v = w$ форм колебаний сечения волновода со свободной граничной поверхностью, тождественно удовлетворяющие краевым условиям (13), имеют представления

$$\tilde{u}_{3s}^{(l,m,n)} = \cos\left(\frac{\pi l}{3R}(u+2R)\right) \cdot \cos(\beta_{1mn}(v-w)) + \cos\left(\frac{\pi m}{3R}(u+2R)\right) \cdot \cos(\beta_{2nl}(v-w)) + \cos\left(\frac{\pi n}{3R}(u+2R)\right) \cdot \cos(\beta_{3lm}(v-w)),$$

а формы антисимметричных форм колебаний сечения волновода для этого типа краевых условий определяются выражением

$$\tilde{u}_{3a}^{(l,m,n)} = \cos\left(\frac{\pi l}{3R}(u+2R)\right) \cdot \sin(\beta_{1mn}(v-w)) + \cos\left(\frac{\pi m}{3R}(u+2R)\right) \cdot \sin(\beta_{2nl}(v-w)) + \cos\left(\frac{\pi n}{3R}(u+2R)\right) \cdot \sin(\beta_{3lm}(v-w)).$$

Приведенные критические частоты рассматриваемых нормальных волн во всех перечисленных случаях задания краевых условий и типа симметрии перпендикулярных плоскости сечения колебательных движений определяются соотношениями (16).

На рис. 2. представлены зависимости ряда низших критических частот исследуемого типа для анизотропных волноводов с варьируемым параметром сдвиговой анизотропии $\delta \in [0.1, 10]$. Анализируемые зависимости $\Omega_{mn}(\delta)$ для всех значений параметров m, n форм колебаний сечения на критических частотах являются монотонно возрастающими и степени их возрастания увеличиваются при росте значений m, n .

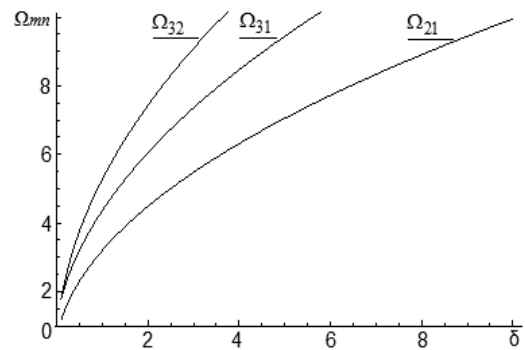


Рис. 2. Зависимости приведенных значений низших критических частот от параметра анизотропии δ

Выводы. В итоге проведенных теоретических исследований с использованием аппарата треугольных координат получено явное аналитическое выражение для значений множества критических частот нормальных упругих волн в протяженном прямолинейно-ортотропном призматическом волноводе равностороннего треугольного сечения, на которых его плоскость совершает поперечные изгибные колебания и бегущие нормальные волны зарождаются как продольные. Для волновода с закрепленной боковой поверхностью проиллюстрированы зависимости значений низших критических частот этого типа от параметра соотношения модулей продольного сдвига в ортогональных упруго-эквивалентных направлениях материала волновода, характеризующего степень его анизотропии.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Гринченко В. Т. Гармонические колебания и волны в упругих телах / В. Т. Гринченко, В. В. Мелешко. – К.: Наук, думка, 1981. – 284 с.
2. Миттра Р. Аналитические методы теории волноводов / Р. Миттра, С. Ли. – М.: Мир, 1974. – 327 с.
3. Gopalakrishnan S. Spectral Finite Element Method: Wave Propagation, Diagnostics and Control in Anisotropic and Inhomogeneous Structures / S. Gopalakrishnan, A. Chakraborty, D. R. Mahapatra. – London: Springer-Verlag, 2008. – 449 p.
4. Elastic waveguides: history and the state of art. II. / V. V. Meleshko, A. A. Bondarenko, S. A. Dovgij et al. // Journal of Mathematical Sciences. – 2009. – Vol. 162 (1). – P. 99–120.
5. Elastic waveguides: history and the state of art. I. / V. V. Meleshko, A. A. Bondarenko, A. N. Trofimchuck, R. Z. Abasov // Journal of Mathematical Sciences. – 2010. – Vol. 167 (2). – P. 197–216.
6. Aalami B. Waves in Prismatic Bars of Arbitrary Cross-Section. / B. Aalami // Journal of Applied Mechanics. Transactions of the ASME. – 1973. – Vol. 40, No 4. – P. 1067–1077.
7. Hayashi T. Guided wave dispersion curves for a bar with an arbitrary cross section, a rod and rail example / T. Hayashi, W. J. Song, J. L. Rose // Ultrasonics. – 2003. – Vol. 41. – P. 175–183.
8. Modeling wave propagation in damped waveguides of arbitrary cross-section / I. Bartoli, A. Marzani, H. Matt et al. // Journal of Sound and Vibration. – 2006. – Vol. 295, No 3. – P. 685–707.
9. Castaings M. Finite Element Model for Waves Guided along Solid Systems of Arbitrary Section Coupled to Infinite Solid Media / M. Castaings, M. Lowe // Journal of the Acoustical Society of America. – 2008. – Vol. 123. – P. 696–708.
10. Nagaya K. Dispersion of elastic waves in bars with polygonal cross section / K. Nagaya // Journal of the Acoustical Society of America. – 1981. – Vol. 22, No 3. – P. 763–770.
11. Dispersion and excitability of guided acoustic waves in isotropic beams with arbitrary cross section / P. Wilcox, M. Evans, O. Diligent et al. // Review of Progress in quantitative NDE. – 2002. – Vol. 21. – P. 203–210.
12. Бондаренко А. А. Нормальные упругие волны в прямоугольном волноводе / А. А. Бондаренко // Акустичний вісник. – 2007. – Вип. 18. – С. 100–103.
13. Бондаренко А. О. Моды Ламе для пружного прямокутника / А. О. Бондаренко // Вісник Київського університету. Серія: Математика. Механіка. – 2007. – Т. 10, № 4. – С. 12–27.
14. Dassios G. The basic elliptic equations in an equilateral triangle / G. Dassios, A. S. Fokas // Proceedings of the Royal Society A. – 2005. – Vol. 461, No 2061. – P. 2721–2748.
15. McCartin B. J. Modal Degeneracy in Equilateral Triangular Waveguides / B. J. McCartin // Journal of Electro-magnetic Waves and Applications. – 2002. – Vol. 16, No 7. – P. 943–956.
16. McCartin B. J. Eigenstructure of the equilateral triangle, Part I: the Neumann problem / B. J. McCartin // Mathematical Problems in Engineering. – 2002. – Vol. 8, No 6. – P. 517–539.
17. McCartin B. J. Eigenstructure of the equilateral triangle, Part I: the Dirichlet problem / B. J. McCartin // Society for Industrial and Applied Mathematics Review. – 2003. – Vol. 45, No 2. – P. 267–287.
18. McCartin B. J. Eigenstructure of the Equilateral Triangle, Part III: The Robin Problem / B. J. McCartin // International Journal of Mathematics and Mathematical Sciences. – 2004. – Vol. 16. – P. 807–825.
19. McCartin B. J. Eigenstructure of the Equilateral Triangle, Part IV: The Absorbing Boundary Condition / B. J. McCartin // International Journal of Pure and Applied Mathematics. – 2007. – Vol. 37, No 3. – P. 395–422.
20. McCartin B. J. Spectral structure of the equilateral triangle I: Lamé's formulas / B. J. McCartin // Proceedings of the American Conference on Applied Mathematics (March 24–26, 2008, Cambridge, Massachusetts). – P. 201–208.
21. McCartin B. J. Eigenstructure of the Discrete Laplacian on the Equilateral Triangle: The Dirichlet & Neumann Problems / B. J. McCartin // Applied Mathematical Sciences. – 2010. – Vol. 4, No 53. – P. 2633–2646.
22. Práger M. Eigenvalues and Eigenfunctions of the Laplace Operator on an Equilateral Triangle / M. Práger // Applications of Mathematics. – 1998. – Vol. 43, No 4. – P. 311–320.

Поступила в редакцію 29.05.2014 з.

РЕЗЮМЕ

Представлено методику використання трикутних координат для знаходження підмножини критичних частот зародження біжучих нормальних хвиль в ортотропному призматичному хвилеводі рівностороннього трикутного перетину із закріпленими або вільними від напружень граничними поверхнями. Визначаються критичні частоти, на яких площина перетину хвилеводу здійснює поперечні згинні коливання і біжучі нормальні хвилі зароджуються як

поздовжні. Для хвилеводу із закріпленою бічною поверхнею проілюстровані залежності нижчих критичних частот розглянутого типу від співвідношення модулів поздовжнього зсуву в ортогональних пружно-еквівалентних напрямках, що характеризує ступінь його анізотропії.

Ключові слова: видовжений ортотропний призматичний хвилевід, рівносторонній трикутний перетин, закріплена або вільна бокова поверхня, нормальні пружні хвилі, критичні частоти, поперечні згінні коливання перетину, залежності від параметру анізотропії.

SUMMARY

Is presented the technique use of triangular coordinates for finding of values of the critical frequencies of normal waves in orthotropic prismatic waveguide equilateral triangular cross-section with fixed or free from stress boundary surfaces. Determined the critical frequencies at which the plane of cross section of the waveguide makes flexural vibrations and running normal waves are generated as longitudinal. Is illustrated dependence of the lowest critical frequencies that are studied from the relations for moduli of longitudinal shear in orthogonal elastic-equivalent directions which characterizes degree of anisotropy waveguide for a waveguide with a fixed lateral surface.

Keywords: longest orthotropic prismatic waveguide, equilateral triangular cross-section, fixed or free lateral surface, normal elastic waves, critical frequency, flexural vibrations of cross-sectional, dependence on the anisotropy parameters.

УДК 539.1:534.1

Н. П. Подчасов*Институт механики им. С. П. Тимошенко НАН Украины, г. Киев*

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ОРТОТРОПНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ С ПРОТЕКАЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ, РАСПОЛОЖЕННОЙ В ЖЕСТКОМ ЦИЛИНДРЕ, ПРИ ГАРМОНИЧЕСКОМ ФИНИТНОМ ВОЗМУЩЕНИИ СКОРОСТИ ПОТОКА

Представлены результаты численно-аналитических исследований переходных нелинейных колебательных процессов в круговых цилиндрических оболочках с нестационарно протекающей в них идеальной несжимаемой жидкостью. Предполагается, что оболочка коаксиально расположена в жестком цилиндре, в котором с постоянной скоростью течет аналогичная жидкость. Считается, что отклонения величины скорости внутреннего потока заполнителя в оболочке от заданных значений имеют место на конечных промежутках времени и описываются гармоническими функциями времени. На основании применения уравнений классической теории оболочек, записанных в смешанной форме, разработана методика численного определения максимальных значений радиальных прогибов за все время переходного процесса. С использованием этой методики исследованы зависимости максимальных прогибов от значений скоростей внутреннего и внешнего потоков, а так же от параметров флуктуации скорости внутреннего потока. Показано, что в переходных режимах, при определенных значениях параметров скоростей течений, максимальные радиальные прогибы оболочки могут значительно превышать их значения при установившихся колебаниях и выходить за рамки конструктивных ограничений.

Ключевые слова: ортотропная цилиндрическая оболочка, идеальная, несжимаемая жидкость, скорость потока, амплитуда, частота и длительность возмущений.

Введение. Исследование переходных колебательных процессов в трубопроводах, при возможных возмущениях скорости потока транспортируемой жидкости, является важной научно-технической задачей, поскольку различные трубопроводные системы широко используются в современном трубопроводном транспорте, энергетике, самолетостроении и т.п. Колебания с большими амплитудами отдельных конструктивных элементов таких систем в процессе их эксплуатации снижают надежность и точность функционирования различных технических объектов. Причиной возникновения таких колебаний могут служить действующие на конечных промежутках времени (финитные) возмущающие факторы различной природы, в частности, изменения скорости потока транспортируемой жидкости. Подобные возмущения имеют место, например, на этапах начала и окончания подачи жидкого заполнителя или при сбоях в работе компрессорных установок. Динамика упругих оболочек, взаимодействующих с протекающей жидкостью, изучалась многими отечественными и зарубежными авторами, например, в работах [1–11]. В них основное внимание уделялось исследованию характеристик установившихся колебаний оболочек, возбуждаемых периодическими или квазипериодическими изменениями внешних возмущающих факторов. Настоящее исследование относится к кругу актуальных задач создания расчетных математических моделей, адекватно описывающих нелинейные переходные колебательные процессы в ортотропных цилиндрических оболочках, которые взаимодействуют как с внутренним, так и внешним потоками протекающей жидкости при гармонических финитных флуктуациях скорости течения внутреннего потока.

Постановка задачи. Объектом исследования являлась коаксиально расположенная внутри жесткого цилиндра композитная круговая цилиндрическая оболочка, внутри которой в продольном направлении с переменной во времени скоростью $U(t)$ течет жидкость с плотностью ρ_0 (рис. 1). Цилиндр имеет радиус $R1$ и заполнен жидкостью с плотностью ρ_1 , протекающей в направлении оси Ox со скоростью $U1 = \text{const}$. Предполагалось, что: оболочка ортотропна; свободно оперта на торцах; имеет длину L , радиус R , толщину h и за положительное направление отсчета ее прогиба w выбрано направление к продольной оси. Считалось, что жидкости идеальны и несжимаемы, а их течения потенциальны.

Для описания нестационарного деформирования оболочки при взаимодействии с потоками жидкости использовались динамические уравнения, представленные в смешанной форме [1, 2]:

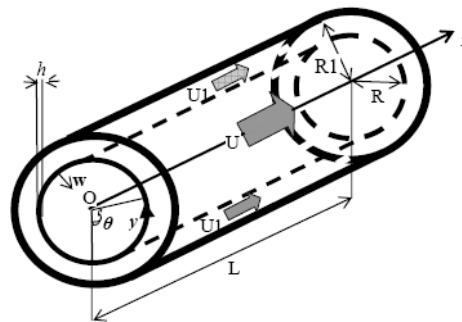


Рис. 1. Схема исследуемой гидродинамической системы

$$\frac{1}{h} \nabla_D^4 w = \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} + \frac{1}{R} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - \rho \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - \varepsilon \rho \frac{\partial w}{\partial t} - \frac{(P_2 - P1_2)}{h};$$

$$\nabla_\delta^4 \Phi = \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 - \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Здесь использованы традиционные в классической теории оболочек обозначения [1]:

$$\nabla_D^4 = D_1 \frac{\partial^4}{\partial x^4} + 2D_3 \frac{\partial^4}{\partial x^2 \partial y^2} + D_2 \frac{\partial^4}{\partial y^4}; \quad \nabla_\delta^4 = \delta_2 \frac{\partial^4}{\partial x^4} + 2\delta_3 \frac{\partial^4}{\partial x^2 \partial y^2} + \delta_1 \frac{\partial^4}{\partial y^4};$$

ρ – плотность оболочки; ρ_0, ρ_1 – плотности протекающих жидкостей; E_1, E_2 – модули упругости по направлениям осей x и y соответственно; G – модуль сдвига; $D_i = E_i h^3 / 12(1 - \mu_1 \mu_2)$ ($i=1,2$) – жесткости при изгибе в осевом x и окружном y направлениях; $D_3 = D_1 \mu_2 + 2D_G$ – приведенная жесткость; $D_G = Gh^3 / 12$ – жесткость при кручении; ε – коэффициент демпфирования; μ_1, μ_2 – коэффициенты Пуассона ($E_1 \mu_2 = E_2 \mu_1$); $\delta_i = 1/E_i$; $2\delta_3 = 1/G - 2\mu_1/E_1$; $P_2, P1_2$ – гидродинамические давления со стороны внутреннего и внешнего потоков жидкости соответственно.

Радиальный прогиб оболочки, удовлетворяющий условиям ее закрепления на торцах и учитывающий известный из экспериментов по динамике замкнутых оболочек эффект «преимущественного выпучивания оболочки вовнутрь» [2], представлялся в виде суммы первых двух продольных мод и двух сопряженных окружных мод, а также неотрицательного осесимметричного слагаемого т.е.

$$w(x, y, t) = [f_1(t) \cos sy + f_2(t) \sin sy] \sin \lambda_1 x + [f_3(t) \cos sy + f_4(t) \sin sy] \sin \lambda_2 x + |f_5(t)| f(x). \quad (2)$$

Здесь $f_k(t)$ ($k=1..5$) – подлежащие определению функции времени; $\lambda_1 = \pi/L$; $\lambda_2 = 2\pi/L$; $s = n/R$ – параметры волнообразования (n – количество полных окружных волн). Последнее «корректирующее» слагаемое $|f_5(t)| f(x)$ введено с целью отразить отмеченный выше эффект. При этом функция $f(x)$ представляла аппроксимацию функции $\sin^4 \lambda_1 x$ первыми тремя членами ее разложения в ряд Фурье по синусам на интервале $[0, L]$.

Гидродинамические давления на оболочку P_2 и $P1_2$ определялись из интеграла Лагранжа-Коши, который в случае несжимаемой жидкости и при отсутствии объемных сил записывается следующим образом [12]

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\text{grad}^2 \phi}{2} + \frac{p}{\rho} = f(t). \quad (3)$$

Потенциалы скоростей внутреннего $\phi(x, r, \theta, t)$ и внешнего $\phi1(x, r, \theta, t)$ потоков имели вид:

$$\phi(x, r, \theta, t) = xU(t) + \Psi(x, r, \theta, t); \quad \phi1(x, r, \theta, t) = xU1(t) + \Psi1(x, r, \theta, t). \quad (4)$$

Здесь функции ϕ и $\phi1$, определяемые с учетом зависимости $y = R\theta$, в областях ($0 \leq r \leq R$; $0 \leq x \leq L$; $0 \leq \theta \leq 2\pi$) и ($R \leq r \leq R1$; $0 \leq x \leq L$; $0 \leq \theta \leq 2\pi$) соответственно, удовлетворяют уравнениям Лапласа $\nabla^2 \phi = 0$,

$\nabla^2 \phi1 = 0$, где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}$. Кроме того, потенциалы Ψ и $\Psi1$ удовлетворяют граничным

условиям $\Psi|_{r=0} < \infty$; $\frac{\partial \Psi}{\partial r}|_{r=R} = -\left[\frac{\partial w}{\partial t} + U(t) \frac{\partial w}{\partial x} \right]$; $\frac{\partial \Psi1}{\partial r}|_{r=R} = -\left[\frac{\partial w}{\partial t} + U1(t) \frac{\partial w}{\partial x} \right]$; $\frac{\partial \Psi1}{\partial r}|_{r=R1} = 0$. Согласно

этим условиям компоненты векторов $\text{grad} \Psi$, $\text{grad} \Psi1$ имеют порядок сравнительно малой величины прогиба w . Поэтому, пренебрегая в выражениях для $\text{grad} \phi$, $\text{grad} \phi1$ членами порядка w^2 (как в работе [9]), а также полагая произвольные функции времени в (3) равными $f(t) = U^2(t)/2$ и $f1(t) = U1(t)^2/2$, на основании (3), (4) имеем

$$P_2 = -\rho_0 \left[x \frac{dU(t)}{dt} + \frac{\partial \Psi}{\partial t} \Big|_{r=R} + U(t) \frac{\partial \Psi}{\partial x} \Big|_{r=R} \right]; \quad P1_2 = -\rho_1 \left[x \frac{dU1(t)}{dt} + \frac{\partial \Psi1}{\partial t} \Big|_{r=R} + U1(t) \frac{\partial \Psi1}{\partial x} \Big|_{r=R} \right].$$

Заметим, что все результаты численных экспериментов, приведенные ниже, были получены при следующих значениях параметров оболочки, жесткого цилиндра, а также внутренней и внешней среды :

$$L=1 \text{ м}; R=L/5; h=R/100; \rho=1650 \text{ кг/м}^3; \rho_0=\rho_1=1000 \text{ кг/м}^3; \varepsilon=0,1 \text{ с}^{-1};$$

$$n=3; R_1=1,5 R; E_1=2,15 \cdot 10^9 \text{ Па}; E_2=1,23 \cdot 10^9 \text{ Па}; G=2,1 \cdot 10^8 \text{ Па}; \mu_1=0,19.$$

Для данной оболочки, в случае отсутствия внешнего потока, как было показано в [13], первая критическая скорость дивергенции $U=U_{Д1}=17,068 \text{ м/с}$ имеет место при $n=3$.

Методика численного исследования переходных процессов. На основании представления (2), с помощью процедуры Бубнова-Галеркина исходная система уравнений (1) была приведена к системе обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений относительно функций $f_k(t)$ ($k=1..5$):

$$\begin{aligned} \ddot{f}_j + \varepsilon_1 \dot{f}_j + (\omega_1^2 + \alpha_{01} U^2 + \alpha_{11} U^2) f_j + f_{j+2} (\gamma_{01} \frac{dU}{dt} + \gamma_{11} \frac{dU_1}{dt}) + \\ + \frac{df_{j+2}}{dt} (\beta_{01} U + \beta_{11} U_1) = F_j(f_1, f_2, f_3, f_4, |f_5|), (j=1,2); \\ \ddot{f}_j + \varepsilon_1 \dot{f}_j + (\omega_2^2 + \alpha_{02} U^2 + \alpha_{12} U^2) f_j + f_{j-2} (\gamma_{02} \frac{dU}{dt} + \gamma_{12} \frac{dU_1}{dt}) + \\ + \frac{df_{j-2}}{dt} (\beta_{02} U + \beta_{12} U_1) = F_j(f_1, f_2, f_3, f_4, |f_5|), (j=3,4); \\ \text{sign}(f_5) \ddot{f}_5 + \varepsilon_3 \text{sign}(f_5) \dot{f}_5 + (\omega_3^2 + \alpha_{03} U^2 + \alpha_{13} U^2) |f_5(t)| = F_5(f_1, f_2, f_3, f_4, |f_5|, \dot{U}). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\alpha_i, \beta_i, \omega_i, \varepsilon_i$ – постоянные коэффициенты, которые известным образом выражаются через физические параметры оболочки, а $F_j(f_1, f_2, f_3, f_4, |f_5|)$ – полиномы от своих аргументов до третьего порядка включительно.

В дальнейшем система (4) интегрировалась при начальных условиях вида:

$$\text{при } t=t_0=0 \quad f_i(t_0)=0 \quad (i=1,2..5); \dot{f}_j(t_0)=0 \quad (j=2,..5); \dot{f}_1(t_0)=0,1 h \text{ м/с},$$

которые являются следствием действия на оболочку начального малого кратковременного возмущения типа распределенной по первой продольной моде нормальной нагрузки.

После интегрирования (4) и определения, согласно представлению (2), прогиба $w(x, y, t)$, с помощью вычислительных процедур описанных в [13], находились безразмерные огибающие максимальных $Og \max/h = Og \text{Max} w(x, y, t)/h$ и минимальных $Og \min/h = Og \text{Min} w(x, y, t)/h$ радиальных смещений точек поверхности оболочки. Кроме того, определялись значения координат точек оболочки $x=X, y=Y$, в которых прогибы достигают максимальных значений в момент времени, когда возмущения скорости $U(t)$ заканчиваются. Заметим, что представленные ниже результаты численных экспериментов получены при следующих значениях параметров τ и n_τ , а также n_x и n_y , которые фигурируют в процедурах определения огибающих $Og \max/h, Og \min/h$ и координат X, Y [13]:

$$\tau=10\pi/\omega_5; n_\tau=40; n_x=20; n_y=60.$$

Характеристики переходных процессов при гармонических возмущениях скорости потока. Рассматривался случай, когда на определенном конечном промежутке времени $[t_1, t_2]$ при постоянной скорости внешнего потока $U_1 = \text{const}$ отклонения скорости внутреннего потока от начального значения U_0 описываются гармоническими функциями времени. Таким образом предполагалось, что $U(t)$ имеет вид:

$$\text{Если } t \notin [t_1, t_2], \text{ то } U(t) = U_0 = \text{const}; \text{ если } t \in [t_1, t_2], \text{ то } U(t) = U_0 + u \text{Sin}[\lambda(t-t_1)], \quad (5)$$

где u, λ – известные постоянные значения амплитуды и частоты возмущения скорости $U(t)$, а t_1, t_2 – фиксированные моменты времени.

Численно исследовалось влияние величин различных параметров, фигурирующих в выражении (5), а также значений U_1 , на эволюцию безразмерных огибающих прогиба оболочки, вычисленного в точке с координатами $x=X, y=Y$, и на величину максимального за все время переходного процесса модуля безразмерного прогиба $\text{Max}|W|/h$. На приведенных ниже рисунках верхние кривые соответствуют графикам функций $Og \max w/h$, а нижние – графикам $Og \min w/h$.

Рис. 2 ілюструють вплив на характер переходного коливального процесу амплітуди флуктуації швидкості внутрішнього потоку u . Вони отримані при наступних значеннях параметрів, фігуруючих в (5): $U_0=5$ м/с; $\lambda=2\pi$ 1/с; $t_1=2$ с; $t_2=12$ с і стосуються до випадків, коли u мала значення $u=1,25$ м/с (рис. 2, а), $u=1,5$ м/с (рис. 2, б), $u=2$ м/с (рис. 2, в), а $U1=4$ м/с.

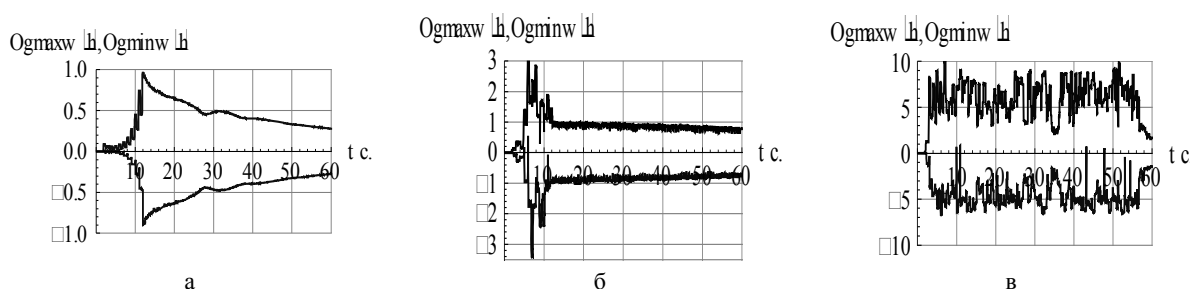


Рис. 2. Еволюції огибаючих прогибів при різних значеннях амплітуди u в випадку $U1=4$ м/с

Ети рисунки свідчать про те, що в даному випадку збільшення амплітуди u збуршення швидкості внутрішнього потоку $U(t)$ радіальні прогиби оболонки при її нестационарних коливаннях зростають і можуть досягати значень, перевищуючих допустимі межі. Час переходних процесів при цьому суттєво збільшується. Крім того, при деяких значеннях u в окремі моменти часу $|OgMin w(X,Y,t)/h| > OgMax w(X,Y,t)/h$ (рис. 2, б).

Залежності огибаючих від часу дозволяють знаходити величини максимальних по абсолютній величині прогибів оболонки за все час переходного процесу $Max|W|/h$, які визначаються наступним чином: $Max|W|/h = Max_{\tau \leq t \leq T_K} [OgMax w(x,y,t)/h, |OgMin w(x,y,t)/h|]$. Тут T_K – момент часу, після якого коливання починають затухати. Ети величини є важливими характеристиками нестационарних коливань оболонки.

Досліджувалась залежність $Max|W|/h$ від амплітуди збуршення швидкості u при різних швидкостях $U1$. З цією метою, з кроком $\Delta u=0,25$ м/с в інтервалі від 10% до 50% U_0 змінювались значення u , і в кожному випадку за графіками, аналогічними наведенним на рис. 2, знаходились відповідні значення $Max|W|/h$ при різних величинах $U1$. Результати цих досліджень наведені на рис. 3. На ньому зображена точками крива 1 відповідає випадку, коли $U1=3$ м/с; суцільна крива 2 відповідає випадку, коли $U1=4$ м/с, а зображена пунктиром крива 3 – випадку, коли $U1=5$ м/с.

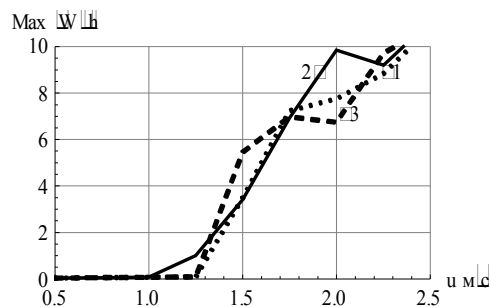
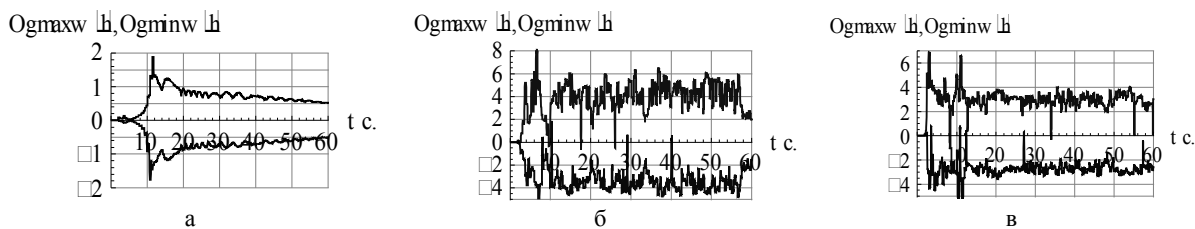


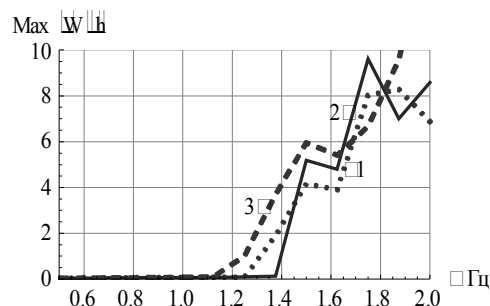
Рис. 3. Залежність максимальних прогибів від u при різних значеннях $U1$

Як видно, при вказаних значеннях параметрів закону варіювання $U(t)$, в інтервалі зміни u від 0,5 м/с до 1,6 м/с спостерігається загальна тенденція до регулярного збільшення значень $Max|W|/h$ по мірі збільшення u . При цьому в інтервалі $0,5$ м/с $\leq u \leq 1$ м/с графіки $Max|W|/h$ для різних значень $U1$ практично збігаються. Якщо параметр u змінюється в межах від 1,6 м/с до 2,5 м/с, то максимальні прогиби досягають достатньо великих значень, які можуть виходити за межі допустимих обмежень. Поведінка $Max|W|/h$, як функції параметра u , в цьому випадку стає менш регулярною.

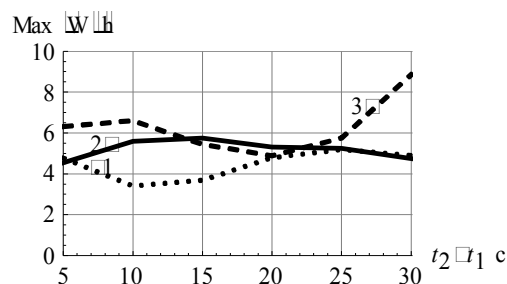
Досліджувалось вплив на характеристики нестационарних коливань оболонки частоти λ , вимірюваної в герцах, гармонічних збуршення швидкості $U(t)$. На рис. 4 представлені графіки еволюцій огибаючих прогибів, отримані в припущенні, що $U_0=5$ м/с; $U1=4$ м/с; $t_1=2$ с; $t_2=12$ с. Ети рисунки стосуються до випадків, коли частоти λ мали значення $\lambda=2,75$ Гц (рис. 4, а), $\lambda=3,5$ Гц (рис. 4, б) і $\lambda=4$ Гц (рис. 4, в). Як видно, при вказаних параметрах внутрішнього і зовнішнього потоків, збільшення частоти λ суттєво збільшує тривалість переходних процесів, і зростають значення максимальних прогибів оболонки, які мають місце при нестационарних коливаннях.

Рис. 4. Эволюции огибающих прогибов при разных значениях частоты λ в случае $U_1=4$ м/с

В рассматриваемом случае наглядное представление о влиянии частоты возмущений скорости $U(t)$ на значения $\text{Max}|W|/h$ дают графики, приведенные на рис. 5. На нем кривые 1, 2 и 3 отвечают значениям скорости внешнего потока $U_1=3$ м/с, $U_1=4$ м/с и $U_1=5$ м/с соответственно. Эти кривые построены на основании анализа наборов графиков огибающих, полученных при варьировании λ с шагом $\Delta\lambda=0,125$ Гц. Представленные зависимости свидетельствуют о том, что в случаях, когда $\lambda > 1,7$ Гц, при нестационарных колебаниях оболочки ее максимальные радиальные прогибы в отдельные моменты времени могут достигать пределов априорных ограничений. Причем это наблюдается при сравнительно небольших скоростях внешнего потока U_1 (кривые 1, 2).

Рис. 5. Зависимость максимальных прогибов от λ при разных значениях U_1

На рис. 6 приведены результаты анализа влияния длительности t_2-t_1 интервала возмущения скорости $U(t)$ на значения максимальных прогибов оболочки $\text{Max}|W|/h$, которые имеют место в переходных процессах. Эти результаты получены в случае, когда $U_0=5$ м/с; $\lambda=1$ Гц; $u=1,5$ м/с; $t_1=2$ с. При определении соответствующих наборов графиков огибающих, необходимых для нахождения $\text{Max}|W|/h$ как функций от параметра t_2-t_1 , использовался шаг $\Delta(t_2-t_1)=5$ с. На рисунке значениям скоростей внешнего потока $U_1=4$ м/с, $U_1=5$ м/с и $U_1=6$ м/с отвечают графики 1, 2, 3, нанесенные точкам, сплошной линией и пунктиром соответственно. В данном случае, как видно из поведения кривой 3, при $U_1=6$ м/с увеличение длительности t_2-t_1 может привести к возникновению опасно больших прогибов оболочки во время ее неустановившихся колебаний.

Рис. 6. Зависимость максимальных прогибов от t_2-t_1 при разных значениях U_1

Выводы. Кратко подводя итоги представленных здесь результатов исследований, отметим следующее. При анализе конструктивно допустимых динамических деформаций элементов трубопроводов в случаях, когда возможны существенные отклонения скоростей течения транспортируемой жидкости от рабочих значений, следует учитывать тот факт, что величины максимальных прогибов оболочки при переходных колебательных процессах могут существенно превышать амплитуды колебаний при установившихся режимах. В частности, при гармонических финитных возмущениях скорости внутреннего потока существуют определенные значения U_0 , U_1 , u и λ , при которых наблюдается эффект резкого возрастания амплитуд радиальных прогибов оболочки. В этих случаях на конечных промежутках времени величины максимальных прогибов превышают допустимые конструктивные ограничения, т.е. можно условно говорить о «практической потери устойчивости» оболочки.

Выводы. Кратко подводя итоги представленных здесь результатов исследований, отметим следующее. При анализе конструктивно допустимых динамических деформаций элементов трубопроводов в случаях, когда возможны существенные отклонения скоростей течения транспортируемой жидкости от рабочих значений, следует учитывать тот факт, что величины максимальных прогибов оболочки при переходных колебательных процессах могут существенно превышать амплитуды колебаний при установившихся режимах. В частности, при гармонических финитных возмущениях скорости внутреннего потока существуют определенные значения U_0 , U_1 , u и λ , при которых наблюдается эффект резкого возрастания амплитуд радиальных прогибов оболочки. В этих случаях на конечных промежутках времени величины максимальных прогибов превышают допустимые конструктивные ограничения, т.е. можно условно говорить о «практической потери устойчивости» оболочки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольмир А. С. Нелинейная динамика пластинок и оболочек / А.С. Вольмир. – М.: Наука, 1972. – 432 с.
2. Вольмир А. С. Оболочки в потоке жидкости и газа. Задачи гидроупругости / А.С. Вольмир. – М.: Наука, 1979.
3. Кубенко В. Д. Применение асимптотических методов для исследования одночастотных нелинейных колебаний цилиндрических оболочек при взаимодействии их с протекающей жидкостью / В. Д. Кубенко, П. С. Ковальчук, Л. А. Крук // Укр. мат. журнал. – 2007. – № 3. – С. 75–80.
4. Kovalchuk P. S. Nonlinear Parametrical Vibration of Composite Cylindrical Shells Interacting with a Flowing Pulsating Fluid / P. S. Kovalchuk, L. A. Kruk // Int. Appl. Mech. – 2009. – Vol. 45, No 9. – P. 1007–1015.
5. Kovalchuk P. S. On Stability of Elastic Cylindrical Shells Interacting with Flowing Fluid / P. S. Kovalchuk, N. P. Podchasov // Int. Appl. Mech. – 2010. – Vol, 46, No 1. – P. 58–66.

6. Кубенко В. Д. Нелинейные колебания заполненных жидкостью цилиндрических оболочек при комбинированном продольно-поперечном периодическом возбуждении / В. Д. Кубенко, П. С. Ковальчук, Л. А. Крук // Прикл. механика. – 2010. – Т. 46, № 2. – С. 76–85.
7. Кубенко В. Д. Аналіз стійкості циліндричних оболонок при взаємодії з рухомою рідиною / В. Д. Кубенко, П. С. Ковальчук, М. П. Подчасов // Доп. НАН України. – 2010. – № 5. – С. 50–56.
8. Кубенко В. Д. Анализ нестационарных процессов в цилиндрических оболочках при взаимодействии с протекающей жидкостью / В. Д. Кубенко, П. С. Ковальчук, М. П. Подчасов // Прикл. механика. – 2010. – Т. 46, № 8. – С. 36–52.
9. Amabili M. Nonlinear dynamics and stability of circular cylindrical shell containing flowing fluid. Part 1: Stability / M. Amabili, F. Pellicano, M. Paidoussis // J. Sound and Vibration. – 1999. – No 4. – P. 655–699.
10. Karagiozis K. N. Effect of geometry on the stability of cylindrical clamped shells subjected to internal fluid flow / K. N. Karagiozis, M. P. Paidoussis, M. Amabili // J. Computers and Structures. – 2007. – No 85. – P. 645–659.
11. Nonlinear stability of cylindrical shells subjected to axial flow: Theory and experiments / K. N. Karagiozis, M. P. Paidoussis, M. Amabili, A. K. Misra // J. Sound and Vibration. – 2008. – No 309. – P. 637–676.
12. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа / Л. Г. Лойцянский. – М.: Наука, 1970. – 904 с.
13. Подчасов Н. П. Переходные процессы в ортотропных цилиндрических оболочках при нестационарном протекании жидкости / Н. П. Подчасов // Hydrodynamics of moving objects. Proc. of the Int. Workshop (Kiev, 23-26 April 2012). – 2013. – С. 130–141.

Поступила в редакцию 27.11.2013 г.

РЕЗЮМЕ

Представлені результати чисельно-аналітичних досліджень перехідних коливальних процесів в ортотропній циліндричній оболонці, яка містить ідеальну нестисливу рідину, що протікає в ній в подовжньому напрямі. Оболонка коаксіально розташована в жорсткому циліндрі. Простір між оболонкою і циліндром заповнений ідеальною нестисливою рідиною, яка тече з постійною подовжньою швидкістю U_1 . Радіальні коливання прогину оболонки обумовлені збуреннями швидкості внутрішнього потоку $U(t)$. Збурення, що представляють відхилення величини швидкості від стаціонарного значення U_0 , діють на кінцевому інтервалі часу $[t_1, t_2]$, на якому швидкість змінюється згідно із законом $U(t) = U_0 + u \sin[\lambda(t - t_1)]$. Тривалість проміжку часу дії збурень, величини U_1 , U_0 , а також значення амплітуди u і частоти λ гармонійного збурення вважаються заданими. З використанням рівнянь класичної теорії оболонок розроблена і реалізована методика чисельного визначення еволюцій обвідних максимумів і мінімумів радіальних прогинів оболонки у будь-якій її точці під час перехідних процесів і знаходження точки оболонки, в якій її прогини максимальні в момент закінчення дії збурень. Ця методика дозволила також обчислювати абсолютні значення безрозмірних $\text{Max}|W|/h$ максимальних прогинів за весь час нестационарних коливань. При різних фіксованих значеннях параметрів, що характеризують внутрішню і зовнішню течії, досліджені залежності величин $\text{Max}|W|/h$ як функцій від аргументів, u , λ і тривалості дії збурень $t_2 - t_1$. В результаті показано, що при певних значеннях U_1 , U_0 , u , λ і $t_2 - t_1$ величини максимальних прогинів оболонки під час перехідного процесу суттєво більші, ніж в режимі коливань, що встановилися. Такі прогини можуть перевищувати конструктивні обмеження, які накладаються при проектуванні різних трубопроводів.

Ключові слова: ортотропна циліндрична оболонка, ідеальна нестислива рідина, швидкість потоку, амплітуда, частота та тривалість збурень.

SUMMARY

Results of numerical and analytical studies of the transient oscillatory processes in an orthotropic cylindrical shell with ideal incompressible liquid flowing through it in the longitudinal direction are presented. The shell is coaxially oriented inside the rigid cylinder. The space between the shell and the cylinder is filled with ideal incompressible liquid flowing with constant longitudinal speed U_1 . Shell radial flexural oscillations are induced by speed perturbations of the internal liquid flow $U(t)$. The perturbations, which represent deviations of speed value from a steady-state value U_0 , have impact during the finite time period $[t_1, t_2]$ when the speed value is described by equation $U(t) = U_0 + u \sin[\lambda(t - t_1)]$. Duration of the perturbation period, the values U_1 , U_0 , and magnitudes of the amplitude u and harmonic perturbation frequency λ are considered as known. Basing on equations of the classical theory of shells the technique which numerically defines evolutions of bending around maxima and minima of the radial flexures in any shell point under the transient process and determines a point, where flexures are maximum at the end of perturbing time, was developed and implemented. Proposed technique determines an absolute value of dimensionless $\text{Max}|W|/h$ maximum flexures for the whole period of non-stationary oscillations as well. The functional dependences of magnitudes $\text{Max}|W|/h$ on arguments u , λ and duration of perturbations $t_2 - t_1$ are examined for the various fixed values of the parameters of internal and external flows. It was shown that the magnitudes of maximum flexures in the transient process can significantly exceed the values which observed during the steady oscillations under the certain values U_1 , U_0 , u , λ and $t_2 - t_1$. Such flexures can exceed constructive restrictions which are imposed in design of various pipelines.

Keywords: an orthotropic cylindrical shell, ideal incompressible liquid, speed of a stream, amplitude, frequency and duration of perturbations.

УДК 539.3

Л. А. Фильштинский

Сумской государственной университет, г. Сумы

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ МАГНИТОУПРУГОСТИ ДЛЯ ПОЛУПЛОСКОСТИ

Построено точное фундаментальное решение краевой задачи магнитоупругости для пьезомагнитной полуплоскости с учетом двух вариантов краевых условий на ее прямолинейной границе. Аналитическое решение задачи получено с применением метода изображений.

Ключевые слова: анизотропная полуплоскость, магнитоупругость, фундаментальное решение, метод изображений.

В статье получено точное решение магнитоупругости для верхней полуплоскости, в некоторой точке которой действует сосредоточенный источник (сила либо магнитный заряд). Аналогичные задачи теории упругости для анизотропной полуплоскости методом интегральных уравнений, а также методом изображений [1] рассмотрены в [2, 3].

Постановка задачи. В системе координат Ox_1x_2 рассмотрим полубесконечную пьезомагнитную пластину $x_2 \geq 0$, $-\infty < x_1 < \infty$ в точке (x_{10}, x_{20}) которой приложено механическое усилие $\{P_1, P_2\}$ или магнитный заряд ρ_m . При действии этих источников в пластине возбуждается связанное магнитоупругое поле, модельное представление которого описывается следующими соотношениями [4–6]. Материальные уравнения

$$\begin{aligned} e_{11} &= s_{11}\sigma_{11} + s_{12}\sigma_{22} + g_{21}B_2, \\ e_{22} &= s_{12}\sigma_{11} + s_{22}\sigma_{22} + g_{22}B_2, \\ 2e_{12} &= s_{66}\sigma_{12} + g_{16}B_1, \\ H_1 &= -g_{16}\sigma_{12} + \chi_{11}B_1, \\ H_2 &= -g_{21}\sigma_{11} - g_{22}\sigma_{22} + \chi_{22}B_2. \end{aligned} \quad (1)$$

Уравнения равновесия и магнитостатики

$$\begin{aligned} \partial_1\sigma_{11} + \partial_2\sigma_{12} &= 0, \quad \partial_1\sigma_{12} + \partial_2\sigma_{22} = 0, \\ \partial_1B_1 + \partial_2B_2 &= 0, \quad \partial_2H_1 - \partial_1H_2 = 0, \quad \partial_j = \frac{\partial}{\partial x_j}. \end{aligned} \quad (2)$$

Соотношения Коши

$$e_{11} = \partial_1u_1, \quad e_{22} = \partial_2u_2, \quad 2e_{12} = \partial_1u_2 + \partial_2u_1. \quad (3)$$

Условие совместности деформации

$$\partial_2^2 e_{11} + \partial_1^2 e_{22} = 2\partial_1\partial_2 e_{12}. \quad (4)$$

К уравнениям (1)–(4) необходимо также приложить соответствующие краевые условия на границе полуплоскости $x_2 = 0$.

В соотношениях (1)–(4): $s_{ij} = s_{ij}^B$ – коэффициенты деформации материала, измеренные при постоянной индукции магнитного поля, $g_{ki} = g_{ki}^{\sigma, B}$ – пьезомагнитные коэффициенты деформации и напряженности, измеренные при постоянных напряжениях и индукции, $\chi_{kl} = \chi_{kl}^\sigma$ – коэффициенты магнитной восприимчивости, измеренные при постоянных напряжениях; e_{ij} и σ_{ij} – компоненты тензоров деформации и напряжения H_i и B_i – векторы магнитной напряженности и индукции соответственно.

Так как рассматривается $2D$ – модуль, то удобно сформулировать ее в терминах комплексного анализа. Для этого введем функцию напряжений $F_1(x_1, x_2)$ и магнитный потенциал $F_2(x_1, x_2)$ по формулам

$$\sigma_{11} = \partial_2^2 F_1, \quad \sigma_{22} = \partial_1^2 F_1, \quad \sigma_{12} = -\partial_1\partial_2 F_1,$$

$$B_1 = \partial_2 F_2, \quad B_2 = -\partial_1 F_2. \quad (5)$$

При этом, уравнения равновесия и первое уравнение магнитостатики в (2) удовлетворяются тождественно, а подстановка функций (5) в материальные уравнения (1) с использованием полученных результатов в уравнениях совместности (4) и последнем уравнении (2), приводит к двум операторным уравнениям относительно функции F_1 и F_2

$$\begin{aligned} L_{11}(\partial_1, \partial_2)F_1 - L_{12}(\partial_1, \partial_2)F_2 &= 0, \\ L_{21}(\partial_1, \partial_2)F_1 + L_{22}(\partial_1, \partial_2)F_2 &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} L_{11}(\partial_1, \partial_2) &= s_{11}\partial_2^4 + (2s_{12} + s_{66})\partial_1^2\partial_2^2 + s_{22}\partial_1^4, \quad L_{22}(\partial_1, \partial_2) = \chi_{22}\partial_1^2 + \chi_{11}\partial_2^2, \\ L_{21}(\partial_1, \partial_2) &= g_{22}\partial_1^3 + (g_{16} + g_{21})\partial_1\partial_2^2 = L_{12}(\partial_1, \partial_2). \end{aligned}$$

Пусть

$$F_1 = -L_{22}U, \quad F_2 = L_{21}U, \quad (7)$$

где под $U = U(x_1, x_2)$ понимается достаточное число раз дифференцируемая функция. Тогда, в силу (7), второе уравнение в (6) удовлетворяется тождественно, а первое приводится к дифференциальному уравнению шестого порядка вида

$$D(\partial_1, \partial_2)U = (L_{11}L_{22} + L_{12}^2)U = 0. \quad (8)$$

Уравнение (8) однородное эллиптического типа. Частное его решение разыскиваем в виде $U = f(x_1 + \mu x_2)$, где μ – числовой параметр. Для его определения получаем из (8) характеристическое алгебраическое уравнение шестой степени

$$L_{11}(1, \mu)L_{22}(1, \mu) + L_{12}^2(1, \mu) = 0.$$

Или, в развернутом виде

$$\sum_{m=0}^3 a_{2m}\mu^{2m} = 0, \quad (9)$$

$$a_0 = s_{22}\chi_{22} + g_{22}^2, \quad a_2 = s_{22}\chi_{11} + (2s_{12} + s_{66})\chi_{22} + 2(g_{16} + g_{21})g_{22},$$

$$a_4 = s_{11}\chi_{22} + (2s_{12} + s_{66})\chi_{11} + (g_{16} + g_{21})^2, \quad a_6 = s_{11}\chi_{11}.$$

Из эллиптичности уравнения (8) следует, что алгебраическое уравнение (9) не может иметь действительных корней [7]. Ниже будем предполагать, что они все простые.

Пусть

$$\text{Im } \mu_k > 0 \quad (k = \overline{1, 3}), \quad \mu_4 = \bar{\mu}_1, \quad \mu_5 = \bar{\mu}_2, \quad \mu_6 = \bar{\mu}_3.$$

Так как функция U по своему физическому содержанию должна быть действительной, то общее решение уравнения (8) можно представить в виде

$$U(x_1, x_2) = 2 \text{Re} \sum_{k=1}^3 f_k(z_k), \quad z_k = x_1 + \mu_k x_2, \quad (10)$$

где $f_k(z_k)$ – аналитические в своих аффинных областях функции комплексных переменных z_k . Далее находим представления функции напряжений F_1 и магнитного потенциала F_2 . Имеем из (7), (10)

$$F_1(x_1, x_2) = 2 \text{Re} \sum_{k=1}^3 \gamma_k f_k''(z_k), \quad F_2(x_1, x_2) = 2 \text{Re} \sum_{k=1}^3 \lambda_k f_k'''(z_k), \quad (11)$$

$$\gamma_k = -\chi_{22} - \chi_{11}\mu_k^2, \quad \lambda_k = g_{22} + g_{26}\mu_k^2, \quad g_{26} = g_{16} + g_{21}.$$

Представления полевых величин находим с учетом соотношений (5) и (11). Имеем

$$\{\sigma_{11}, \sigma_{12}, \sigma_{22}\} = 2 \text{Re} \sum_{k=1}^3 \{\mu_k^2, -\mu_k, 1\} \gamma_k \Phi_k(z_k), \quad (12)$$

$$\{B_1, B_2\} = 2 \text{Re} \sum_{k=1}^3 \{\mu_k, -1\} \lambda_k \Phi_k(z_k), \quad \Phi_k(z_k) = f_k^{IV}(z_k),$$

$$\{H_1, H_2\} = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \{1, \mu_k\} \mu_k r_k \Phi_k(z_k), \quad r_k = g_{16} \gamma_k + \chi_{11} \lambda_k.$$

Механические перемещения выводим, интегрируя совместно представления деформации. Получаем

$$\{u_1, u_2\} = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \{p_{1k}, p_{2k}\} \varphi_k(z_k), \quad \varphi'_k(z_k) = \Phi_k(z_k), \quad (13)$$

где

$$p_{1k} = \left(s_{11} \mu_k^2 + s_{12} \right) \gamma_k - g_{21} \lambda_k, \quad p_{2k} = \left(s_{12} \mu_k + \frac{s_{22}}{\mu_k} \right) \gamma_k - \frac{g_{22}}{\mu_k} \lambda_k.$$

Подсчитаем теперь интегральные характеристики полей. Главный вектор усилий, действующих на дугу AB в теле, находим с учетом представлений (12). Имеем

$$X_{1n} = \sigma_{11} \cos \psi + \sigma_{12} \sin \psi = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \gamma_k \mu_k a_k(\psi) \Phi_k(z_k),$$

$$X_{2n} = \sigma_{12} \cos \psi + \sigma_{22} \sin \psi = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \gamma_k a_k(\psi) \Phi_k(z_k), \quad a_k(\psi) = \mu_k \cos \psi - \sin \psi. \quad (14)$$

Отсюда

$$X_1 = \int_{AB} X_{1n} ds = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \gamma_k \mu_k \varphi_k(z_k) \Big|_A^B, \quad X_2 = \int_{AB} X_{2n} ds = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \gamma_k \varphi_k(z_k) \Big|_A^B. \quad (15)$$

В равенствах (14), (15) величины X_{1n}, X_{2n} – компоненты вектора напряжения, действующего на AB в точке с нормалью \vec{n} , составляющей с осью Ox_1 угол ψ ; X_1 и X_2 – компоненты главного вектора усилий, действующих на дуге AB .

Главный момент сил действующих на дуге AB определяется формулой

$$M = \int_{AB} (x_1 X_{2n} - x_2 X_{1n}) ds.$$

Используя соотношения (14), выводим

$$M = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \gamma_k \int_{AB} z_k \Phi_k(z_k) dz_k = -2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \gamma_k \left(z_k \varphi_k(z_k) \Big|_A^B - \int_{AB} \varphi_k(z_k) dz_k \right). \quad (16)$$

Поток вектора магнитной индукции через AB и работу вектора магнитной напряженности вычисляем с использованием равенств (12). Имеем

$$B_n = B_1 \cos \psi + B_2 \sin \psi = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \lambda_k a_k(\psi) \Phi_k(z_k),$$

$$H_s = H_2 \cos \psi - H_1 \sin \psi = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \mu_k r_k a_k(\psi) \Phi_k(z_k). \quad (17)$$

Отсюда получаем

$$\Pi = \int_{AB} B_n ds = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \lambda_k \varphi_k(z_k) \Big|_A^B, \quad \Gamma = \int_{AB} H_s ds = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \mu_k r_k \varphi_k(z_k) \Big|_A^B. \quad (18)$$

Фундаментальные решения для пьезомагнитной полуплоскости. Будем считать, что на границе полуплоскости имеет место один из двух вариантов краевых условий:

- граница $x_2 = 0$ свободна от сил и нормальная компонента вектора магнитной индукции на ней равна нулю;
- граница $x_2 = 0$ жестко закреплена и касательная компонента вектора магнитной напряженности на ней равна нулю.

В соответствии с этим, с учетом соотношений (12), (13), краевые условия на прямолинейной границе полуплоскости представим в виде

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 c_{mk} \Phi_k(x_1) = 0 \quad (m = \overline{1,3}), \quad (19)$$

где для первого варианта

$$c_{1k} = 1, \quad c_{2k} = -\mu_k, \quad c_{3k} = -\lambda_k,$$

для второго варианта краевых условий

$$c_{1k} = p_{1k}, \quad c_{2k} = p_{2k}, \quad c_{3k} = \mu_k r_k.$$

Потенциалы $\Phi_k(z_k)$ построим, используя схему метода изображений [1].

Пусть (x_{10}, x_{20}) – точка приложения источника. Тогда можем записать

$$\Phi_k(z_k) = \frac{A_k}{z_k - z_{0k}} - \sum_{n=1}^3 \frac{\bar{\alpha}_{kn} \bar{A}_n}{z_k - z_{0n}}, \quad \varphi_k(z_k) = A_k \ln(z_k - z_{0k}) - \sum_{n=1}^3 \bar{\alpha}_{kn} \bar{A}_n \ln(z_k - \bar{z}_{0n}), \quad (20)$$

где

$$z_{0k} = \operatorname{Re} z_0 + \mu_k \operatorname{Im} z_0, \quad z_0 = x_{10} + i x_{20}, \quad x_{20} > 0, \quad \bar{z}_{0n} = \operatorname{Re} z_0 + \bar{\mu}_n \operatorname{Im} z_0,$$

черта сверху обозначает сопряжение комплексной величины, константы α_{kn} определим ниже из краевых условий (19).

По построению, первый член в (20) должен определять фундаментальное решение в пьезомагнитной плоскости. В соответствии с этим три комплексные постоянные A_k определяются из шести условий: трех условий однозначности перемещений и магнитного потенциала, двух статических условий равновесия элемента, содержащего точку z_0 и условия сохранения магнитного заряда ρ_m .

Учитывая приращения функции $\varphi_k(z_k)$ при полном обходе контура, содержащего точку z_0 и соотношения (11), (13), (15) и (18), сводим указанные выше условия к системе линейных алгебраических уравнений типа Вандермонда, которая при условиях наложенных выше на характеристические числа μ_k , однозначно разрешима [8]

$$\operatorname{Im} \sum_{k=1}^3 \mu_k^{n-1} A_k = B_n \quad (n = \overline{0,5}),$$

$$B_0 = -P_1 \frac{s_{12} \Delta_1 + g_{21} \Delta_3}{4\pi \Delta_1 \Delta_2}, \quad B_1 = \frac{\chi_{11} \rho_m - g_{26} P_2}{4\pi \Delta_1},$$

$$B_2 = P_1 \frac{g_{21}}{4\pi \Delta_1}, \quad B_3 = \frac{g_{22} P_2 - \chi_{22} \rho_m}{4\pi \Delta_1}, \quad B_4 = P_1 \frac{g_{16} \chi_{22} - g_{22} \chi_{11}}{4\pi \chi_{11} \Delta_1},$$

$$B_5 = P_2 \frac{s_{12} \Delta_1 - s_{11} g_{22} \chi_{22}}{4\pi \chi_{11} s_{12} \Delta_1} + \rho_m \frac{g_{21} \Delta_1 + s_{11} \chi_{22}}{4\pi \chi_{11} s \Delta},$$

$$\Delta_1 = g_{26} \chi_{22} - g_{22} \chi_{11}, \quad \Delta_2 = a_0 = s_{22} \chi_{22} + g_{22}^2, \quad \Delta_3 = s_{22} \chi_{11} + g_{26} g_{22}.$$

Девять констант α_{km} фигурирующих в представлениях (20), определяются из краевых условий. Подстановка функций $\Phi_k(x_1)$ в (19) приводит после элементарных преобразований к системе

$$\sum_{k=1}^3 c_{mk} \bar{\alpha}_{kn} = \bar{c}_{mn} \quad (m, n = \overline{1,3}).$$

Для известных пьезомагнитных керамик [4–6] $\det \|c_{mk}\| \neq 0$, поэтому матрица неизвестных $\bar{\alpha} = \|\bar{\alpha}_{kn}\|$ определяется формулой

$$\bar{\alpha} = c^{-1} \bar{c}, \quad \bar{c} = \|\bar{c}_{mk}\|.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морс Ф. М. Методы теоретической физики: В 2 т. / Ф. М. Морс, Г. Фешбах. – М.: Изд-во иностр. лит., 1958. – Т. 1. – 930 с.
2. Фильштинский Л. А. Краевые задачи теории упругости для анизотропной полуплоскости, ослабленной отверстием или разрезом / Л. А. Фильштинский // Известия АН СССР. Механика твердого тела. – 1982. – № 6. – С. 72–79.

3. Фильштинский Л. А. Моделирование физических полей в кусочно-однородных деформируемых телах / Л. А. Фильштинский. – Сумы: Изд-во СумГУ, 2001. – 450 с.
4. Clark A. E. Ferromagnetic Materials: In 2. Vol. 1 / A. E. Clark. – Amsterdam: North-Holland, 1980. – 531 p.
5. James R. D. Theory of magnetostriction with application to terfenol / R. D. James, D. Kinderlehrer // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 76, Iss. 10. – P. 7012–7014.
6. Калоеров С. А. Двумерные задачи электро- и магнитоупругости для многосвязных областей / С. А. Калоеров, А. И. Баева, О. И. Бороненко. – Донецк: Юго-Восток, 2007. – 268 с.
7. Лехницкий С. Г. Анизотропные пластинки / С. Г. Лехницкий. – М.: Гостехиздат, 1957. – 355 с.
8. Смирнов В. И. Курс высшей математики / В. И. Смирнов. – Л.-М.: Гостехиздат, 1949. – Т. 3, Ч. 1. – 336 с.

Поступила в редакцию 27.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Побудовано точний фундаментальний розв'язок крайової задачі магнітопружності для п'єзомагнітної напівплощини з урахуванням двох варіантів крайових умов на її прямолінійній границі. Аналітичний розв'язок задачі отримано із використанням методу зображень.

Ключеві слова: анізотропна напівплощина, магнітопружність, фундаментальний розв'язок, метод зображень.

SUMMARY

An exact fundamental solution of the boundary value problem for the magneto piezomagnetic half-plane given two choices of boundary conditions on its straight boundary. Analytical solution is obtained using the method of images.

Keywords: anisotropic half-plane, magnetoelasticity, fundamental solution, method of images.

УДК 539.3:534.1

В. А. Шпак*Донецький науково-дослідницький інститут чорної металургії, г. Донецьк***СПЕКТР НОРМАЛЬНИХ ВОЛН В ЛЕЖАЩЕМ НА ЖЕСТКОМ ОСНОВАНИИ АНИЗОТРОПНОМ СЛОЕ СО СВОБОДНОЙ ВЕРХНЕЙ ГРАНЬЮ**

Построены общая и специальные формы дисперсионных соотношений для нормальных упругих волн с различной ориентацией направления распространения в плоскости волновода в виде анизотропного слоя из материала орторомбической системы, лежащего на жестком основании. На этапе качественного анализа особенностей асимптотического поведения бегущих нормальных волн в высокочастотном коротковолновом диапазоне и подготовки алгоритма эффективного численного исследования реализован детальный анализ распределения корней характеристического уравнения Кристоффеля. Представлены результаты численного анализа закономерностей трансформации действительных, мнимых и комплексных ветвей полного дисперсионного спектра при повороте вектора волновой нормали между осями упругой симметрии в плоскости слоя.

Ключевые слова: анизотропный слой орторомбической системы на жестком основании, нормальные упругие волны, произвольная варьируемая ориентация направления распространения, особенности асимптотического поведения волн в высокочастотном коротковолновом диапазоне, закономерности трансформации ветвей полного дисперсионного спектра.

Введение. Исследование спектров волн Лэмба в изотропном слое с различными типами граничных условий является предметом многочисленных работ на протяжении более полувека [1–3, 11]. Первые работы по теоретическим исследованиям распространения нормальных волн в анизотропных пластинах были посвящены симметричным граничным условиям в материалах с высоким уровнем симметрии упругих свойств [4, 5, 12]. Позднее были построены полные спектры нормальных упругих волн и в низко симметричном анизотропном слое орторомбического класса при наличии симметрии или антисимметрии граничных условий [6, 7]. Позднее рассматривались задачи со смешанными граничными условиями в изотропном [8] и трансверсально изотропном слое [9].

К настоящему времени вопросы структуры полных дисперсионных спектров в лежащем на жестком основании анизотропном слое орторомбической системы остаются актуальными и открытыми в волновой механике деформируемых сред. В указанном контексте целью данной работы является построение и исследование полного спектра нормальных волн в лежащем на жестком основании анизотропном упругом слое орторомбического класса при повороте вектора волновой нормали между осями упругой симметрии.

Постановка задачи. Рассматривается слой толщиной $2h$, ортотропный материал которого имеет направления упругой симметрии коллинеарные осям Ox_j ($j = \overline{1,3}$), характеризуется модулями упругости C_{ij} ($i, j = \overline{1,6}$) и плотностью ρ . Верхняя грань слоя свободна от напряжений, нижняя – жестко закреплена:

$$\sigma_{ij}|_{x_3=h} = 0, \quad U_j|_{x_3=-h} = 0. \quad (1)$$

Удовлетворяющие уравнениям движения представления комплексных волновых перемещений для плоских гармонических волн в слое [4, 5] имеют представления вида

$$U_j(x_1, x_2, x_3, t) = f_j(x_3) \exp(i(\omega t - \gamma(n_1 x_1 + n_2 x_2))), \quad (2)$$

где ω – круговая частота, γ – волновое число, n_1, n_2 – направляющие косинусы волнового вектора \vec{n} , параллельного срединной плоскости слоя и составляющего с осью Ox_1 угол φ . Амплитудные функции $f_j(x_3)$ в представлении (2) удовлетворяют следующей краевой задаче:

$$\begin{cases} f_1'' + \alpha_{11}f_1 + \alpha_{12}f_2 + \alpha_{13}f_3' = 0, \\ \alpha_{21}f_1 + f_2'' + \alpha_{22}f_2 + \alpha_{23}f_3' = 0, \\ \alpha_{31}f_1' + \alpha_{32}f_2' + f_3'' + \alpha_{33}f_3 = 0, \\ f_p'(h) - i\gamma n_p f_3(h) = 0 \quad (p = 1, 2); \end{cases} \quad (3)$$

$$i\gamma(n_1 C_{13} f_1(h) + n_2 C_{23} f_2(h)) - C_{33} f_3'(h) = 0; \quad (4)$$

$$f_j(-h) = 0.$$

В уравнениях (3) a_{ij} – элементы матрицы Кристоффеля:

$$\alpha_{jj} = \tilde{\alpha}_{jj}\gamma^2 + \tilde{\alpha}_{jj}\omega^2, \quad \alpha_{12} = \tilde{\alpha}_{12}\gamma^2, \quad \alpha_{21} = \tilde{\alpha}_{21}\omega^2, \quad \alpha_{p3} = i\gamma\tilde{\alpha}_{p3}, \quad \alpha_{3p} = i\gamma\tilde{\alpha}_{3p},$$

$$\tilde{\alpha}_{11} = -(n_1^2 C_{11} + n_2^2 C_{66})/C_{55}, \quad \tilde{\alpha}_{22} = -(n_1^2 C_{66} + n_2^2 C_{22})/C_{44}, \quad \tilde{\alpha}_{33} = -(n_1^2 C_{55} + n_2^2 C_{44})/C_{33},$$

$$\tilde{\alpha}_{jj} = \rho/C_{6-j,6-j}, \quad \tilde{\alpha}_{12} = -n_1 n_2 (C_{12} + C_{66})/C_{55}, \quad \tilde{\alpha}_{21} = -n_1 n_2 (C_{12} + C_{66})/C_{44},$$

$$\tilde{\alpha}_{p3} = n_p (C_{p3} + C_{6-p,6-p})/C_{6-p,6-p}, \quad \tilde{\alpha}_{3p} = n_p (C_{p3} + C_{6-p,6-p})/C_{33}.$$

Построение основного дисперсионного соотношения. Решение системы (3) может быть представлено в виде:

$$f_j(x_3) = \sum_{m=1}^3 K_m \beta_{mj} \sin(\lambda_m x_3) + \sum_{m=1}^3 K_{m+3} \beta_{mj} \cos(\lambda_m x_3), \quad (5)$$

где $K_i (i = \overline{1,6})$ – произвольные постоянные, β_{mj} – коэффициенты вида

$$\beta_{m1} = \alpha_{12}\alpha_{23} - \alpha_{13}(\lambda_m^2 + \alpha_{22}), \quad \beta_{m2} = \alpha_{13}\alpha_{21} - \alpha_{23}(\lambda_m^2 + \alpha_{11}),$$

$$\beta_{m3} = (-\alpha_{12}\alpha_{21} - \alpha_{13}(\lambda_m^2 + \alpha_{11})(\lambda_m^2 + \alpha_{22}))/\lambda_m, \quad (m = \overline{1,3});$$

λ_m – корни характеристического уравнения Кристоффеля системы (3)

$$\lambda^6 + a_1 \lambda^4 + a_2 \lambda^2 + a_3 = 0, \quad (6)$$

коэффициенты которого вычисляются по формулам:

$$a_1 = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33} - \alpha_{13}\alpha_{31} - \alpha_{23}\alpha_{32},$$

$$a_2 = \alpha_{22}\alpha_{33} + \alpha_{11}\alpha_{33} + \alpha_{11}\alpha_{22} + \alpha_{12}\alpha_{23}\alpha_{31} + \alpha_{21}\alpha_{32}\alpha_{13} - \alpha_{11}\alpha_{23}\alpha_{32} - \alpha_{22}\alpha_{13}\alpha_{31} - \alpha_{12}\alpha_{21},$$

$$a_3 = \alpha_{11}\alpha_{22}\alpha_{33} - \alpha_{12}\alpha_{21}\alpha_{33}.$$

Удовлетворение граничным условиям (4) приводит к дисперсионному уравнению вида:

$$\Delta(\omega, \gamma) = \|S_{ij}\|_{i,j=1,6} = 0. \quad (7)$$

Элементы S_{ij} дисперсионной матрицы в представлении (7) вычисляются по формулам

$$S_{ij} = \beta_{ji} \sin(\lambda_j h); \quad S_{i,j+3} = -\beta_{ji} \cos(\lambda_j h); \quad (i = \overline{1,3});$$

$$S_{p+3,j} = \lambda_j \beta_{jp} \cos(\lambda_j h) - i\gamma n_p \beta_{j3} \sin(\lambda_j h);$$

$$S_{p+3,j+3} = \lambda_j \beta_{jp} \sin(\lambda_j h) - i\gamma n_p \beta_{j3} \cos(\lambda_j h); \quad (p = 1,2);$$

$$S_{6j} = i\gamma n_1 C_{13} \beta_{j1} \sin(\lambda_j h) + i\gamma n_2 C_{23} \beta_{j2} \sin(\lambda_j h) - C_{33} \lambda_j \beta_{j3} \cos(\lambda_j h);$$

$$S_{6,j+3} = i\gamma n_1 C_{13} \beta_{j1} \cos(\lambda_j h) + i\gamma n_2 C_{23} \beta_{j2} \cos(\lambda_j h) + C_{33} \lambda_j \beta_{j3} \sin(\lambda_j h); \quad (j = \overline{1,3}).$$

Дисперсионная функция $\Delta(\omega, \gamma)$ при действительных либо мнимых значениях γ принимает как действительные, так и мнимые значения, а в общем случае при комплексных значениях γ является комплекснозначной.

Анализ параметрических зависимостей для корней уравнения Кристоффеля. Эффективное исследование подобных дисперсионных уравнений [6, 7] включает построение специальных областей D_j на вспомогательной координатной плоскости (φ, ν) , где ν – фазовая скорость бегущей нормальной волны. Внутри областей D_j тип корней характеристического уравнения Кристоффеля не меняется, что приводит к постоянству типа значений дисперсионной функции $\Delta(\omega, \gamma)$ и, как следствие, к возможности применять известные численные методы для расчета действительных и мнимых мод дисперсионного спектра.

Границы областей D_j определяются из условий существования кратных корней бикубического уравнения (6). Первое условие, заключающееся в равенстве нулю свободного члена рассматриваемого уравнения, приводит к существованию трех зависимостей $\{l_1(\varphi) : \nu = \nu_p(\varphi)\}$, $\{l_2(\varphi) : \nu = \nu_{SH}(\varphi)\}$,

$\{l_3(\varphi) : v = v_{SH}(\varphi)\}$, которые по физическому смыслу являются распределениями скоростей трех объемных волн: квазипродольной (P), квазипоперечной (SH) и вертикально поляризованной сдвиговой (SV) волне в зависимости от параметра угла распространения φ .

Второе условие, состоящее в равенстве нулю дискриминанта характеристического уравнения (6), приводит к полиномиальному уравнению шестой степени относительно v^2 :

$$b_1 v^{12} + b_2 v^{10} + b_3 v^8 + b_4 v^6 + b_5 v^4 + b_6 v^2 + b_7 = 0. \quad (8)$$

При наличии действительных корней v_D этого уравнения в общем случае определяется набор кусочно-непрерывных кривых $\{l_4(\varphi) : v = v_D(\varphi)\}$.

В уравнении (8) коэффициенты $b_j (j = \overline{1,7})$ вычисляются по формулам:

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{27} p_1^3 + \frac{1}{4} q_1^2; & b_2 &= \frac{1}{9} p_1^2 p_2 + \frac{1}{2} q_1 q_2; \\ b_3 &= \frac{1}{9} p_1 p_2^2 + \frac{1}{9} p_1^2 p_3 + \frac{1}{4} q_2^2 + \frac{1}{2} q_1 q_3; & b_4 &= \frac{1}{27} p_2^3 + \frac{2}{9} p_1 p_2 p_3 + \frac{1}{2} q_1 q_4 + \frac{1}{2} q_2 q_3; \\ b_5 &= \frac{1}{9} p_2^2 p_3 + \frac{1}{9} p_1 p_3^2 + \frac{1}{4} q_3^2 + \frac{1}{2} q_2 q_4; & b_6 &= \frac{1}{9} p_2 p_3^2 + \frac{1}{2} q_3 q_4; & b_7 &= \frac{1}{27} p_3^3 + \frac{1}{4} q_4^2, \end{aligned}$$

Данные представления получаются после приведения уравнения (6) к неполному кубическому уравнению вида:

$$z^3 + pz + q = 0, \quad (9)$$

где p и q являются полиномами соответственно второй и третьей степени относительно v^2 . Их упорядоченные по убыванию степени коэффициенты определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} p_1 &= a_{21} - \frac{1}{3} a_{11}^2; & p_2 &= a_{22} - \frac{2}{3} a_{11} a_{12}; & p_3 &= a_{23} - \frac{1}{3} a_{12}^2; \\ q_1 &= \frac{2}{27} a_{11}^3 - \frac{1}{3} a_{11} a_{21} + a_{31}; & q_2 &= \frac{2}{9} a_{11}^2 a_{12} - \frac{1}{3} a_{11} a_{12} - \frac{1}{3} a_{12} a_{21} + a_{32}; \\ q_3 &= \frac{2}{9} a_{11} a_{12}^2 - \frac{1}{3} a_{11} a_{23} - \frac{1}{3} a_{12} a_{22} + a_{33}; & q_4 &= \frac{2}{27} a_{12}^3 - \frac{1}{3} a_{12} a_{23} + a_{34}. \end{aligned}$$

На кривой l_4 корни уравнения (9) определяются по формулам

$$z_1 = -2\sqrt[3]{q/2}; \quad z_2 = z_3 = \sqrt[3]{q/2}.$$

Соответственно кратные корни характеристического уравнения (6) имеют значения:

$$\lambda^2 = \sqrt[3]{q/2} - a_1/3. \quad (10)$$

Отсюда следует, что в случае, когда правая часть равенства (10) положительна, то на кривой l_4 характеристическое уравнение имеет действительные кратные корни, а если же правая часть отрицательна, то соответствующие корни являются мнимыми. Для определения точек смены типа корней составляется вспомогательное уравнение вида:

$$c_1 v^6 + c_2 v^4 + c_3 v^2 + c_4 = 0, \quad (11)$$

где

$$c_1 = 27q_1 - 2a_{21}^3; \quad c_2 = 27q_2 - 6a_{21}^2 a_{22}; \quad c_3 = 27q_3 - 6a_{21} a_{22}^2; \quad c_4 = 27q_4 - 2a_{22}^3.$$

Определяемая действительными корнями уравнения (11) кривая $v_q = l_5(\varphi)$ выделяет интервалы изменения угла φ , внутри которых правая часть равенства (10) сохраняет знак. Это означает, что при значениях φ , для которых $v_q > v_D$, характеристическое уравнение имеет действительные кратные корни. При выполнении противоположного неравенства кратные корни уравнения (6) являются мнимыми.

На рис. 1, *a* в полном масштабе и рис. 1, *b* в укрупненном масштабе в окрестности точек специфического поведения для слоя из монокристалла сегнетовой соли с приведенными в работе [10] физико-механическими параметрами которого изображены описанные выше зависимости $l_j(\varphi) : v = v_A(\varphi)$ ($j = \overline{1,5}; A \in \{P, SH, SV, D, q\}$).

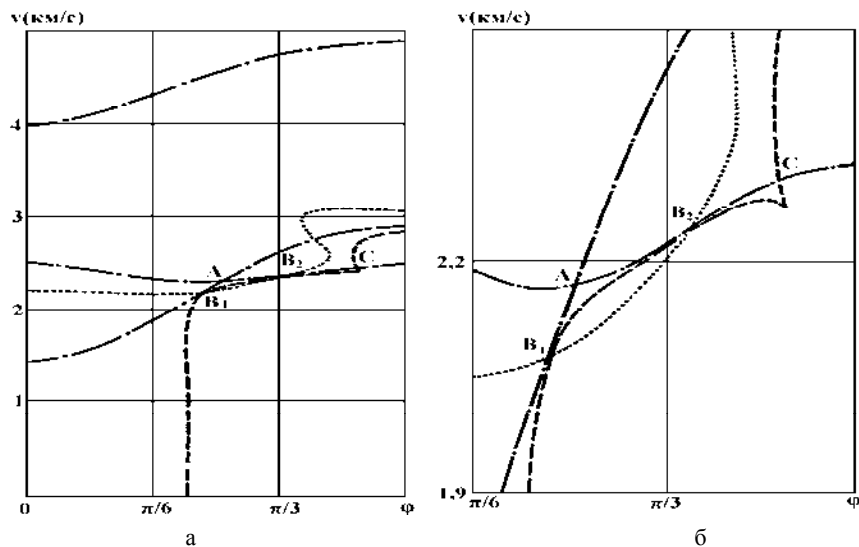


Рис. 1. Области постоянства типов корней характеристического уравнения

Штриховые и пунктирные линии относятся к действительным корням уравнений (9) и (11) соответственно. Распределения фазовых скоростей объемных волн изображены штрих-пунктирными линиями. Буквой А обозначена точка равенства скоростей двух объемных волн (акустическая ось), буквой В – точка пересечения кривых l_4 и l_5 ($v_D = v_q$), в которой характеристическое уравнение (6) имеет четырехкратный нулевой корень.

Следующим важным фактором, определяющим структуру спектра нормальных волн в рассматриваемом слое, является распределение критических частот, получаемых из краевой задачи (3), (4) при $\gamma = 0$ и имеющих значения

$$\begin{aligned} \omega_{n_p}^{(p)} &= \sqrt{\frac{C_{6-p,6-p}}{\rho} \frac{(2n_p + 1)\pi}{4}}, \quad (p = 1, 2; n_p = \overline{1, \infty}), \\ \omega_{n_3}^{(3)} &= \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho} \frac{(2n_3 + 1)\pi}{4}}, \quad (n_3 = \overline{1, \infty}). \end{aligned} \tag{12}$$

Критические частоты не зависят от направления распространения волны. Соотношения между ними во многом определяют распределение дисперсионных кривых для упруго-эквивалентных направлений. Частоты $\omega^{(2)}$ для направления $\varphi = 0$ являются частотами запирания SH -волн, а $\omega^{(1)}, \omega^{(3)}$ – $P-SV$ -волн. Для направления $\varphi = \pi/2$ перестройку спектра предопределяет изменение частот запирания для SH -волн на $\omega^{(1)}$ и для $P-SV$ -волн – на $\omega^{(2)}, \omega^{(3)}$.

Результаты численных исследований. На рис. 2–5 представлены результаты численного расчета дисперсионных кривых нормальных волн в лежащем на жестком основании слое монокристалла сегнетовой соли для направлений $\varphi = 0, \varphi = \pi/8, \varphi = \pi/4$ и $\varphi = \pi/2$ соответственно.

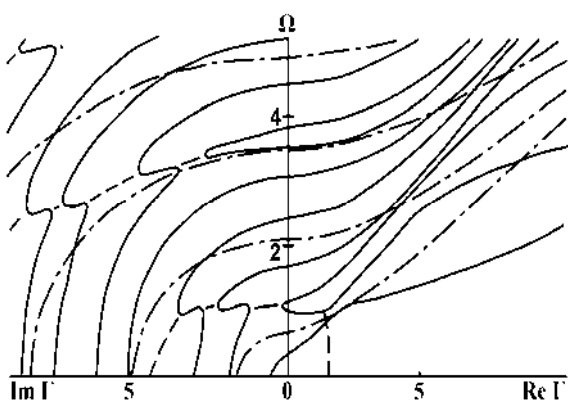


Рис. 2. Спектр нормальных волн в направлении $\varphi = 0$

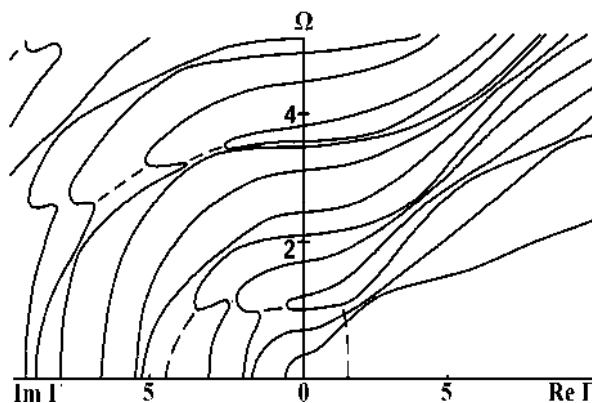


Рис. 3. Спектр нормальных волн в направлении $\varphi = \pi/8$

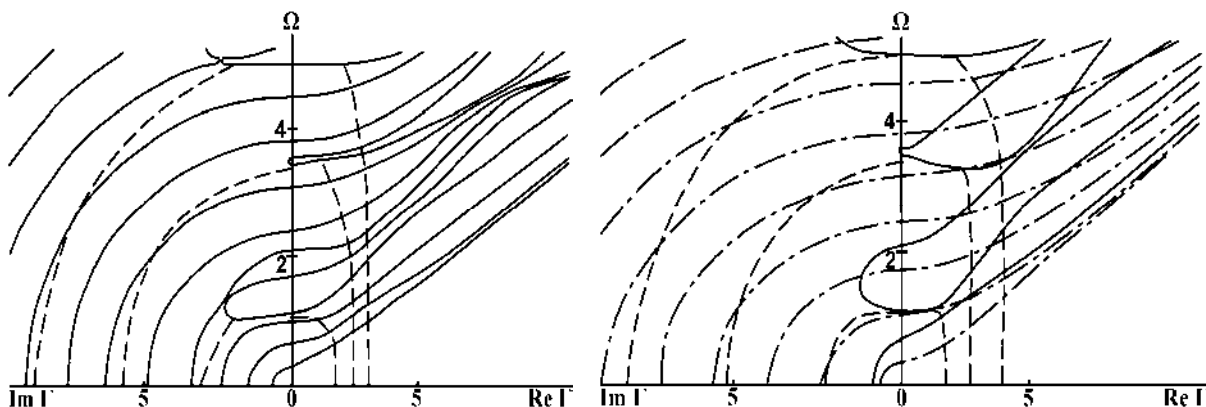


Рис. 4. Спектр нормальных волн в направлении $\varphi = \pi/4$ Рис. 5. Спектр нормальных волн в направлении $\varphi = \pi/2$

Вдоль положительного и отрицательного направлений оси абсцисс на этих рисунках приведены соответственно действительные и мнимые части нормированного значения волнового числа $\Gamma = 2\gamma h / \pi$. Значения приведенной частоты $\Omega = 2\omega h / \pi v_0$, $v_0 = (C_{33} / \rho)^{1/2}$ откладываются по оси ординат. Штриховыми линиями изображены действительные и мнимые составляющие комплексных мод. Сплошные линии относятся к волнам смешанного типа, а штрихпунктирные – к независимым модам SH -волн в упруго-эквивалентных направлениях.

Для описания процесса перестройки спектра при повороте волнового вектора между осями упругой симметрии принимается следующая система обозначения дисперсионных кривых. Номер критической частоты в последовательности $\omega_n = \{\omega_{n_1}^{(1)}, \omega_{n_2}^{(2)}, \omega_{n_3}^{(3)}\}$ принимается в качестве номера начинающейся в ней вещественной моды. Для идентификации дисперсионных кривых в мнимой части спектра используются значения n в граничных точках.

В случае, когда начальная точка мнимой моды лежит на оси 0Ω , возможны три варианта расположения конечной точки – либо эта точка лежит на оси 0Ω , либо на мнимой части оси 0Γ , либо уходит в бесконечность. В соответствии с этим мнимая мода ниже называется петлей (P), кривой (K) и волнообразной кривой (W); номер частоты запертия, соответствующий начальной точке мнимой моды, принимается в качестве номера самой моды. Комплексные моды, которые в общем случае могут быть кусочно-непрерывными, нумеруются в порядке возрастания их мнимых составляющих при $\Omega = 0$.

В представленном на рис. 2 фрагменте мнимая часть спектра $P-SV$ волн содержит две петли $P_{3,4}$ и $P_{10,11}$ и кривые K_1 и K_8 без особых точек. Для остальных мнимых кривых характерно наличие пар локальных экстремумов. При отклонении от оси Ox_1 в спектре происходит радикальная перестройка.

Точки пересечения дисперсионных кривых независимых SH и $P-SV$ волн превращаются в точки сближения и расталкивания вещественных и мнимых мод. В мнимой части спектра этот процесс может сопровождаться появлением дополнительных пар локальных экстремумов, которые соединяются мнимыми составляющими комплексных ветвей. При этом в действительной части спектра образуются дополнительные петлеобразные кривые.

Дальнейшее увеличение угла φ приводит к следующим изменениям. Соседние минимумы и максимумы, принадлежащие одной моде, сближаются и превращаются в точки перегиба. В этот момент составляющие комплексных ветвей соединяются, т.е. участки их разрыва исчезают. С ростом угла φ действительные составляющие отходят от оси ординат (рис. 3). Последующее выравнивание мнимых кривых может приводить к полному исчезновению особых точек (рис. 4).

Выводы. В результате проведенных исследований реализовано построение полного спектра бегущих и краевых стоячих нормальных волн в анизотропном упругом слое орторомбической системы из монокристалла сегнетовой соли, лежащем на жестком основании. В качестве вспомогательного этапа осуществлен детальный анализ характеристического уравнения Кристоффеля для улучшения процесса численного исследования полученного дисперсионного уравнения.

Для других материалов трансформация спектра при повороте волнового вектора носит в деталях индивидуальный характер. Однако при всем имеющемся разнообразии в процессе перестройки спектров нормальных волн можно выделить ряд общих закономерностей:

- в действительной части спектра точки пересечения независимых SH и $P-SV$ мод вблизи осей упругой симметрии превращаются в точки сближения и расталкивания смешанных $P-SH-SV$ мод;
- аналогичная ситуация в мнимой части спектра приводит либо к вертикальному, либо к горизонтальному расслоению дисперсионных кривых смешанных $P-SH-SV$ мод;
- радикальные изменения вида мнимых дисперсионных кривых происходят в ситуации появления у них общих точек при некотором фиксированном значении угла φ и образовании связей соседних локальных экстремумов составляющими комплексных ветвей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ворович И. И. Динамические смешанные задачи теории упругости для неклассических областей / И. И. Ворович, В. А. Бабешко. – М.: Наука, 1979. – 319 с.
2. Гринченко В. Т. Гармонические колебания и волны в упругих телах / В. Т. Гринченко, В. В. Мелешко. – К.: Наук. думка, 1981. – 283 с.
3. Алтухов Е. В. Равновесие и установившиеся колебания изотропных пластин / Алтухов Е. В., Фоменко М. В. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2014. – 436 с.
4. Космодамианский А.С. Динамические задачи теории упругости для анизотропных сред / А. С. Космодамианский, В. И. Сторожев. – К.: Наук. думка, 1985. – 176 с.
5. Кузнецов С. В. Волны Лэмба в анизотропных пластинах (обзор) // Акустический журнал. – 2014. – Т. 60, № 1. – С. 90–100.
6. Космодамианский А. С. Спектр симметричных нормальных волн в ортотропном слое / А. С. Космодамианский, В. И. Сторожев, В. А. Шпак // Теоретическая и прикладная механика. – 1988. – Вып. 19. – С. 116–121.
7. Абрамова О. П. Дисперсия нормальных волн в ортотропном слое с закрепленными границами / О. П. Абрамова, В. И. Сторожев, В. А. Шпак // Акустический журнал. – 1995. – Т. 41, № 1. – С. 5–9.
8. Мартыненко О. Н. Распространение нормальных волн в слое, лежащем на жестком основании / О. Н. Мартыненко, В. В. Мелешко // Прикладная механика. – 1986. – Т. 22, № 7. – С. 23–29.
9. Алтухов Е. В. Колебания трансропных пласти в случае смешанных граничных условий / Е. В. Алтухов, Ю. В. Панченко // Теоретическая и прикладная механика. – 1999. – Вып. 29. – С. 52–62.
10. Шутилов В.А. Основы физики ультразвука / В. А. Шутилов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. – 264 с.
11. Mindlin R. D. Waves and vibrations in isotropic elastic plates // Structural mechanics. – N.Y.: Pergamon press, 1960. – P. 199–232.
12. Ting T. C. T. Anisotropic elasticity: Theory and applications / T. C. T. Ting. – N.Y.: Oxford University Press, 1996. – 592 p.

Поступила в редакцию 26.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Побудовано загальну і спеціальні форми дисперсійного співвідношення для нормальних пружних хвиль з різною орієнтацією напрямку поширення в площині хвилеводу у вигляді анізотропного шару з матеріалу орторомбічної системи на жорсткій основі. На етапі якісного аналізу асимптотичної поведінки біжучих нормальних хвиль у високочастотному короткохвильовому діапазоні і підготовки алгоритму ефективного числового дослідження дисперсійних залежностей реалізовано детальний аналіз розподілу коренів характеристичного рівняння Кристоффеля. Представлені результати числового аналізу закономірностей трансформації дійсних, уявних і комплексних гілок повного дисперсійного спектра при повороті вектора хвильової нормалі між осями пружної симетрії в площині шару.

Ключові слова: анізотропний шар орторомбічної системи на жорсткій основі, нормальні пружні хвилі, довільна варійована орієнтація напрямку поширення, особливості асимптотичної поведінки хвиль у високочастотному короткохвильовому діапазоні, закономірності трансформації гілок повного дисперсійного спектра

SUMMARY

General and special forms of dispersion relation for normal elastic waves with different orientation of the direction of propagation in the plane of the waveguide in the form of an anisotropic layer, which consists of the material of orthorhombic system, which lays on a rigid base, is built. At the stage of qualitative analysis of peculiarities of asymptotic behavior of running waves in the high normal range and developing of algorithm of efficient numerical studies, a detailed analysis of the distribution of the roots of the characteristic Christoffers equation is implemented. Results of numeric analysis of the transformation laws of real, imaginary (not-real) and complex branches of complete dispersion spectrum during the rotation of the wave vector between the axes of elastic symmetry is constructed.

Keywords: anisotropic layer orthorhombic system on a rigid base, normal elastic waves, random variate orientation direction of propagation, especially the asymptotic behavior of the waves in the high short-range patterns of branches complete transformation of the dispersion spectrum.

УДК 002:004.64

В. В. Данилов, В. А. Ченская**СПЕКТРАЛЬНОЕ УПЛОТНЕНИЕ-РАЗУПЛОТНЕНИЕ ПОТОКОВ ДАННЫХ
ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ ЗАЩИТЫ ИНФОРМАЦИИ**

Рассматриваются физические основы создания систем технической защиты информации, в частности, построение физической и математической моделей оптоэлектронных устройств спектрального (частотного) уплотнения-разуплотнения потоков данных для волоконно-оптических информационно-коммуникационных систем и сетей, на основе акустооптического взаимодействия.

Ключевые слова: акустооптическое взаимодействие, акустооптическая ячейка, волоконно-оптическая линия передачи, поляризация, лазерный пучок

Введение. Пропускная способность (ПС) информационно-коммуникационной системы (ИКС) – важнейшая ее характеристика. Наибольшей ПС обладают ИКС на основе волоконно-оптических линии передачи [1]. Вместе с тем, из-за дисперсионных свойств волоконного световода (ВСв) реализовать соответствующие каналы связи в ИКС без уплотнения-разуплотнения весьма проблематично [2]. В настоящей работе предложены: математические описания и модель акустооптического элемента спектрального уплотнения-разуплотнения (У-Р) потоков данных на основе коллинеарного акустооптического взаимодействия, в частности, его физической модели – коллинеарной акустооптической ячейки (КАОЯ); физико-технические аспекты реализации физической модели КАОЯ; технические возможности коллинеарной акустооптической ячейки по спектральному уплотнению-разуплотнению потока данных на макете линии оптической связи; физические возможности КАОЯ по формированию спектральных каналов связи коммутируемых ею; методика и структура аппаратных средств измерения аппаратной функции КАОЯ.

Спектральное уплотнение (частотное уплотнение в оптическом диапазоне) позволяет использовать всю оптическую полосу пропускания ВСв. Существуют ситуации, когда спектральное уплотнение оказывается предпочтительнее по сравнению с другими видами. Например, в сетях связи ИКС, при реализации тракта на волоконных световодах с допустимой скоростью передачи 10 Гбит/с, на одной оптической несущей [3]. Современная электронная коммутационная техника, еще как-то «справляется» с импульсами не короче 1 нс, а имеющиеся электронные терминалы работают на скорости передачи не более 1 Гбит/с. При скорости 10 Гбит/с, требуется дорогостоящая разработка электронных средств уплотнения и разуплотнения, причем проблемы возникнут на стадии подбора соответствующей полупроводниковой элементной базы. Несмотря на широкое распространение ВСв со ступенчатым профилем показателя преломления, параметр широкополосности у них мал. Поэтому при использовании одной оптической несущей никакой из известных радиоэлектронных принципов уплотнения не поможет передать по такому волоконному световоду большой поток информации [3].

В оптической спектроскопии, спектральные линии считаются разрешенными, если удовлетворяется критерий Рэлея. В ИКС этого недостаточно. Во-первых, при разделении линий (рис. 1), необходимо как можно полнее собрать энергию от каждой из них (заштриховано на рис. 1), поскольку для высокопрозрачных современных ВСв каждый децибел потерянной мощности эквивалентен уменьшению длины линии связи [4].

Во-вторых, доля энергии от соседней линии (область двойной штриховки, рис. 1) должна быть очень малой, что определяет низкий уровень перекрестных помех между каналами.

В-третьих, желательным является минимальный частотный интервал между оптическими несущими для более полного использования полосы пропускания ВСв.

В оптической спектроскопии для разделения линий предназначены монохроматоры, как правило, имеющие большие габариты, что обусловлено стремлением к высокому спектральному разрешению. Поскольку, в оптической связи интервалы между несущими составляют не менее 10 нм [4], малогабаритные делители каналов могут быть выполнены по аналогии с применяемыми в спектроскопии. Ближе всего делители каналов стоят к полихроматорам – спектральным приборам для одновременной селекции и регистрации многих линий.

Уровень выходного сигнала фотоприемников пропорционален принимаемой мощности оптической

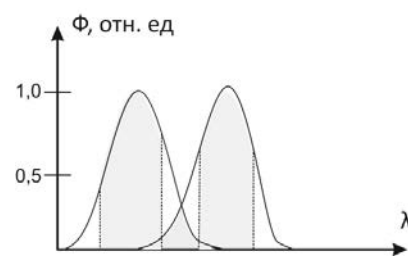


Рис. 1. Спектральное распределение мощности двух оптических несущих

ского сигнала. Поэтому при заданном максимальном уровне перекрестных помех по электрической мощности, порядка 40 дБ, достаточно снизить перекрестные помехи по мощности оптического сигнала в делителе каналов до 20 дБ. И хотя нормативно технической документации регламентирующей эти соотношения нет, они хорошо согласуются с мнением специалистов [4].

Математическое описание акустооптического элемента на основе анизотропной акустооптического взаимодействия [5]. Основываясь на физике акустооптического взаимодействия селективности оптических сигналов, можно утверждать, что световые волны разной поляризации имеют разные фазовые скорости. Поэтому когда при дифракции происходит поворот плоскости поляризации световой волны, характер дифракции существенно меняется. При анизотропной дифракции Брэгга, угол падения света определяется выражением (1),

$$\sin \Theta_i = \frac{\lambda_0}{2n_i \Lambda} \left[1 + \left(\frac{\Lambda}{\lambda_0} \right)^2 (n_i^2 - n_d^2) \right] = \frac{\lambda_0 \Omega}{2n_i V} \left[1 + \frac{V^2}{\Omega^2 \lambda_0^2} (n_i^2 - n_d^2) \right]. \quad (1)$$

Угол отклоненного светового пучка в этом случае, не равен углу Брэгга, и определяется соотношением

$$\sin \Theta_d = \frac{\lambda_0}{2n_d \Lambda} \left[1 - \left(\frac{\Lambda}{\lambda_0} \right)^2 (n_i^2 - n_d^2) \right] = \frac{\lambda_0 \Omega}{2n_d V} \left[1 - \frac{V^2}{\Omega^2 \lambda_0^2} (n_i^2 - n_d^2) \right]. \quad (2)$$

Зависимость углов Θ_d и Θ_i от частоты акустической волны Ω , для случая $n_i > n_d$ представлена на рис. 2, из которого видно, что при анизотропной дифракции существует минимальная частота акустической волны – Ω_x , ниже которой дифракция с поворотом плоскости поляризации становится невозможной. Формально Ω_x определяется (3,4). Согласно графическому виду зависимости (рис. 2), при изменении акустической частоты вблизи Ω_0 , угол Брэгга меняется незначительно, в то же время как угол дифракции Θ_d изменяется в широких пределах

$$\Omega_x = V(|n_i \pm n_d|) / \lambda_0, \quad (3)$$

$$\Omega_x = V(|n_i - n_d|) / \lambda_0 = V|\Delta n| / \lambda_0. \quad (4)$$

Важной особенностью анизотропной дифракции является возможность коллинеарного акустооптического взаимодействия (КАОВ), при котором волновые вектора падающего и дифрагированного световых пучков параллельны и направлены в одну сторону. Такое АОВ возможно, если частота акустической волны определяется (4). Формальное описание процесса КАОВ, рассмотрим на примере акустооптической ячейки с коллинеарным акустооптическим взаимодействием (КАОЯ), структурные элементы которой показаны на рис. 3, где 1 – поляризатор (призма Глана); 2 – светозвукопровод; 3 – пьезопреобразователь продольной акустической волны

Для коллинеарной АОЯ уравнения связанных волн запишем в виде:

$$\frac{dE_x}{dy} = j \frac{n_i n_d^2 p_{\text{эфф}}^2 \omega}{4c} S E_z e^{j\Delta k y}; \quad \frac{dE_z}{dy} = j \frac{n_i n_d^2 p_{\text{эфф}}^2 \omega}{4c} S^* E_x e^{-j\Delta k y}; \quad (5)$$

где $\Delta k = k_i - k_d - K$, $p_{\text{эфф}}$ – эффективная фотоупругая константа, S – упругая деформация, c и ω – скорость и частота света. Решение системы с учетом граничных условий ($E_x = 0$, $E_z(0) = E_z^0$) позволяет найти акустооптическую эффективность дифракции в виде:

$$\frac{I_d}{I_i} = \Gamma^2 L^2 \frac{\sin^2(L^2 \Gamma^2 + \Delta k^2 L^2 / 4)^{1/2}}{L^2 \Gamma^2 + \Delta k^2 L^2 / 4}, \quad (6)$$

$$\Gamma^2 = \frac{(n_i n_d p_{\text{эфф}})^2 \pi^2}{4 \lambda_0^2} |S^2| = \frac{n_i^3 n_d^3 p_{\text{эфф}}^2 \pi^2}{2 \rho V^3 \lambda_0^2} \left(\frac{P_a}{A} \right), \quad (7)$$

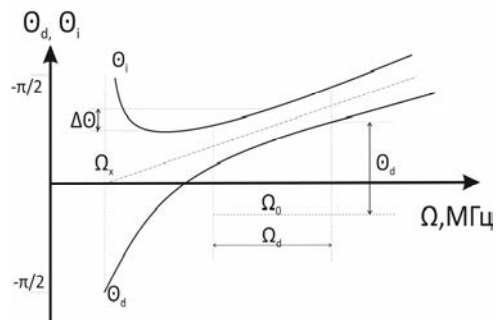


Рис. 2. Угло-частотные характеристики дифракции при анизотропном акустооптическом взаимодействии

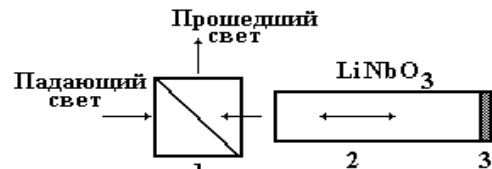


Рис. 3. Структура КАОЯ

ρ – плотность, V – скорость акустической волны и P_a / A – плотность мощности акустической волны в среде АОВ. Из выражения (6) следует, что при фазовом синхронизме волновых векторов, при $\Delta k = 0$, $I_d / I_i = \sin^2 GL$, т.е. для получения 100 % эффективности дифракции необходимо выполнение условия:

$$GL = \pi / 2. \quad (8)$$

Откуда, плотность мощности акустической волны равна:

$$P_a / A = \lambda_0^2 / (2L^2 M_{эфф}), \quad (9)$$

$M_{эфф} = n_i^3 n_d^3 p_{эфф}^2 / (\rho V^3)$ – акустооптическая добротность среды АОВ коллинеарной акустооптической ячейки. Полученное выражение не учитывает изменения плотности мощности при распространении акустической волны по СЗП, связанного с ее расходимостью, вязким поглощением и другими причинами. Как показала экспериментальная проверка (8) и (9), более точно процесс КАОВ описывает выражение

$$\frac{I_d(\omega, \Omega)}{I_i(\omega, \Omega)} = K(\omega) \frac{P_a}{P_m} \frac{\sin^2(\pi/2) \sqrt{P_a/P_m + 4(\Delta\Omega)^2 \tau^2}}{P_a/P_m + 4(\Delta\Omega)^2 \tau^2}, \quad (10)$$

где I_d / I_i – амплитудно-частотная характеристика АОВ при селекции оптических сигналов АОЯ, т.е. I_d / I_i , в общем случае зависит от плотности мощности акустической волны P_a , диапазона частот акустических сигналов $\Delta\Omega$ и амплитудно-частотной характеристики элементов оптической схемотехники, входящих в состав оптического тракта АОЯ – $|K(j\omega)| = K(\omega)$, P_m – плотность мощности акустической волны, при которой в отсутствие расстройки достигается значение $I_d / I_i = 1$.

Важной характеристикой процесса КАОВ является полоса пропускания, которая по уровню 0,5, без учета дисперсии показателя преломления среды акустооптического взаимодействия, определяется:

$$\Delta\lambda = 5\lambda_0^2 / (2\pi\Delta nL) \quad (11)$$

Несложный расчет показывает с то с учетом дисперсии, уравнение (11) можно переписать в виде:

$$\Delta\lambda = 5\lambda_0^2 / [2\pi L(\Delta n + \lambda_0 \frac{\partial \Delta n}{\partial \lambda_0})]. \quad (12)$$

Дисперсия показателя преломления в зависимости от типа среды АОВ может, как увеличивать, так и уменьшать полосу пропускания. Затухание и расходимость акустической волны увеличивает полосу пропускания КАОВ.

Одной из основных характеристик КАОВ, является диапазон перестройки оптических волн, соответствующих диапазону частот акустических волн. Как показали экспериментальные исследования КАОЯ, граница диапазона определяется двумя факторами: областью оптической прозрачности среды АОВ и широкополосностью модуля возбуждения акустической волны. Частота акустической волны может быть найдена из условия синхронизма при коллинеарном АОВ, в виде:

$$\Omega_i = (V / \lambda_i)(n_0 - n_e). \quad (13)$$

Тогда задавшись крайними значениями длины волны света, для конкретной среды АОВ, находится граничные частоты диапазона акустических частот.

Другой важной характеристикой КАОЯ является величина ослабления оптического излучения вдали от центра полосы пропускания. Из (7) следует зависимость акустооптической эффективности от расстройки Δk , которая подчиняется функции типа $(x^{-1} \sin x)^2$, характеризующейся наличием боковых максимумов убывающей амплитуды. Очевидно, что при значительных расстройках, акустооптическая эффективность в боковом максимуме имеет вид:

$$(I_i / I_d)_N = 2 / [\pi^2 (2N + 1)^2]. \quad (14)$$

где N – относительная расстройка, нормированная к полосе пропускания КАОЯ по уровню 0,5. Откуда следует, что требуемое ослабление принципиально возможно за пределами полосы, определяемой (14). Экспериментальные исследования, показали, что реальное ослабление зависит от качества используемого поляризатора.

Следующей важной характеристикой КАОЯ, является её угловая апертура. Полная входная апертура коллинеарной акустооптической ячейки, с погрешностью приемлемой в инженерных расчетах, с учетом преломления света на входной грани среды акустооптического взаимодействия, имеет вид:

$$\Psi = 2n_i(\lambda_0 / L\Delta n)^{1/2}. \quad (15)$$

Число информационных каналов и быстродействие коллинеарной акустооптической ячейки. Идеализированный вид аппаратной функции КАОЯ, представлен на рис. 4. При анализе числа возможных каналов разуплотнения с помощью КАОЯ, важным фактором является вид спектральной кривой источника излучения, т.е. его полуширина и центральная частота излучения.

Быстродействие оптической системы связи ограничено дисперсионными свойствами передающей среды, приводящими к «размытию» формы передаваемого импульса излучения. В одномодовых ВСв, это обусловлено зависимостью групповой скорости от длины волны. В многомодовых ВСв, это обусловлено межмодовой дисперсией, которая возрастает пропорционально спектральной ширине оптического сигнала источника. В первом приближении уширение импульса обусловлено материальной дисперсией ВСв, пропорциональной

$(\lambda/c)[(\partial^2 n)/(\partial \lambda^2)]$. Увеличению быстродействия препятствует и волноводная дисперсия. В одномодовом ВСв, материальная дисперсия является определяющим фактором, превосходящим дисперсию, определяемую размерными эффектами световода. Коэффициент широкополосности (произведение длины линии на ширину полосы) определяет предельное быстродействие данной линии передачи. Это параметр введен для случая передачи на одной оптической несущей и характеризует предельную широкополосность сигнала, модулирующего оптическую несущую, который может быть передан этой линией на расстояние 1 км, без искажений. Очевидно, что этот же параметр, связанный с частотой модуляции, устанавливает связь и предельную скорость передачи информации. Так как частота модуляции не может превышать частоты несущей, значит, этот параметр и определяет наибольшее быстродействие. Таким образом, скорость передачи данных $1/T$, где T – временная полуширина передаваемого импульса, для оптических систем связи ограничена рядом факторов: быстродействием источника оптического сигнала или частотой модуляции, дисперсией среды распространения, быстродействием переключателя каналов, быстродействием фотоприемников.

Расчеты показывают, что если спектральная полоса пропускания километрового отрезка ВСв, составляет 0,5...1,8 мкм, что соответствует предельному быстродействию $2,5 \cdot 10^5$ Гбит/с, то дисперсия среды ограничивает эту величину до 250 Гбит/с. Предельная частота следования импульсов лазерных источников составляет 10^3 ГГц. Достигнутая скорость переключения каналов механическими устройствами составляет 2,5 кГц, акустооптических ячеек в режиме временного разуплотнения – до 1,5 ГГц, электрооптических переключателей – до 300 МГц [4]. Быстродействие серийных фотозлектронных умножителей, составляет ~ 200 ГГц. Приведенные оценки быстродействия элементов систем оптической связи показывают, что самыми инерционными являются переключатели. При использовании КАОЯ, в качестве переключателя, быстродействие его будет определяться временем пробега фронта акустической волны по среде АОВ. Если длина среды акустооптического взаимодействия составляет ~20 см, при скорости акустической волны 5750 м/с, время заполнения среды АОВ акустической волной составит $\tau = L/V = 35$ мс. Таким образом, предельная скорость посылки импульса акустической волны, с другой частотой заполнения не превышает $\tau^{-1} = 27$ кГц. Откуда следует, что предельная скорость произвольно переключения информации из канала в канал с помощью КАОЯ не превышает 27 кбит/с.

Метод расчета числа коммутируемых каналов связи коллинеарной акустооптической ячейкой. Спектральное уплотнение каналов в оптической связи ставит задачу их последующего разуплотнения на стороне потребителя информации. Для оценки числа каналов, разуплотняемых КАОЯ, рассмотрим следующую модель. Пусть в интервале рабочих длин волн от λ_{\min} до λ_{\max} равномерно размещены K каналов, спектральная ширина каждого составляет $\Delta\lambda$. Предположим что спектральная плотность интенсивности каналов постоянна и равна P . Для характеристики используемой КАОЯ примем следующие обозначения: $A(\lambda)$ – аппаратная функция КАОЯ; $\delta\lambda$ – ширина полосы пропускания по уровню 0,5; m – оптический контраст ячейки, в предположении 100 % акустооптической эффективности пропускания. Допустимое значение перекрестных искажений, зададим β_{\max} – максимальное отношение энергии, поступающей потребителю от всех боковых лепестков к энергии, регистрируемой в данном канале.

Рассмотрим случай когда $\Delta\lambda \geq \delta\lambda$. Это условие реализуется на практике, когда в качестве источника когерентного излучения используется полупроводниковый инжекционный лазер, ширина полосы излучения которого составляет несколько нанометров, тогда как ширина полосы пропускания КАОЯ

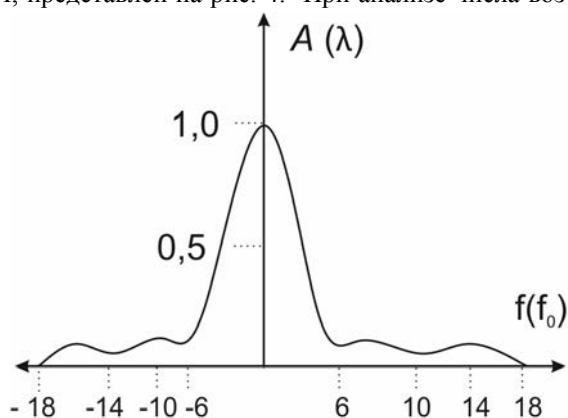


Рис. 4. Идеализированная аппаратная функция КАОЯ

составляет несколько ангстрем [5]. При настройке КАОЯ на один из каналов, интенсивность излучения пропущенного ею составляет

$$I = P\delta\lambda(I_d / I_i). \quad (16)$$

Интенсивность излучения одного из боковых каналов, отстоящего от измеряемого канала, при прохождении через КАОЯ определяется контрастом последней и равна [5]

$$I' = P\Delta\lambda m. \quad (17)$$

Вблизи измеряемого канала, интенсивность излучения боковых каналов, прошедших через КАОЯ, определяется аппаратной функцией $A(\lambda)$. Наибольший вклад боковые каналы вносят при совмещении их с боковыми максимумами аппаратной функции. Для оценки этого вклада необходимо учесть спад максимумов функции $A(\lambda)$, вплоть до значения m , после которого расчет ведется согласно (17). Из вида $A(\lambda)$, следует, что по мере удаления от центра полосы пропускания КАОЯ, боковые максимумы аппаратной функции спадают как $1 / (1,7 N_2)$, где N – расстояние от центра полосы, нормированное к величине $\delta\lambda$. Откуда следует, что вклад боковых каналов, определяемых функцией $A(\lambda)$, необходимо учитывать в пределах спектрального интервала, отстоящего от центра пропускания на $\pm N_{\max} \delta\lambda$, где N_{\max} определяется из соотношения $I_d / (7,5 N_{\max}^2 I_i) = m$, так что вышеупомянутый интервал составляет $2\delta\lambda \sqrt{I_d / I_i} / \sqrt{7,5m}$. Поскольку расстояние между каналами составляет $(\lambda_{\max} - \lambda_{\min}) / K$, то число каналов внутри рассматриваемого интервала равно

$$\frac{2\delta\lambda \sqrt{I_d / I_i} K}{\sqrt{7,5m} (\lambda_{\max} - \lambda_{\min})} = 2M.$$

Очевидно, что вклад каждого из этих каналов в величину перекрестных искажений не превышает величины:

$$I'' = P\Delta\lambda \frac{K^2 (\delta\lambda)^2 (I_d / I_i)}{7,5i^2 (\lambda_{\max} - \lambda_{\min})^2}, \quad (18)$$

где i – порядковый номер бокового канала при начале отсчета после измеряемого канала.

Суммируя интенсивность излучения, соответствующую всем боковым каналам, получим полную величину интенсивности перекрестных помех:

$$I_n = 2 \sum_{i=1}^{i=M} I'' + (K - 2M - 1) I' = 2 \sum_{i=1}^{i=M} P\Delta\lambda \frac{K^2 (\delta\lambda)^2 (I_d / I_i)}{7,5i^2 (\lambda_{\max} - \lambda_{\min})^2} + (K - 2M - 1) P\Delta\lambda m. \quad (19)$$

Учитывая допустимое значение перекрестных искажений

$$(I_n / I) \leq \beta_{\max}, \quad (20)$$

выражение (19) перепишем в виде:

$$2 \sum_{i=1}^{i=M} \frac{K^2 \delta\lambda \Delta\lambda}{7,5i^2 (\lambda_{\max} - \lambda_{\min})^2} + (K - 2M - 1) \frac{\Delta\lambda m}{\delta\lambda (I_d / I_i)} \leq \beta_{\max}. \quad (21)$$

Сделаем допущение вида $M \ll K$ и $\sum_{i=1}^{i=M} i^2 = 1,5$, из уравнения (21) следует:

$$\frac{\delta\lambda (I_d / I_i)}{2,5 (\lambda_{\max} - \lambda_{\min})^2} K^2 + \frac{m}{\lambda} K - \frac{(I_d / I_i) \beta_{\max}}{\Delta\lambda} = 0. \quad (22)$$

Решение (22) дает допустимое значение числа каналов, разуплотняемых КАОЯ, при условии принятых ограничений. Например, при $\beta_{\max} = 4 \cdot 10^{-2}$ (14 дБ); $\lambda_{\max} - \lambda_{\min} = 4000 \text{ \AA}$; $\Delta\lambda = 20 \text{ \AA}$; $\delta\lambda = 2 \text{ \AA}$; $m = 1,5$ $\times 10^{-5}$; $I_d / I_i = 0,6$ следует что число каналов уплотняемых (разуплотняемых) КАОЯ равно $K = 110$.

Экспериментальное исследование элемента спектрального разуплотнения в макете линии оптической связи структуры оптического вычислительного средства. Структура установки моделирующей оптическую линию связи показана на рис. 5, где 1 – лазер ЛГ-70; 2 – лазер ЛГ-44; 3 – механический модулятор-обтюратор; 4,5 – металлические зеркала; 6 – диэлектрическое полупрозрачное зеркало; 7, 13, 14 – поляризаторы пленочные; 8, 9 – КАОЯ; 10, 11 – устройства управления АОЯ; 12 – поляриод типа призмы Глана; 15, 16 – собирающие линзы; 17, 18 – фотодиоды ФД-9Э111, 19 – осциллограф С1-68; 20 –

осциллограф С1-72 и 21 дБ соответственно. Очевидно, что увеличение акустооптической эффективности позволит еще более подавить перекрестные помехи.

Тракт источника оптических сигналов сформирован с помощью двух лазеров, с длинами волн 0,63 и 0,44 мкм, пучки которых объединены с помощью зеркал. Механический обтюратор предназначен для прерывания красного луча с частотой 1 кГц, синего – с частотой 0,5 кГц. С помощью акустооптических фильтров произвольно выделялся любой из каналов. Для оценки уровня перекрестных помех, измерялся контраст обоих АОФ, он составлял $4,5 \cdot 10^{-4}$ и $3 \cdot 10^{-4}$. При этом получены следующие значения максимального и минимального сигналов, измеренные в первой КАОЯ фильтре для красного и синего лучей соответственно при установке поляризаторов параллельно и перпендикулярно друг другу 37,8 мВ и 17 мкВ, 50 мВ и 15 мкВ. Выделение первым АОФ красного либо синего лучей осуществлялось подачей на него управляющего радиосигнала частотой 82 либо 122 МГц. Значения зарегистрированных сигналов на частотах модуляции 0,5 и 1 кГц составили соответственно 3 и 2 мВ, что соответствует акустооптической эффективности 8 % и 4 %. Уровни перекрестных помех составляли $5 \cdot 10^{-3}$ и $8,5 \cdot 10^{-3}$ для красного и синего лучей, или 23 дБ.

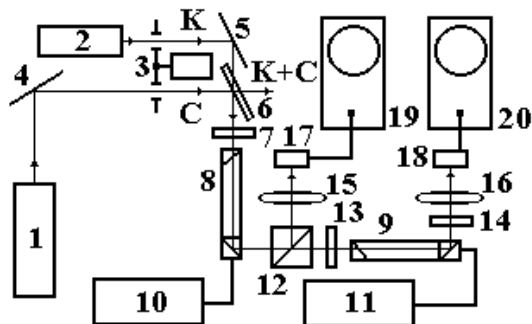


Рис. 5. Блок-схема макета оптической линии связи

Методика и структура средств измерения аппаратной функции элемента спектрального разуплотнения. Предел спектрального уплотнения каналов, как было показано выше, определяется максимальным уровнем перекрестных помех. Применение КАОЯ в качестве разуплотнителя накладывает специфические требования на спектральное уплотнение, поскольку перекрестные помехи оказываются связанными, во-первых контрастом КАОЯ (оптический контраст характеризует отношение сигналов на выходе элемента с полезной и паразитной поляризацией), во-вторых, наличием боковых лепестков аппаратной функции АОЯ. Анализ работы спектрального разуплотнителя на основе КАОЯ показал, что количество разуплотняемых каналов определяется, с одной стороны диапазоном рабочих длин волн ($\lambda_{\max} - \lambda_{\min}$), спектральной шириной разуплотняемых каналов $\Delta\lambda$ и допустимым уровнем перекрестных помех β_{\max} , а с другой стороны, такими параметрами КАОЯ как акустооптическая эффективность I_d / I_i , оптический контраст m , ширина полосы пропускания $\delta\lambda$.

Оценка соответствия реальной аппаратной функции КАОЯ (рис. 6) ее теоретическому представлению (рис. 3) производилась на установке, структура которой показана на (рис. 7); где 1 – газовый лазер;

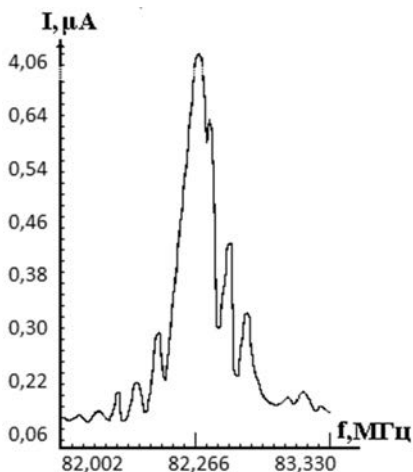


Рис. 6. Реальная аппаратная функция КАОЯ

2 – полупрозрачное зеркало; 3, 5 – поляризатор и анализатор; 6, 8 – фотоприемники; 7 – универсальный вольтметр; 10 – широкополосный усилитель мощности управляющего радиосигнала; 11 – генератор Г4-107; 12 – импульсный генератор Г5-54. На КАОЯ подавался сигнал от генератора 11, через усилитель мощности 10. Уровень

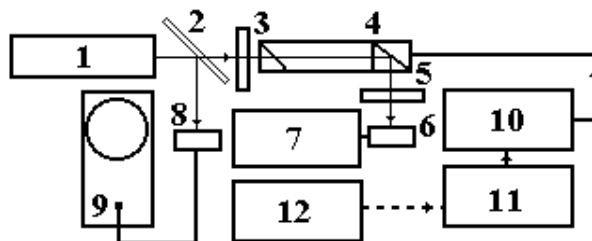


Рис. 7. Структура установки для метрологического контроля аппаратной функции АОФ

пропускания коллинеарной акустооптической ячейки, соответствующий разным частотам управляющего радиосигнала, регистрировался одновременно с регистрацией уровня входного излучения лазера (элементы 8, 9), что учитывалось при последующем построении $A(\lambda)$. Как видно из графика (рис. 7), величина боковых максимумов уменьшается по мере удаления от центра полосы пропускания однако степень спада величины боковых максимумов не соответствует зависимости $1/7,5 N_2$, а существенно слабее. Отсюда следует, что при инженерных расчетах полного числа разуплотняемых каналов или уровня перекрестных помех необходимо исходить из учета реальной аппаратной функции КАОЯ.

Выводы. По исследованиям элемента спектрального разуплотнения, установлено:

- математическое описание и модель элемента спектрального разуплотнения оптического потока данных, на основе коллинеарной акустооптической ячейки (6,7);
- расчетные соотношения, позволяющие определить полосу оптических частот и оптическое разрешение коллинеарной акустооптической ячейки (КАОЯ) – $\Delta\lambda$ (11,12), частоты синхронизма – $\Delta\Omega_i$ на которых возможно коллинеарное акустооптическое взаимодействие (13) а также входную угловую апертуру КАОЯ – Ψ (15);
- величина боковых максимумов аппаратной функции КАОЯ уменьшается по мере удаления от центра полосы пропускания, однако, степень спада величины боковых максимумов не соответствует зависимости вида $1/(7.5 N_2)$, наблюдающейся у теоретической кривой, а существенно слабее.

По исследованиям элемента спектрального разуплотнения, предложено:

- структура аппаратных средств моделирующих оптическую линию связи ОВС с спектральным уплотнением каналов, на макете которой проведены исследования возможностей КАОЯ по спектральному разуплотнению каналов связи;
- метод расчета числа коммутируемых коллинеарной акустооптической ячейкой оптических каналов при спектральном их уплотнении, и также определена предельная скорость произвольного переключения каналов КАОЯ, при спектральном разуплотнении (27 кбит/с);
- метод и структура аппаратных средств для измерения аппаратной функции (АФ) коллинеарной акустооптической ячейки, а также определен ее реальный вид для КАОЯ созданной автором;
- в связи с тем, что величина боковых максимумов КАОЯ уменьшается по мере удаления от центра полосы пропускания, не в соответствии теоретической кривой, а существенно слабее, при проектировании полного числа разуплотняемых каналов или уровня перекрестных помех элемента, необходимо исходить из учета реальной аппаратной функции КАОЯ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов В. В. Оптоэлектронные вычислительные сети / В. В. Данилов, М. В. Плыс, А. Н. Крищенко // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2007. – Вып. 2. – С. 176–197.
2. Данилов В. В. Соотношение сигнал-помеха в каналах ВОЛС на основе акустооптической ячейки для оптоэлектронных вычислительных средств / В. В. Данилов, Л. М. Роганов // Радиотехника. – Запорожье, 1995. – № 31. – С. 285–294.
3. Whitman M. Principles of Information Security / M. Whitman, H. Mattord. – Boston: 20 Channel Center, 2013. – 601 p.
4. Pfleeger C. P. Security in Computing / C. P. Pfleeger. – Colorado: HMG Press, 2012. – 812 p.
5. Данилов В. В. Физические основы построения акустооптических устройств селекции оптических сигналов / В. В. Данилов // Радиотехника. – Запорожье, 2001. – № 117. – С. 65–70.

Поступила в редакцию 22.04.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Розглядаються фізичні основи створення систем технічного захисту інформації, зокрема, побудова фізичної та математичної моделей оптоелектронних пристроїв спектрального (частотного) ущільнення-разуплотнення потоків даних для волоконно-оптичних інформаційно-комунікаційних систем і мереж, на основі акустооптичного взаємодії.

Ключові слова: акустооптичне взаємодія, акустооптичний осередок, волоконно-оптична лінія передачі, поляризація, лазерний пучок.

SUMMARY

The article offered the description of the physical basis for the creation of technical protection of information. Particularly, the construction of the physical and mathematical models of optoelectronic devices spectral compaction-decompression of data streams for fiber optic ICT systems and networks based on acoustooptic interaction.

Keywords: acousto-optic interaction, acousto-optic cell, fiber-optic transmission, polarization, the laser beam.

УДК 510.2:519.7

С. В. Сторожев

АЛГОРИТМ ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ АППРОКСИМАЦИИ НОРМАЛЬНОГО ЧАСТОТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕЧЕТКИМ ИНТЕРВАЛОМ

Рассматривается численно-аналитический алгоритм решения задачи определения реперных точек нормированного симметричного нечеткого интервала, аппроксимирующего нормальное частотное распределение с произвольными параметрами математического ожидания и дисперсии. Используемыми условиями для двухпараметрической аппроксимации являются равенство площадей над осью абсцисс, ограничиваемых функцией плотности нормального распределения и функцией принадлежности для интервала, а также минимизация интеграла квадратичных отклонений значений указанных функций на всей числовой прямой. Задача сведена к решению трансцендентного уравнения относительно модального параметра интервала. Представлены примеры численной реализации алгоритма.

Ключевые слова: нормальные частотные распределения, приближение функции плотности нечетким интервалом, алгоритм двухпараметрической аппроксимации, трансцендентные уравнения относительно модальных параметров.

Введение и постановка задачи. Частотный способ относится к числу наиболее востребованных при построении функций принадлежности $\mu_A(x)$ для нечетких множеств, описывающих частные критерии в моделях технологических и социально-экономических процессов [1–4]. При его применении значения $\mu_A(x)$ характеризуются соотношениями, в которых аргументами являются общее количество привлеченных экспертов и количество экспертов, давших положительное заключение о принадлежности элемента некоторого универсального множества к рассматриваемому нечеткому множеству. Алгоритмы формализации нечетких экзогенных данных, представленных в форме статистических частотных распределений, заключаются в преобразовании их в нечеткие множества различного типа, в том числе трапецидальные нечеткие множества – нечеткие интервалы [5–7]. Совершенствование подобных алгоритмов сохраняет актуальность в качестве одного из направлений развития теории моделирования многокритериальных процессов в условиях неопределенности [7].

В данном контексте, цель представляемого в данной работе исследования заключается в построении численно-аналитического алгоритма решения задачи определения реперных точек симметричного нечеткого интервала, аппроксимирующего нормальное частотное распределение с произвольными параметрами математического ожидания и дисперсии.

Полагается, что нормальное частотное распределение для переменной x с произвольными параметрами математического ожидания m , дисперсии σ и функцией плотности

$$f(x) = \exp\left(-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

подлежит трансформации в характеризуемое реперными точками (a, b, c, d) симметричное нечеткое множество трапецидальной формы с функцией принадлежности

$$\mu_A(x) = \begin{cases} 0, & x \in (-\infty, a); \\ (x-a)/(b-a), & x \in (a, b); \\ 1, & x \in (b, c); \\ (d-x)/(d-c), & x \in (c, d); \\ 0, & x \in (d, -\infty), \end{cases} \quad (2)$$

где $m = (a+d)/2 = (b+c)/2$, $b-a = d-c$. С учетом свойства симметрии функции плотности $f(x)$ и функции принадлежности $\mu_A(x)$ относительно точки $x = m$ задача аппроксимации может быть решена для области $x \in [m, \infty)$.

В качестве наилучшего приближения нормального распределения с плотностью (1) нормальным нечетким интервалом с функций принадлежности (2) будем рассматривать интервал, удовлетворяющий двум условиям для определения параметров c и d . Первым является условие равенство площадей над осью абсцисс, ограничиваемых функцией плотности нормального распределения и функцией принадлежности для интервала в области $x \in [m, \infty)$:

$$\int_m^{\infty} f(x) dx = \int_m^{\infty} \mu_A(x) dx. \quad (3)$$

Второе условие заключается в минимизации интеграла квадратичных отклонений значений указанных функций в области $x \in [m, \infty)$:

$$\int_m^c (1 - f(x))^2 dx + \int_c^d (f(x) - (d-x)/(d-c))^2 dx + \int_d^{\infty} f^2(x) dx \rightarrow \min. \quad (4)$$

Определению из задачи (3), (4) подлежат значения реперных точек c и d искомого нечеткого интервала.

Построение и примеры реализации алгоритма. При анализе двухпараметрической задачи приближения (3), (4) используются представления для интеграла Эйлера–Пуассона

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} dt = 2 \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt = \sqrt{\pi} \quad (5)$$

и специальной функции

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad (6)$$

которая имеет альтернативные представления в виде рядов

$$\operatorname{erf}(x) \approx \frac{2x}{\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{x^2}{1!3} + \frac{x^4}{2!5} - \frac{x^6}{3!7} + \dots + (-1)^n \frac{x^{2n}}{n!(2n+1)} + \dots \right], \quad (7)$$

$$\operatorname{erf}(x) \approx 1 - \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{1}{2x^2} + \frac{1 \cdot 3}{2^2 x^4} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2^3 x^6} + \dots \right], \quad (8)$$

$$\operatorname{erf}(x) \approx 1 - \frac{e^{-x^2}}{x\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{2!}{1!(2x)^2} + \frac{4!}{2!(2x)^4} - \frac{6!}{3!(2x)^6} + \dots \right]. \quad (9)$$

Для производной функции $\operatorname{erf}(x)$ приближенное представление разложением в ряд имеет вид

$$\operatorname{erf}'(x) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{x^2}{1!} + \frac{x^4}{2!} - \frac{x^6}{3!} + \dots + (-1)^n \frac{x^{2n}}{n!} + \dots \right]. \quad (10)$$

При использовании представлений (2), (5) соотношение (3) принимает вид

$$\sigma\sqrt{\pi/2} = (c+d)/2 - m, \quad (11)$$

откуда следует соотношение связи $d = 2(m + \sigma\sqrt{\pi/2}) - c$. Соответственно минимизируемое соотношение (4) принимает вид

$$J(c) = c - m + (\sigma\pi)/2 - 2J_1(m, c) + 2(d-c)^{-1} J_2(c, d) + 2d(c-d)^{-1} J_1(c, d) + J_3(c, d, (d-c)^{-1}, d(c-d)^{-1}). \quad (12)$$

В выражении (12) использованы обозначения

$$J_1(\alpha, \beta) = \int_{\alpha}^{\beta} f(x) dx = \frac{\sigma\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{\beta-m}{\sqrt{2}\sigma}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\alpha-m}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right],$$

$$J_2(\alpha, \beta) = \int_{\alpha}^{\beta} x f(x) dx = \frac{m\sigma\sqrt{\pi}}{\sqrt{2}} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{\beta-m}{\sqrt{2}\sigma}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\alpha-m}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right] + \sigma^2 \left[\exp\left(-\frac{\alpha-m^2}{2\sigma^2}\right) - \exp\left(-\frac{\beta-m^2}{2\sigma^2}\right) \right],$$

$$J_3(\alpha, \beta, p, q) = \int_{\alpha}^{\beta} (px+q)^2 dx = p^2(\beta^3 - \alpha^3)/3 + 2pq(\beta^2 - \alpha^2) + q^2(\beta - \alpha).$$

Формулируемое с учетом представлений (12) условие поиска экстремумов $dJ(c)/dc = 0$ пред-

ставляет собой искомое трансцендентное уравнение относительно значения c . Левая часть этого уравнения получена в замкнутой весьма громоздкой аналитической форме. С учетом типа искомых корней анализируемого уравнения и наличия соотношений (7)–(10) для расчета входящих в него специальных функций поиск значений $c(\sigma)$ может быть эффективно реализован методом бисекции. В частности, полученные этим методом на основе описанного алгоритма значения $c(\sigma)$, $d(\sigma)$ для случая $m = 1,0$ составляют:

$$\begin{aligned} c(1) &= 1,224, \quad d(1) = 3,283; \quad c(2) = 1,471, \quad d(2) = 5,542; \\ c(3) &= 1,705, \quad d(3) = 7,815; \quad c(4) = 1,946, \quad d(4) = 10,081. \end{aligned}$$

Выводы. Результатом представленных в работе исследований является построение численно-аналитического алгоритма решения задачи определения реперных точек нормированного симметричного нечеткого интервала, аппроксимирующего нормальное частотное распределение с произвольными параметрами математического ожидания и дисперсии. Критериями двухпараметрической аппроксимации являются равенство площадей над осью абсцисс, ограничиваемых функцией плотности нормального распределения и функцией принадлежности для интервала, а также условие минимизации интеграла квадратичных отклонений значений указанных функций на всей числовой прямой. Задача сведена к решению полученного в аналитической форме трансцендентного уравнения относительно модального параметра интервала. Представлены отдельные результаты расчетов, проведенных с использованием построенного алгоритма. Описываемый алгоритм может найти широкое применение при исследованиях моделей технологических, финансово-инвестиционных и социально-экономических процессов на этапах формализации нечеткими интервалами представленных статистическими частотными распределениями экзогенных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов Б. М. Системы поддержки принятия решений: проектирование, применение, оценка эффективности / Б. М. Герасимов, М. М. Дивизинюк, И. Ю. Субач. – Севастополь: СНИЯЭиП, 2004. – 318 с.
2. Дымова Л. Г. Применение методов теории нечетких множеств для оценки эффективности инвестиций / Л. Г. Дымова, Д. Севастьянов // Финансы, учет, аудит. – 1997. – № 3. – С. 34–38.
3. Дымова Л. Г. Многокритериальная оценка уровня социально-экономического развития регионов / Л. Г. Дымова, П. В. Севастьянов, Л. И. Шейграцева // Белорусский экономический журнал. – 1999. – № 2. – С. 112–118.
4. Матвійчук А. В. Аналіз та прогнозування розвитку фінансово-економічних систем із використанням теорії нечіткої логіки / А. В. Матвійчук. – К.: Центр навчальної літератури, 2005. – 205 с.
5. Рыжов А. П. Модели поиска решений в нечеткой среде / А. П. Рыжов. – М.: Издательство Центра прикладных исследований при механико-математическом факультете МГУ, 2004. – 96 с.
6. Борисов В. В. Нечеткие модели и сети / В. В. Борисов, В. В. Круглов, А. С. Федюлов. – М.: Горячая линия–Телеком, 2007. – 284 с.
7. Дилигенский Н. В. Нечеткое моделирование и многокритериальная оптимизация производственных систем в условиях неопределенности: технология, экономика, экология / Н. В. Дилигенский, Л. Г. Дымова, П. В. Севастьянов. – М.: Издательство Машиностроение-1, 2004. – 397 с.

Поступила в редакцию 28.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Побудовано аналітико-числовий алгоритм визначення реперних точок нормованого симетричного нечіткого інтервалу, який апроксимує функцію щільності нормального частотного розподілу з довільними параметрами математичного очікування і дисперсії. Використовуваними умовами для двопараметричної апроксимації є рівність площ над віссю абсцис, що обмежуються функцією щільності нормального розподілу і функцією приналежності для нечіткого інтервалу, а також мінімізація інтегралу квадратичних відхилень значень зазначених функцій на усій числовій прямій. Задача зведена до розв'язання трансцендентного рівняння відносно модального параметра інтервалу. Представлено дані числової реалізації алгоритму. Алгоритм може знайти широке застосування при дослідженнях моделей технологічних, фінансово-інвестиційних та соціально-економічних процесів на етапах формалізації нечіткими інтервалами екзогенних даних, представлених статистичними частотними розподілами

Ключові слова: нормальні частотні розподіли, наближення функції щільності нечітким інтервалом, алгоритм двопараметричної апроксимації, трансцендентні рівняння відносно модальних параметрів.

SUMMARY

Is constructed numeric-analytical algorithm for determining modal points of normalized symmetric fuzzy interval which make approximation for the function of density a normal random distribution. The problem is reduced to the solution of the transcendental equation for modal parameter of interval. Are presented of the numerical results of application of the algorithm. The algorithm can be widely used in studies of models of technological, financial, investment and socio-economic processes in the stages of formalization of fuzzy intervals exogenous data presented in form of statistical distributions.

Keywords: normal random distribution, density function approximation in form of fuzzy interval, algorithm of two-parametric approximation, transcendental equation for modal parameters.

УДК 539.213; 530.1

В. С. Абрамов*Донецький фізико-технічний інститут ім. А. А. Галкіна НАН України, г. Донецьк***ПЕРЕСТРОЙКА СТОХАСТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛЯ ДЕФОРМАЦИИ
В МОДЕЛЬНОЙ МНОГОСЛОЙНОЙ НАНОСИСТЕМЕ**

Теоретически и методом численного моделирования показано, что стохастическое состояние поля деформации реализуется внутри многослойной наносистемы. Для нижнего и верхнего слоев модельной наносистемы характерно наличие осцилляций с переменными амплитудами у функции смещения узлов решетки. Показано, что усредненные функции смещений для основных (с положительным фрактальным индексом) и инверсных (с отрицательным фрактальным индексом) состояний являются комплексными. Характер их поведения изменяется с регулярного на стохастический при изменении управляющих параметров. При этом наличие особенностей типа максимумов и минимумов на указанных зависимостях позволяет оценить: характерные корреляционные длины; глубину ям, высоту барьеров и их положение. Показана возможность перестройки структуры ям и барьеров, появления гистерезисных явлений при изменении управляющих параметров.

Ключевые слова: стохастическое состояние поля деформации, усредненные функции, основные и инверсные структурные состояния, вариации параметров, модельная многослойная наносистема.

Введение. В современных квантовых информационных технологиях, в квантовой электронике, оптике, спинтронике, атомтронике [1] широко используются многослойные наносистемы. Для создания различных технических схем, устройств в атомтронике применяют атомы (вместо электронов в электронике). При этом используют совокупность ультрохолодных атомов, сверхжидкости, где элементарными возбуждениями могут быть вихри, антивихри, пары вихрь-антивихрь [1]. При исследовании динамики и различных гистерезисных явлений в таких системах диссипация энергии выполняет важную роль. В качестве активных объектов также могут выступать агрегаты [2], фрактальные осцилляторы [3], ловушки [4], дислокации [5]. Так в работе [6] были использованы ловушки для высокоточного измерения атомной массы электрона в синглетном ионе $^{12}\text{C}^{5+}$. Это позволило уточнить численные значения массы электрона, а также отношения массы протона к массе электрона, что является важным для проверки других физических фундаментальных постоянных. Отдельные электроны, атомы, диполи, квадруполь, спины, помещенные во фрактальную ловушку, проявляют квантовые и статистические свойства [7]. Изучение влияния различных стохастических полей на физические свойства отдельных объектов в ловушке представляет собой одну из фундаментальных проблем таких квантовых систем. В ряде работ теоретически исследована динамика электрического дипольного момента [8], молекул с индуцированным дипольным моментом [9] в стохастическом электрическом поле; эффект спиновой декогеренции, обусловленный флуктуирующими полями [10].

Ранее для квазидвумерной фрактальной структуры (модельная наносистема с фрактальной дислокацией) были исследованы: поведение стохастического поля деформации при наличии бифуркаций [11]; инверсные (с отрицательным фрактальным индексом) структурные состояния [12]; поведение типа мягкой моды [13]. Установлены особенности поведения различных ветвей усредненных функций смещения. Показано, что основные структурные состояния (с положительным фрактальным индексом) описываются комплексными функциями, а для инверсных состояний существует интервал изменения фрактального индекса, где эффективное затухание отсутствует (функции являются действительными).

При исследовании объемных фрактальных структур в многослойной наносистеме в работе [14] функции смещения узлов решетки были действительными. Однако вариация управляющих параметров может привести к появлению комплексных функций.

Целью данной работы является исследование стохастического состояния поля деформации в модельной многослойной наносистеме с учетом вариации управляющих параметров.

Описание стохастического состояния поля деформации. Рассматривается модельная наносистема в виде объемной дискретной решетки $N_1 \times N_2 \times N_3$, узлы которой задаются целыми числами n, m, j ($n = \overline{1, N_1}$; $m = \overline{1, N_2}$; $j = \overline{1, N_3}$). Безразмерное переменное смещение u узла решетки запишем в виде

$$u = (1 - \alpha)(1 - 2\text{sn}^2(u - u_0, k)) / Q, \quad Q = p'_0 + p'_3 j - b_3(j - j_0)^2 / j_c^2, \quad (1)$$

где α – фрактальная размерность поля деформации u вдоль оси Oz ($\alpha \in [0,1]$); u_0 – постоянное смещение; k – модуль функции эллиптического синуса; $p'_0, p'_3, b_3, j_0, j_c$ – некоторые параметры.

Внутри объемной наносистемы у функции смещения u появляется явная зависимость от координаты z и от фрактального индекса α [11]. Это связано с учетом эффектов сдвига и бифуркации решения нелинейного уравнения для функции смещения. Поэтому такой выбор функции Q в виде модельного соотношения из (1) связан с необходимостью учета этой зависимости от $z(j)$ вдоль оси Oj .

При постоянных параметрах $p'_3 = 0, b_3 = 0, k = 0.5, Q = p'_0$ нелинейное уравнение из (1) относительно функции смещения u использовалось ранее в [14] для описания стохастического состояния поля деформации в модельной наносистеме. Для многослойной наносистемы при $p'_3 \neq 0, b_3 \neq 0$ параметр Q зависит от номера слоя j . Поэтому смещение u , получаемое как решение нелинейного уравнения (1) также начинает зависеть от j . В общем случае от j, α также начинают зависеть смещение u_0 и модуль k . Учет этих изменений моделируем выражениями

$$u_0 = F(\varphi_0; k_u); \quad \varphi_0 = \pi n_{\varphi 0} (1 - 2f_s) / 4; \quad f_s = s / d; \quad f'_s = (d - s) / d; \\ k_u^2 = (1 - \alpha) / Q; \quad k_u^2 + (k'_u)^2 = 1; \quad f'_s + f_s = 1. \quad (2)$$

Здесь F – неполный эллиптический интеграл первого рода; k_u – модуль эллиптических функций синуса; s, d – параметры, связанные с характерными размерами объектов в модельной наносистеме; $n_{\varphi 0} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ – целые числа, которые определяют набор различных состояний поля деформации. Положительным значениям $n_{\varphi 0}$ соответствуют состояния с левой поляризацией (вращение по часовой стрелке), отрицательным – состояния с правой поляризацией (вращение против часовой стрелки). При этом перестройку состояний поля деформации дополнительно можно выполнять за счет параметра f'_s , что приводит к изменению угла φ_0 и смещения u_0 из (2).

В данной работе в качестве характерного размера $d = d_k = 111.89 \text{ \AA}$ (где \AA – ангстрем) выберем средний размер агрегата [2] в отдельном слое. При этом характерная длина $s = s_k$ связана с корреляционной длиной ξ_k соотношением $s_k = 2\xi_k$.

С учетом выражений (2) вместо уравнения (1) запишем восемь модельных уравнений относительно смещений u_i ($i = 1, \dots, 8$) в виде

$$u = u_1 = k_u^2 (1 - 2\text{sn}^2(u_1 - u_0, k_u)); \quad u = u_2 = k_u^2 (1 - 2\text{sn}^2(u_2 - u_0, k'_u)); \quad (3)$$

$$u = u_3 = (k'_u)^2 (1 - 2\text{sn}^2(u_3 - u_0, k'_u)); \quad u = u_4 = (k'_u)^2 (1 - 2\text{sn}^2(u_4 - u_0, k_u)); \quad (4)$$

$$u = u_5 = k_u^2 (1 - 2\text{sn}^2(u_5 - u_0, -k_u)); \quad u = u_6 = k_u^2 (1 - 2\text{sn}^2(u_6 - u_0, -k'_u)); \quad (5)$$

$$u = u_7 = (k'_u)^2 (1 - 2\text{sn}^2(u_7 - u_0, -k'_u)); \quad u = u_8 = (k'_u)^2 (1 - 2\text{sn}^2(u_8 - u_0, -k_u)). \quad (6)$$

Появление восьми уравнений для смещения u связано с учетом различных ветвей для модулей $\pm k_u, \pm k'_u$ из неявно заданного уравнения $k_u^2 + (k'_u)^2 = 1$.

В дальнейшем ограничимся рассмотрением только двух модельных уравнений относительно смещений u_1, u_2 из (3). Положение особых точек (аттракторов) определим из условия $Q = 0$. Тогда уравнение (в неявном виде) для критических плоскостей $j = j_k$ имеет вид

$$p'_0 + p'_3 j_k - b_3 (j_k - j_0)^2 / j_c^2 = 0. \quad (7)$$

Из (7) следует существование двух критических плоскостей, положение которых определяется выбором параметров $p'_0, p'_3, b_3, j_0, j_c$.

Далее исследуем поведение поля деформации для варианта с параметром $b_3 = 0$. Тогда из (7) следует уравнение только для одной критической плоскости j_k

$$p'_0 + p'_3 j_k = 0. \quad (8)$$

При этом переменные параметры k_u, k'_u записываются в виде

$$k_u^2 = \alpha' / Q = \alpha' / (p'_0 + p'_3 j); \quad (k'_u)^2 = (p_\alpha + p'_3 j) / (p'_0 + p'_3 j); \quad p_\alpha = p'_0 - \alpha'; \quad \alpha' + \alpha = 1. \quad (9)$$

Для положительных значений $\alpha \in [0, 1]$ из (9) следует, что $\alpha' \in [0, 1]$. При этом для фрактальных индексов α, α' допустима интерпретация в терминах функций распределения типа Ферми-Дирака.

Для инверсных структурных состояний [12, 13] с отрицательным фрактальным индексом $\alpha \in [-1, 0]$ допустима интерпретация индексов $(-\alpha), \alpha'$ в терминах функций распределения типа Бозе-Эйнштейна, поскольку выполняется условие нормировки типа $\alpha' - (-\alpha) = 1$, при этом $\alpha' = 1 + (-\alpha)$, $\alpha' \in [1, 2]$. Отсюда следует, что изменение фрактального индекса α с положительного значения на отрицательное может приводить к изменению статистики для структурных состояний с Ферми-Дирака на Бозе-Эйнштейна.

Дальнейший анализ выполним для случая с $p'_3 = 0$. Это даст возможность найти характерные интервалы изменения параметра p'_0 , переменных параметров k_u, k'_u , в которых поведения функций смещения u_1, u_2 существенно различаются. Из выражений (9) находим

$$k_u^2 = \alpha' / p'_0; \quad (k'_u)^2 = p_\alpha / p'_0. \quad (10)$$

Рассмотрим четыре варианта выбора параметров, которые выполняются для фрактальных индексов, изменяющихся в интервалах $\alpha \in [-1, 1]$, $\alpha' \in [0, 2]$.

Вариант 1: $p'_0 \geq \alpha'$. Тогда при выполнении условия $0 \leq p_\alpha \leq p'_0$ переменные параметры изменяются в интервалах $0 \leq k_u^2 \leq 1$, $0 \leq (k'_u)^2 \leq 1$. Выполняется условие нормировки типа Ферми-Дирака $k_u^2 + (k'_u)^2 = 1$. При этом функции смещения u_1, u_2 из выражений (3) будут действительными. Особенности типа максимумов у функции u_1 будут при выполнении условия $\text{sn}^2(u_1 - u_0, k_u) = 0$, а у функции u_2 – при $\text{sn}^2(u_2 - u_0, k'_u) = 0$, при этом $u_1 = u_2 = k_u^2$. Особенности типа минимумов у функции u_1 будут при выполнении условия $\text{sn}^2(u_1 - u_0, k_u) = 1$, а у функции u_2 – при $\text{sn}^2(u_2 - u_0, k'_u) = 1$, при этом $u_1 = u_2 = -k_u^2$.

Вариант 2: $0 < p'_0 \leq \alpha'$. Тогда при выполнении условия $-\alpha' < p_\alpha \leq 0$ переменные параметры изменяются в интервалах $1 \leq k_u^2 < +\infty$, $-\infty < (k'_u)^2 \leq 0$. Выполняется условие нормировки типа Бозе-Эйнштейна $k_u^2 - (k'_u)^2 = 1$. При этом функции смещения u_1, u_2 из выражений (3) становятся комплексными.

Вариант 3: $-\alpha' \leq p'_0 < 0$. Тогда при выполнении условия $-2\alpha' < p_\alpha \leq -\alpha'$ переменные параметры изменяются в интервалах $-\infty < k_u^2 \leq -1$, $2 \leq (k'_u)^2 < +\infty$. Условие нормировки типа Бозе-Эйнштейна $(k'_u)^2 - (k_u^2) = 1$ является видоизмененным по сравнению с вариантом 2. Функции смещения u_1, u_2 из выражений (3) остаются комплексными.

Вариант 4: $-\infty < p'_0 \leq -\alpha'$. Тогда при выполнении условия $-\infty < p_\alpha \leq -2\alpha'$ переменные параметры изменяются в интервалах $-1 \leq k_u^2 < 0$, $1 < (k'_u)^2 \leq 2$. Сохраняется условие нормировки типа Бозе-Эйнштейна $(k'_u)^2 - (k_u^2) = 1$ как и для варианта 3. Функции смещения u_1, u_2 из выражений (3) остаются комплексными.

При $p'_3 \neq 0$ функции смещения u_1, u_2, u_0 , модули k_u, k'_u существенно зависят от j . Поэтому решения нелинейных уравнений (3) будем проводить методом итераций отдельно для основных ($\alpha \in [0, 1]$) и инверсных ($\alpha \in [-1, 0]$) структурных состояний.

Анализ поведения поля деформации удобно проводить в терминах усредненных функций M [6]

$$M(j) = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{u}) = M' + iM''; \quad \hat{\rho} = \hat{\xi}_{N2}^T \hat{\xi}_{N1} / N_2 N_1, \quad (11)$$

где Sp – операция вычисления следа квадратной матрицы; $M' = \text{Re } M$, $M'' = \text{Im } M$; i – мнимая единица; значок « T » означает операцию транспонирования; $\hat{\xi}_{N1}, \hat{\xi}_{N2}$ – вектор-строки с элементами равными единице.

Основные структурные состояния. Анализ основных состояний поля деформации модельной многослойной наносистемы проведем для положительных фрактальных индексов $\alpha = \alpha' = 0.5$. При численном моделировании решение нелинейных уравнений (3) выполнено методом итераций по переменной m с начальными условиями $u_1 = u_2 = 0$. Полагалось, что $N_1 = 30$; $N_2 = 40$; $N_3 = 67$; $n_{\varphi 0} = 3$; $\varphi_0 = 3\pi(1 - 2f_s) / 4$.

Рассматривается вариант с $b_3 = 0$ и $p'_3 \neq 0$, поэтому переменные параметры k_u, k'_u удовлетворяют уравнениям (9). Пример поведения зависимостей реальных и мнимых частей функции смещения u_1 из (3) от решеточных индексов n, m для конкретных слоев j дан на рис. 1.

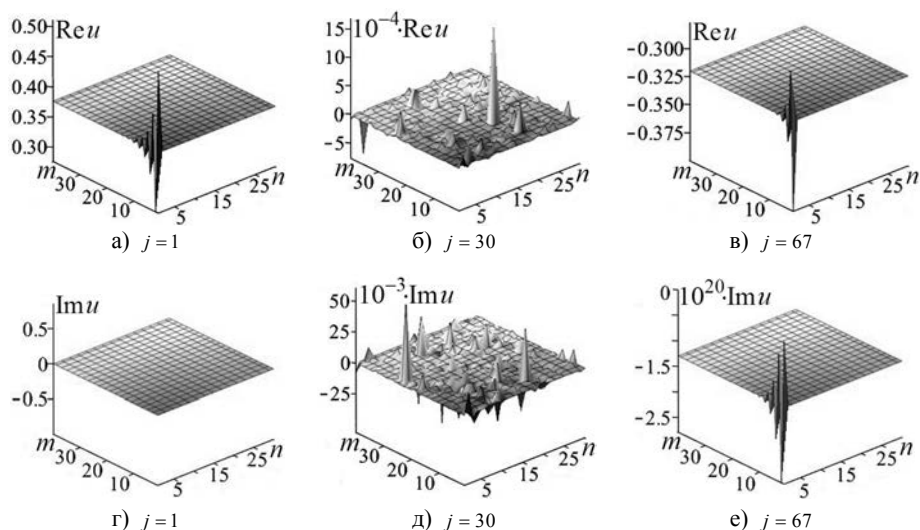


Рис. 1. Зависимости реальных (а–в) и мнимых (г–е) частей функции смещения u_1 от решеточных индексов n, m для различных j при $\alpha = 0.5, p'_0 = 1.0123, p'_3 = -0.03375, f_s = 0.5$.

Для нижнего слоя $j=1$ $Re u_1$ (рис. 1, а) описывает колебания с переменной амплитудой (вдоль оси Om), локализованные вблизи граничных значений $n = 1, 2$; $Im u_1 = 0$ (рис. 1, г) для всех узлов слоя. При увеличении номера слоя j амплитуды $Re u_1$ и $Im u_1$ увеличиваются, и поведение поля деформации становится хаотическим во всей плоскости слоя (рис. 1, б, д). Для верхнего слоя $j = 67$ (рис. 1, в, е) наблюдаются колебания с малой переменной амплитудой как у $Re u_1$, так и у $Im u_1$, но по другим законам по сравнению с рис. 1, а, г.

Дальнейший анализ результатов проводим в терминах усредненных функций M из (11). На рис. 2 даны зависимости реальных M'_1, M'_2 (рис. 2, а, в) и мнимых M''_1, M''_2 (рис. 2, б, г) частей функций M от номера слоя j , соответственно, для смещений u_1, u_2 для параметров $p'_0 = 1.0123 \geq \alpha', p'_3 = -0.03375$. Основные пики наблюдаются в слое с $j = 30$, что подтверждает теоретический вывод о существовании критического слоя с $j = j_k = -p'_0 / p'_3 = 30$ из выражения (8). Поведения усредненных функций M_1 и M_2 имеют существенные различия. Основные пики при $j_k = 30$ на зависимостях M'_1, M''_1 направлены вниз. На зависимостях M'_2, M''_2 основные пики при $j_k = 30$ направлены в противоположные стороны, а дополнительные пики при $j = 28$ направлены вверх (рис. 2, в).

Приведем результаты поведения усредненных функций M от управляющего параметра f_s для критического слоя $j_k = 30$. Указанные зависимости функций M для смещений u_1, u_2 даны на рис. 3. Усредненные функции M_1, M_2 являются комплексными, их поведение носит ярко выраженный стохастический характер во всей области изменения параметра $f_s \in [0; 1]$. Эти данные согласуются со стохастическим поведением смещения u_1 из рис. 1, б, д.

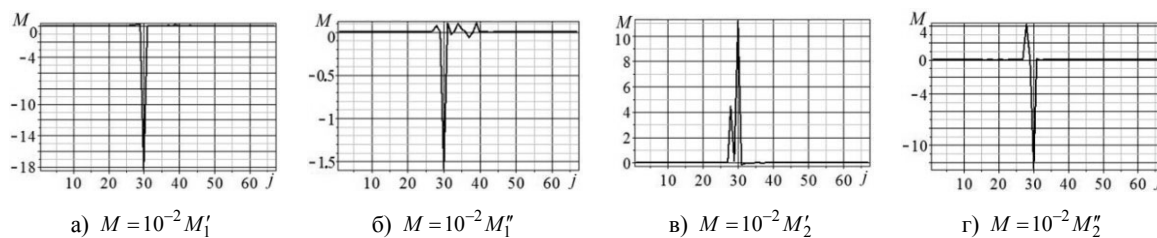


Рис. 2. Поведення функцій M від $j \in [1; 67]$ при $\alpha = 0.5$, $f_s = 0.5$, $p'_0 = 1.0123$, $p'_3 = -0.03375$ для u_1 (а, б); u_2 (в, г)

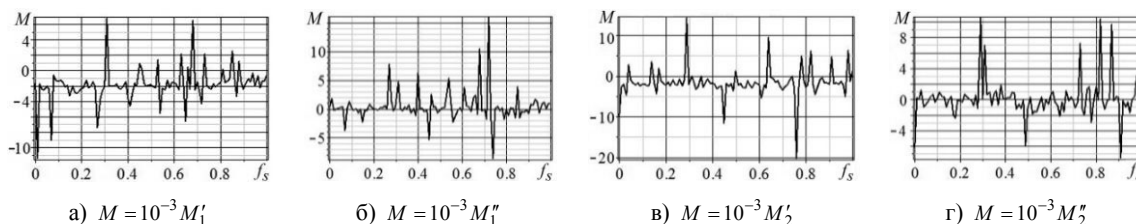


Рис. 3. Поведення функцій M від $f_s \in [0; 1]$ при $\alpha = 0.5$, $j = 30$, $p'_0 = 1.0123$, $p'_3 = -0.03375$ для u_1 (а, б); u_2 (в, г)

Тепер розглянемо випадок з параметрами $b_3 = 0$, $p'_3 = 0$. Змінні параметри k_u, k'_u задовольняють рівнянням (10) і не залежать від номера шару j , однак суттєво залежать від вибору області зміни параметра p'_0 (варіанти 1–4). На рис. 4–6 дані приклади поведінки усереднених функцій M від f_s для різних варіантів вибору p'_0 .

Поведення функцій M_1, M_2 (рис. 4, а, з) збігається з теоретичними висновками для варіанта 1, коли $p'_0 \geq \alpha'$. При цьому функції M_1, M_2 є дійсними, спостерігаються два мінімуми при $f_{s1} = 0.24$, $f_{s3} = 0.91$ і максимум при $f_{s2} = 0.4$. Ці функції є періодичними з періодом $T_{f_s} = f_{s3} - f_{s1} = 0.67$. Отримані результати дають можливість оцінити кореляційні довжини $\xi_i = s_i / 2 = f_{si} d_k$, ($i = 1, 2, 3$): $\xi_1 = 13.43A$; $\xi_2 = 22.38A$; $\xi_3 = 50.09A$.

Отже, зміна параметра p'_3 з значення $p'_3 \neq 0$ на $p'_3 = 0$ призводить до суттєвих змін стохастичного поведінки комплексних функцій M_1, M_2 (рис. 3) на регулярне поведінку дійсних функцій (рис. 4, а, з).

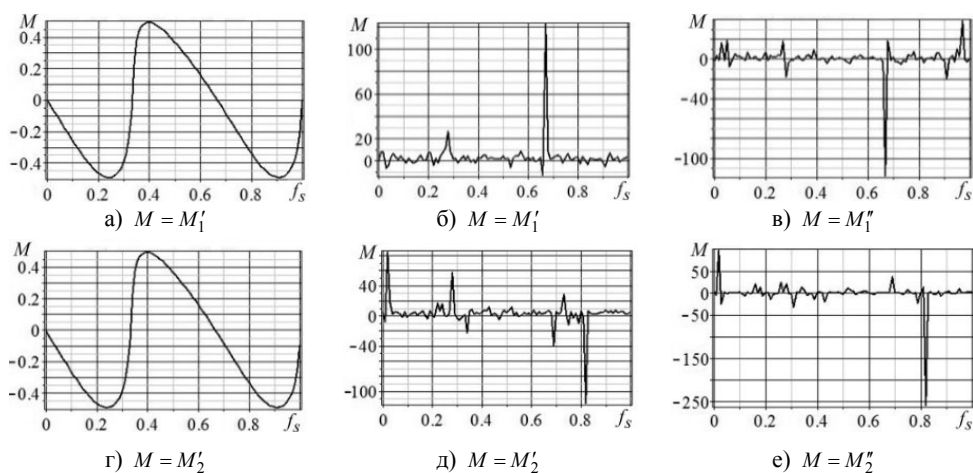


Рис. 4. Поведення функцій M від $f_s \in [0; 1]$ при $\alpha = 0.5$, $p'_3 = 0$, для $p'_0 = 1.0123$, u_1 (а); u_2 (г); $p'_0 = 0.10123$, u_1 (б, в); u_2 (д, е)

Поведение усредненных функций M_1, M_2 (рис. 4, б, в, д, е) соответствует варианту 2, когда $0 < p'_0 \leq \alpha'$. Указанные функции становятся комплексными по сравнению с вариантом для рис. 4, а, з. Наблюдаются основные пики для M_1 и M_2 (как у реальных, так и у мнимых частей), соответственно, при $f_s = 0.67$ и $f_s = 0.82$. При других значениях f_s наблюдаются дополнительные пики с малой амплитудой и ярко выраженное стохастическое поведение.

Поведение усредненных функций M_1, M_2 (рис. 5) соответствует варианту 3, когда $-\alpha' \leq p'_0 < 0$. Указанные функции являются комплексными, основные пики наблюдаются при других значениях f_s , стохастическое поведение изменяется по сравнению с поведением для рис. 4, б, в, д, е.

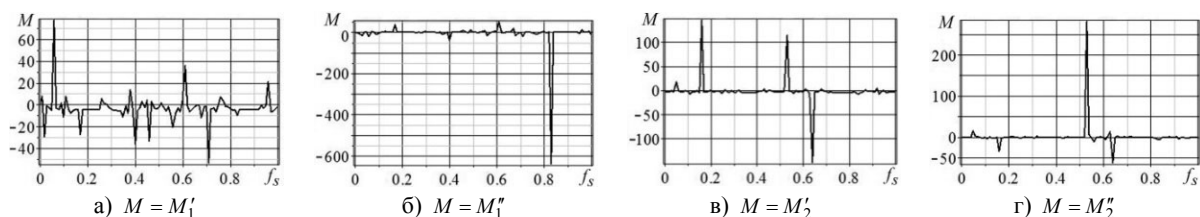


Рис. 5. Поведение функций M от $f_s \in [0; 1]$ при $\alpha = 0.5$, $p'_0 = -0.10123$, $p'_3 = 0$ для u_1 (а, б); u_2 (в, г)

Дальнейшее изменение параметра p'_0 (рис. 6) соответствует варианту 4, когда $-\infty < p'_0 \leq -\alpha'$. При этом усредненные функции M_1, M_2 также являются комплексными. На зависимостях реальных частей M'_1, M'_2 наблюдается максимумы для M'_1 при $f_{s1} = 0.04$, $f_{s3} = 0.71$; для M'_2 при $f_{s1} = 0.06$, $f_{s3} = 0.85$ и минимум при $f_{s2} = 0.61$. Для мнимых частей M''_1, M''_2 характерно ярко выраженное стохастическое поведение с малыми амплитудами (рис. 6, б, з). Поведение функций M'_1, M'_2 является регулярным (рис. 6, а, в) и периодическим по f_s с различными периодами $T_{f_s} = f_{s3} - f_{s1} = 0.67$, $T_{f_s} = f_{s3} - f_{s1} = 0.79$, соответственно.

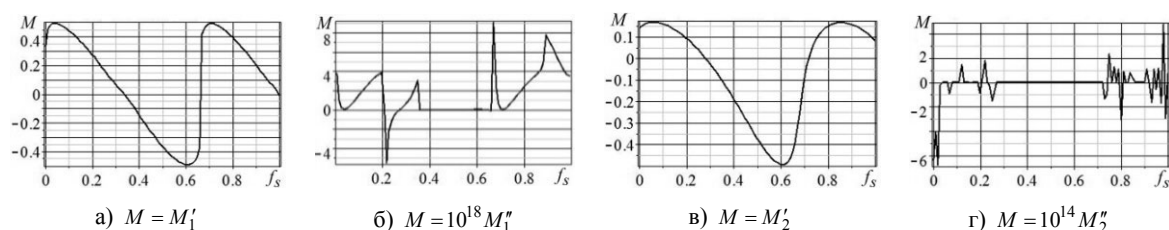


Рис. 6. Поведение функций M от $f_s \in [0; 1]$ (а, в, г), $f_s \in [0.01; 0.99]$ (б) при $\alpha = 0.5$, $p'_0 = -1.0123$, $p'_3 = 0$ для u_1 (а, б); u_2 (в, г)

Инверсные структурные состояния. Анализ поведения поля деформации модельной многослойной наносистемы для инверсных состояний (с отрицательным фрактальным индексом) проведем на основе зависимостей усредненных функций M из (11) от параметра f_s для смещений u_1, u_2 из (3). При этом $\alpha = -0.5$, $\alpha' = 1.5$. Все ниже приведенные результаты (рис. 7–9) даны для параметров $b_3 = 0$, $p'_3 = 0$, параметр $p'_0 \neq 0$ и принимает различные значения (варианты 1–4).

Зависимости на рис. 7, а, з соответствуют варианту 1, когда $p'_0 \geq \alpha'$. В этом случае функции M_1, M_2 являются действительными ($M_1 = M'_1$, $M''_1 = 0$, $M_2 = M'_2$, $M''_2 = 0$), также как и для варианта с $\alpha = 0.5$ (рис. 4, а, з). Однако периодичность у этих функций нарушена, по сравнению с периодическими функциями из рис. 4, а, з.

Так для M_1 (рис. 7, а) наблюдаются два минимума при $f_{s1} = 0.19$ и $f_{s5} = 0.86$. Между ними формируется сигнал сложной формы с ярко выраженным максимумом при $f_{s2} = 0.34$, слабо выраженным максимумом вблизи $f_{s4} = 0.67$ и точкой перегиба между ними вблизи $f_{s3} = 0.63$.

Поведение функции M_2 (рис. 7, *з*) является более сложным по сравнению с M_1 (рис. 7, *а*). Наблюдаются: основные минимумы при $f_{s1} = 0.16$, $f_{s3} = 0.34$, $f_{s7} = 0.79$, $f_{s9} = 0.88$ и дополнительный минимум при $f_{s5} = 0.63$; основные максимумы при $f_{s2} = 0.17$, $f_{s4} = 0.35$, $f_{s8} = 0.8$, $f_{s10} = 0.89$ и дополнительный максимум при $f_{s6} = 0.67$.

Отметим, что особенность типа точки перегиба при $f_{s3} = 0.63$ на зависимости M_1 (рис. 7, *а*) при переходе к зависимости M_2 (рис. 7, *з*) заменяется на особенность типа локального минимума при $f_{s5} = 0.63$. Такое поведение характерно для гистерезисных явлений в системах, которые описываются двумя потенциальными ямами и барьером между ними [1]. В нашем случае на зависимости M_2 наблюдается число ям больше чем два. Глубина ям и высота барьеров определяются критическими значениями усредненных функций M в этих точках, их положение связано с критическими значениями параметра f_s или критическими значениями углов φ_0 . Так для рис. 7, *з* имеем: при $f_{s5} = 0.63$, $\varphi_{05} = -35.1^\circ$, $M_2 = M'_{25} = -0.0804$; при $f_{s6} = 0.67$, $\varphi_{06} = -45.9^\circ$, $M_2 = M'_{26} = 0.0809$.

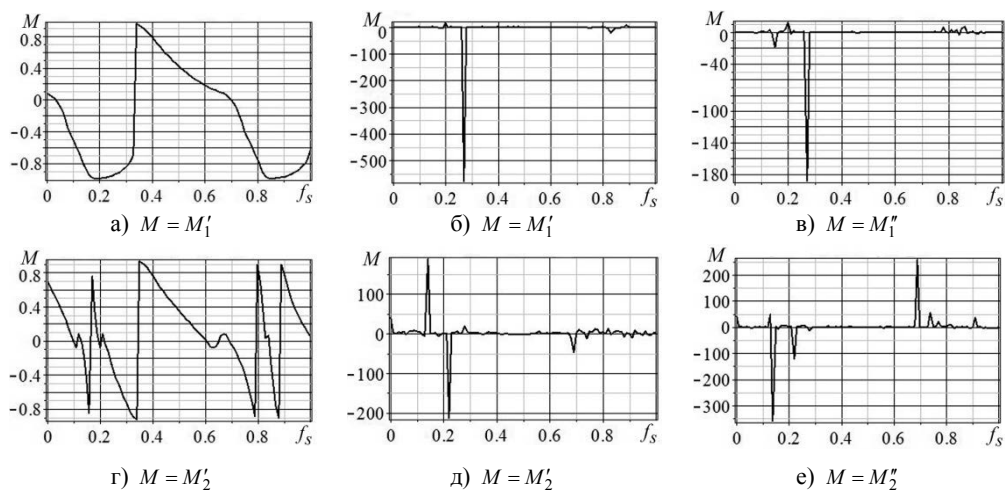


Рис. 7. Поведение функций M от $f_s \in [0;1]$ при $\alpha = -0.5$, $p'_3 = 0$, для $p'_0 = 1.5123$, u_1 (а); u_2 (г); $p'_0 = 1.0123$, u_1 (б, в); u_2 (д, е)

Переход к варианту 2, когда $0 < p'_0 \leq \alpha'$ за счет уменьшения значения параметра p'_0 приводит к тому, что усредненные функции M_1 , M_2 (рис. 7, б, в, д, е) становятся комплексными. При этом области регулярного поведения этих функций (по сравнению с рис. 7, а, з) сужаются и появляются области с ярко выраженным стохастическим поведением. Основные особенности для M'_1 (рис. 7, б) наблюдаются при $f_{s1} = 0.2$ (пик вверх), $f_{s2} = 0.27$ (пик вниз), $f_{s3} = 0.83$ (пик вниз); для M'_2 (рис. 7, д) наблюдаются при $f_{s1} = 0.14$ (пик вверх), $f_{s2} = 0.22$ (пик вниз), $f_{s3} = 0.69$ (пик вниз). Детальный анализ области $f_s \in (0.49; 0.71)$ показывает, что поведение функции M'_1 является практически регулярным с малыми амплитудами, а вне интервала – хаотическим с большими амплитудами. Поведение функции M'_2 практически регулярное внутри области $f_s \in (0.43; 0.52)$ и хаотическое вне этой области.

При дальнейшем изменении параметра p'_0 и переходе к варианту 3, когда $-\alpha' \leq p'_0 < 0$ усредненные функции M_1 , M_2 (рис. 8) остаются комплексными, однако характер их поведения существенно изменяется по сравнению с функциями из рис. 7. Так, на зависимости M'_1 (рис. 8, а) наблюдаются следующие особенности поведения: при критических значениях $f_{s1} = 0.54$ (пик вниз), $f_{s2} = 0.56$ (пик вверх), $f_{s3} = 0.64$ (пик вверх); внутри интервала $f_s \in (0.25; 0.76)$ наблюдается ярко выраженное стохастическое, а в интервалах $f_s \in (0.1; 0.25)$, $f_s \in (0.76; 0.92)$ практически регулярное поведение.

На зависимости M'_2 (рис. 8, в) наблюдаются следующие особенности поведения: основные минимумы при $f_{s1} = 0.24$, $f_{s5} = 0.84$ и максимумы при $f_{s2} = 0.29$, $f_{s6} = 0.9$; дополнительные минимумы при $f_{s3} = 0.56$ и максимумы при $f_{s4} = 0.59$. Так, глубина ямы и высота барьера (для дополнительных минимумов и максимумов), их положение определяются следующими критическими значениями параметров: при $f_{s3} = 0.56$, $\varphi_{03} = -16.2^\circ$, $M'_2 = M'_{23} = -0.8887$; при $f_{s4} = 0.59$, $\varphi_{04} = -24.3^\circ$, $M'_2 = M'_{24} = -0.8751$ (рис. 8, в). Отметим, что зависимости M'_2 (рис. 8, в) смещены в область отрицательных значений функции по сравнению с M'_2 (рис. 7, з, д).

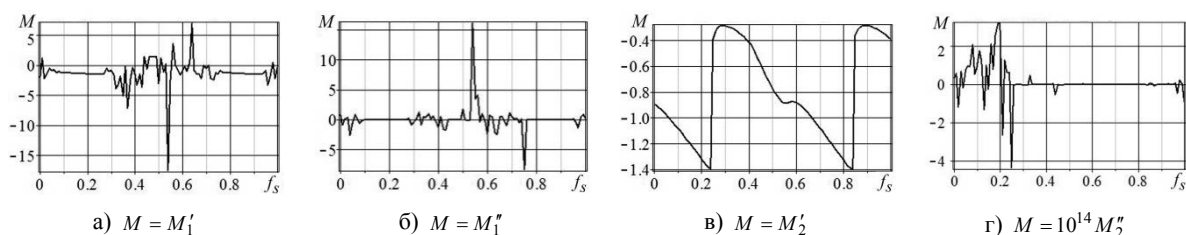


Рис. 8. Поведение функций M от $f_s \in [0; 1]$ при $\alpha = -0.5$, $p'_0 = -1.0123$, $p'_3 = 0$ для u_1 (а, б); u_2 (в, г)

Дальнейший переход к варианту 4, когда $-\infty < p'_0 \leq -\alpha'$ приводит к изменению характера поведения комплексных функции M_1 , M_2 (рис. 9) по сравнению с рис. 8. На зависимости функции M'_1 (рис. 9, а) наблюдается основной пик вниз при следующих критических значениях параметров $f_s = 0.3$, $\varphi_0 = 54^\circ$, $M'_1 = -15.0581$. Поведение M'_1 внутри интервала $f_s \in (0.55; 0.66)$ является практически регулярным, а вне интервала – стохастическим. Функция M'_2 является регулярной (рис. 9, в).

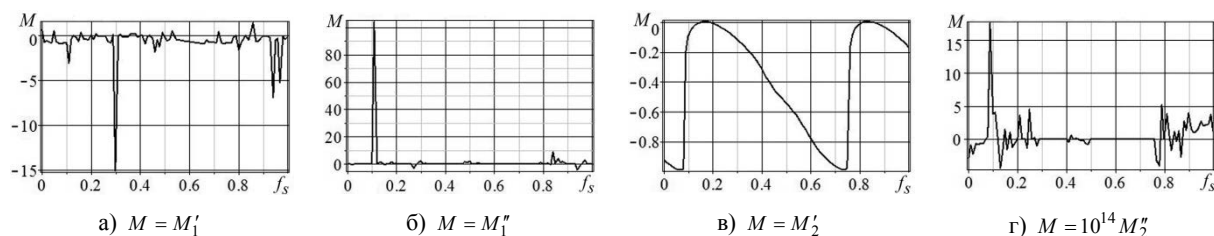


Рис. 9. Поведение функций M от $f_s \in [0; 1]$ при $\alpha = -0.5$, $p'_0 = -1.5123$, $p'_3 = 0$ для u_1 (а, б); u_2 (в, г).

На зависимости M'_2 наблюдаются минимумы при $f_{s1} = 0.07$, $f_{s4} = 0.74$; максимумы при $f_{s2} = 0.16$, $f_{s5} = 0.83$; несколько точек перегиба, одна из них при $f_{s3} = 0.63$. Отметим, что положение этой точки перегиба совпадает с положением локального минимума для M'_2 из рис. 7, з. При этом величина $f_{s4} - f_{s1} = f_{s5} - f_{s2} = 0.67$ совпадает с периодом $T_{f_s} = 0.67$, определенному по данным рис. 4, а, з, рис. 6, а при $\alpha = 0.5$.

Выводы. Показано, что для основных состояний (с фрактальным индексом $\alpha \in [0; 1]$) при $p'_3 = -0.03375$ ярко выраженное стохастическое состояние поля деформации реализуется в многослойной наносистеме для критического слоя с $j = j_k = 30$ (рис. 1–3). Для нижнего и верхнего слоев модельной наносистемы характерно наличие осцилляций с переменными амплитудами у функции смещения узлов решетки.

Анализ поведения усредненных функций M от f_s при $p'_3 = 0$ для основных и инверсных (с фрактальным индексом $\alpha \in [-1; 0]$) состояний подтверждает теоретический вывод о существовании интервалов изменения управляющего параметра p'_0 , внутри которых эти функции становятся комплексными, характер

их поведіння змінюється з регулярного на стохастический. Наявність особливостей типу максимумів і мінімумів на залежностях M від f_s дозволяє оцінити: характерні кореляційні довжини; глибину ям, висоту бар'єрів і їх положення. При варіації управляючих параметрів p'_0 , p'_3 , f_s структура ям і бар'єрів змінюється, можливо появлення гістерезисних явищ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Hysteresis in a quantized superfluid 'atomtronic' circuit / S. Eckel, J. G. Lee, F. Jendrzejewski et al. // Nature. – 2014. – Vol. 506, No 7487. – P. 200–203.
2. Абрамов В. С. Световое эхо на системе металлических агрегатов / В.С. Абрамов, У.Х. Копвиллем // Известия АН СССР. Сер. физ. – 1973. – Т. 37, № 10. – С. 2198–2202.
3. Abramov V. S. Model of Nonlinear Fractal Oscillator in Nanosystem / In book Applied Non-Linear Dynamical Systems (Editor: Jan Awrejcewicz). – Springer Proceedings in Mathematics & Statistics. – 2014. – Vol. 93. – P. 337–350.
4. Abramova O. P. Fractal nanotraps based on quasi-two-dimensional fractal structures / O. P. Abramova, S. V Abramov // Dynamical Systems Theory (Editors J.Awrejcewicz et al.) DSTA 2013 (Poland, Lodz, December 2-5, 2013). – 2013. – P. 71–80.
5. Abramov V. S. Correlation Relations and Statistical Properties of the Deformation Field of Fractal Dislocation in a Model Nanosystem / V. S. Abramov // Chaotic Modeling and Simulation (CMSIM) Journal. – 2013. – No 3. – P. 357–365.
6. Sturm S. High-precision measurement of the atomic mass of the electron / S. Sturm, F. Köhler, J. Zatorski et al. // Nature. – 2014. – Vol. 506, No 7489. – P. 467–470.
7. Coupling a single electron to a Bose-Einstein condensate / J. Balewski, A. Krupp, A. Gaj et al. // Nature. – 2013. – Vol. 502, No 7473. – P. 664–667.
8. Band Y. B. Dynamics of an electric dipole moment in a stochastic electric field / Y. B. Band // Phys. Rev. E. – 2013. – Vol. 88, 022127. – P. 1–7.
9. Band Y. B. Molecules with an induced dipole in a stochastic electric field / Y. B. Band, Y. Ben-Shimol // Phys. Rev. E. – 2013. – Vol. 88, 042149. – P. 1–6.
10. Szańkowski P. Spin decoherence due to fluctuating fields / P. Szańkowski, M. Trippenbach, Y. B. Band // Phys. Rev. E. – 2013. – Vol. 87, 052112. – P. 1–9.
11. Абрамов В. С. Поведення поля деформації фрактальної дислокації при наявності бифуркацій / В. С. Абрамов // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2011. – № 2. – С. 23–29.
12. Abramov V. S. Inverse structural states of the stochastic deformation field of fractal dislocation / V. S. Abramov // Фізика і техніка високих тиснень. – Т. 23, No 3. – 2013. – С. 54–62.
13. Абрамов В. С. Поведення типу м'якої моди для інверсних структурних станів фрактальної дислокації в модельній наносистемі / В. С. Абрамов // Актуальні проблеми механіки деформованого твердого тіла: Тр. VII Міжнарод. науч. конф. (п. Мелекино, 11-14 червня 2013 г.). – Т. 1. – Донецьк: ДонНУ, 2013. – С. 13–17.
14. Абрамова О. П. Фрактальні об'ємні структури в багаторівній наносистемі / О.П. Абрамова, С.В. Абрамов // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2014. – № 1. – С. 7–13.

Поступила в редакцію 28.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Теоретично і методом чисельного моделювання показано, що стохастичний стан поля деформації реалізується всередині багатопшарової наносистеми. Для нижнього і верхнього шарів модельної наносистеми характерна наявність осциляцій з перемінними амплітудами у функції зміщення вузлів решітки. Показано, що усереднені функції зміщень для основних (з позитивним фрактальним індексом) і інверсних (з негативним фрактальним індексом) станів є комплексними. Характер їх поведінки змінюється з регулярного на стохастичний при зміні керуючих параметрів. При цьому наявність особливостей типу максимумів і мінімумів на зазначених залежностях дозволяє оцінити: характерні кореляційні довжини; глибину ям, висоту бар'єрів і їх положення. Показана можливість перебудови структури ям і бар'єрів, появи гістерезисних явищ при зміні керуючих параметрів.

Ключові слова: стохастичний стан поля деформації, усереднені функції, основні і інверсні структурні стани, варіації параметрів, модельна багатопшарова наносистема.

SUMMARY

Theoretically and method of numerical simulation is shown that the stochastic state of the deformation field is realized inside the multilayer nanosystems. For the lower and upper layers of the model nanosystem is characterized by oscillations with variable amplitude of the displacement function of the lattice nodes. It is shown that the averaged displacement functions for the basic (with positive fractal index) and inverse (with negative fractal index) states are complex. The character of their behavior changes from regular to stochastic when changing the governing parameters. Thus presence of features such as maxima and minima on the specified dependences allows to evaluate: characteristic correlation lengths; the depth of the wells, the height of barriers and their position. The possibility of alteration of the wells and barriers structure, the appearance of hysteresis when changing the control parameters is shown.

Keywords: stochastic state of the deformation field, averaged functions, main and inverse structural states, variation of parameters, model multilayer nanosystem.

УДК 537.611 : 537.622

Ю. И. Гусева, Л. С. Похил, А. Н. Кучко

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНОГО СЛОЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ ОТРАЖЕНИЯ СПИНОВЫХ ВОЛН ОТ ПОЛУБЕСКОНЕЧНОГО МАГНОННОГО КРИСТАЛЛА

В данной работе было рассмотрено влияние дефектного слоя на коэффициент отражения спиновых волн от полубесконечного магннного кристалла. Установлено, что коэффициент отражения зависит от параметров материала и частоты волны.

Ключевые слова: магннный кристалл, спиновая волна, дефектный слой.

Введение. В последние годы магннные кристаллы (МК) проявили себя как одни из наиболее интересных и перспективных наноматериалов в развитии СВЧ-техники и оптоэлектроники. Они являются многообещающими объектами при решении задач миниатюризации электронных элементов, уменьшения их энергопотребления. Также, изучение магннных кристаллов представляет интерес в связи с идеей использования распространяющихся в них спиновых волн (СВ) как носителей информации.

Сейчас акцент в изучении магнетиков, смещается от идеальных структур к моделям все более близким к реальным. Разрабатывают новые подходы для управления параметрами запрещенной зоны магннных кристаллов, основанных на формировании в периодической структуре МК дефектов. В частности, в работах [1, 2] исследуют изменения спектра спиновых волн со структурным и изолированным дефектом. В [3] был предложен метод расчета дефектного слоя в двух связанных полубесконечных мультислойных магнетиках. В данной работе будет рассматриваться модель мультислойного магнетика с дефектным слоем, в котором анизотропия отлична от других слоев.

Целью работы является получить систему для определения коэффициента отражения. Для решения поставленной задачи будем пользоваться методом матриц преобразований.

Модель материала, уравнения движения и граничные условия. Рассмотрим идеальный (без магннной вязкости) МК, представляющий собой систему двух чередующихся однородных магннных слоев толщины соответственно d_1 и d_2 , характеризующихся различными величинами константы одноосной анизотропии в каждом слое β_1 и β_2 . Пусть после N «основных» слоев находится дефектный слой толщины d_3 , в котором величина константы одноосной анизотропии β_3 . Выберем в качестве оси z направление, перпендикулярное к плоскости слоев.

Таким образом, координатная зависимость анизотропии задается, как это изображено на рис. 1.

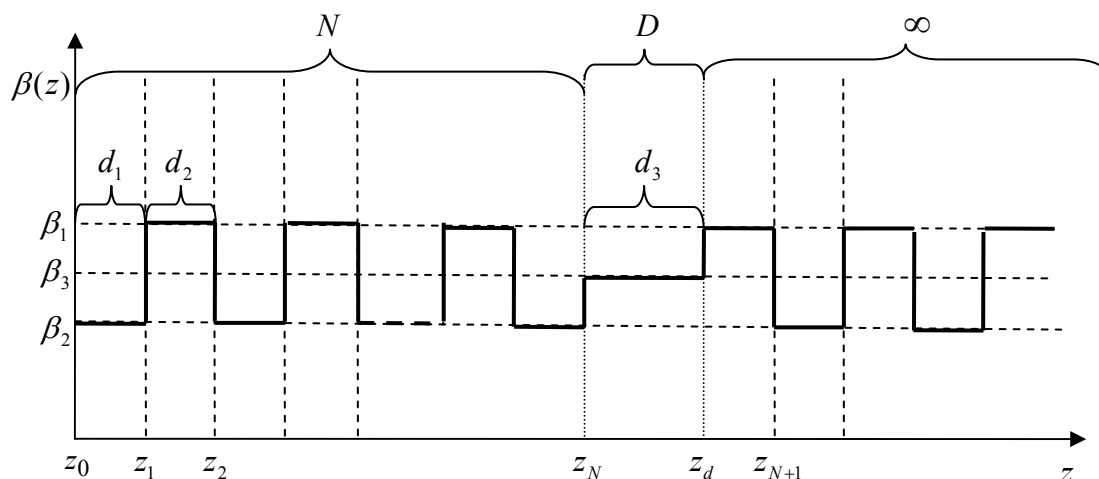


Рис. 1. Координатная зависимость анизотропии

Для описания динамики магннного момента $\vec{M}(\vec{r}, t)$ воспользуемся уравнением Ландау-Лифшица [4]

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -g \left[\vec{M} \times \left\{ \left(\beta(\vec{M} \vec{n}) \right) \vec{n} + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(\alpha \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{r}} \right) \right\} \right], \quad (1)$$

где \vec{M} – намагненность, \vec{r} – направление намагненности, g – гиромангнитное отношение, α – обменный параметр, \vec{n} – направление оси магнитной анизотропии, перпендикулярное оси z . Постоянная часть намагненности \vec{M} также направлена вдоль этой оси.

Рассмотрим малые отклонения \vec{m}_j намагненности в отдельном слое ($j = 1 \dots 3$) от основного состояния. Для этого представим распределение намагненности в виде

$$\vec{M}_j(\vec{r}, t) = \vec{n} M_0 + \vec{m}_j(\vec{r}, t), \quad |\vec{m}_j| \ll M_0. \quad (2)$$

Проводя линеаризацию (1) с учетом разложения (2) и постоянства длины вектора намагненности в слоях $[\vec{M}_j(\vec{r}, t)]^2 = M_0^2$, переходя ко временным фурье-компонентам $\vec{m}_j(\vec{r}, t) = \vec{m}_j \exp\{i\omega t\}$ и вводя переменную $\mu = m_x + i m_y$, получаем следующее уравнение, описывающее распространение СВ в каждом из слоев МК

$$\frac{d^2 \mu_i(z)}{dz^2} + k_i^2(z) \mu_i(z) = 0 \quad (j = 1 \dots 4), \quad (3)$$

где $k_i(z) = \sqrt{(\Omega - \beta_i(z))/\alpha}$, $\Omega = \omega/gM_0$.

На границах раздела слоев (z_j – координата границы раздела) решения уравнений (3) в каждом слое должны удовлетворять граничным условиям, которые в обменном пределе имеют вид

$$\mu_j \Big|_{z_j} = \mu_{j+1} \Big|_{z_j}, \quad \frac{\partial \mu_j}{\partial z} \Big|_{z_j} = \frac{\partial \mu_{j+1}}{\partial z} \Big|_{z_j}. \quad (4)$$

Кроме того, решение (3) должно удовлетворять условию периодичности, то есть величины намагненности \vec{m}_j на границах периода $z = 0$ и $z = L$ могут отличаться только на фазовый множитель

$$\mu(0) = e^{iKL} \mu(L), \quad (5)$$

где K – квазиволновое число.

Для первого ($0 < z < z_1$) и второго ($z_1 < z < z_2$) слоев решение уравнения (3) имеет вид плоских волн

$$\mu_1(z) = \mu_1^+ e^{+ik_1 z} + \mu_1^- e^{-ik_1 z}, \quad \mu_2(z) = \mu_2^+ e^{+ik_2 z} + \mu_2^- e^{-ik_2 z}. \quad (6)$$

Решение поставленной задачи. Для нахождения коэффициента отражения для данной структуры разделим модель на три части (рис. 1) и для каждой решим задачу о нахождении матрицы преобразования.

Первая часть – это идеальный магнетонный кристалл, который представляет собой систему двух чередующихся однородных магнитных слоев. Однородные слои характеризуются различными значениями одноосной анизотропии в каждом слое: β_1 и β_2 , и толщиной d_1 и d_2 .

Мы будем пользоваться методом матриц преобразования, поэтому для каждого слоя составим соответствующую ему матрицу. В силу граничных условий (5), вектор $U(z)$ должен быть непрерывен на границе раздела слоев, поэтому значения в начале и конце периода должны быть связаны соотношением

$$U(0) = M U(L), \quad (7)$$

где для первой части структуры

$$M = M_N = M_0^N, \quad (8)$$

M_0 – матрица преобразования одного периода структуры.

Пусть на границу магнетика слева падает волна с единичной амплитудой и фазой $e^{ik_1 z}$, тогда отраженную волну можно представить как $\rho e^{ik_1 z}$ и прошедшую через период волну – $\tau e^{ik_1 z}$.

Решение уравнения Ландау-Лифшица для падающей, прошедшей через первый слой, через второй слой волны и волны, что прошла через период имеет вид

$$\begin{aligned} \mu_1(z) &= e^{+ik_0 z} + \rho e^{-ik_0 z}, & \mu_2(z) &= \mu_1^+ e^{+ik_1 z} + \mu_1^- e^{-ik_1 z}, \\ \mu_3 &= \mu_2^+ e^{+ik_2 z} + \mu_3^- e^{-ik_2 z}, & \mu_4(z) &= \tau e^{+ik_2 z}. \end{aligned} \quad (9)$$

Используя метод матриц преобразования, имеем выражение, которое связывает начало первого слоя с концом с помощью матрицы

$$U(z_0) = \hat{M}_1 U(z_1), \quad \hat{M}_1 = \begin{pmatrix} \cos(k_1 d_1) & -k_1 \sin(k_1 d_1) \\ k_1^{-1} \sin(k_1 d_1) & \cos(k_1 d_1) \end{pmatrix}, \quad (10)$$

где

$$U(z) = \begin{pmatrix} \mu(z) \\ \sigma(z) \end{pmatrix}, \quad \begin{aligned} \sigma_1 &= ik_0 e^{+ik_0 z} - ik_0 \rho e^{-ik_0 z}, & \sigma_3 &= ik_2 \mu_2^+ e^{+ik_2 z_2} - ik_2 \mu_2^- e^{-ik_2 z_2}, \\ \sigma_2 &= ik_1 \mu_1^+ e^{+ik_1 z_0} - ik_1 \mu_1^- e^{-ik_1 z_0}, & \sigma_4 &= ik_3 \tau e^{+ik_3 z}. \end{aligned} \quad (11)$$

Для второго слоя аналогичным образом получаем

$$\hat{M}_2 = \begin{pmatrix} \cos(k_2 d) & -k_2 \sin(k_2 d) \\ k_2^{-1} \sin(k_2 d) & \cos(k_2 d) \end{pmatrix}. \quad (12)$$

А значит матрица преобразования для одного периода равна

$$\hat{M}_0 = M_1 M_2 = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} m_{11} &= \cos k_1 d \cos k_2 d - \frac{k_1}{k_2} \sin k_1 d \sin k_2 d, & m_{12} &= -k_2 \sin k_2 d \cos k_1 d - k_1 \sin k_1 d \cos k_2 d, \\ m_{21} &= \frac{1}{k_1} \sin k_1 d \cos k_2 d + \frac{1}{k_2} \sin k_2 d \cos k_1 d, & m_{22} &= -\frac{k_2}{k_1} \sin k_1 d \sin k_2 d + \cos k_1 d \cos k_2 d. \end{aligned} \quad (14)$$

Посчитав матрицу M_0 , подставим ее в (2) и применим формулу Абелеса для нахождения компонент матрицы M_N

$$M_0^N = \begin{pmatrix} m_{11} U_{N-1}(x) - U_{N-2}(x) & m_{12} U_{N-1}(x) \\ m_{21} U_{N-1}(x) & m_{22} U_{N-1}(x) - U_{N-2}(x) \end{pmatrix}, \quad (15)$$

где $x = (m_{11} + m_{22})/2$, $U_{N-1}(x) = \sin(Nx) / \sin x$.

Аналогично, решим задачу для получения матриц преобразования для второй и третьей части модели.

Вторая часть структуры представляет собой магнетонный кристалл из одного слоя толщины d_3 , характеризующийся одноосной анизотропией β_3 .

Решение уравнения Ландау-Лифшица для падающей, прошедшей через дефектный слой и волны, что прошла через слой имеет вид

$$\begin{aligned} \mu_N(z) &= T_N e^{+ik_N z} + R_N e^{-ik_N z}, & \mu_d(z) &= T_d e^{+ik_d z} + R_d e^{-ik_d z}, \\ \mu_{N+1}(z) &= T_{N+1} e^{+ik_{N+1} z}. \end{aligned} \quad (16)$$

Используя граничные условия, составляем систему уравнений

$$U(z_N) = \hat{M}_d U(z_d), \quad \hat{M}_d = \begin{pmatrix} \cos(k_d d_3) & -k_3 \sin(k_1 d_3) \\ k_3^{-1} \sin(k_d d_3) & \cos(k_1 d_3) \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Для третьей части полубесконечного мультислойного магнетика матрица преобразования имеет вид

$$M_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} M_0^N = \begin{pmatrix} m_{11}^\infty & m_{12}^\infty \\ m_{21}^\infty & m_{22}^\infty \end{pmatrix}. \quad (18)$$

Таким образом, разделив задачу на три более простые, находим для каждой матрицу преобразований и для общей модели имеем

$$\begin{pmatrix} 1 + R \\ ik_1(1 - R) \end{pmatrix} = \hat{M} \begin{pmatrix} T_\infty e^{ik_{N+1} l} + R_\infty e^{-ik_{N+1} l} \\ ik_{N+1}(T_\infty e^{ik_{N+1} l} - R_\infty e^{-ik_{N+1} l}) \end{pmatrix}, \quad \hat{M} = M_N M_D M_\infty = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix}, \quad (19)$$

где R_∞ – коэффициент отражения волны от третьей части модели, T_∞ – коэффициент прохождения волны через все слои.

Выразим из полученной системы уравнений коэффициент отражения от всей структуры

$$R = \frac{k_1 M_{11} - k_{N+1} M_{22} + i(k_{N+1} k_1 M_{12} + M_{21})}{k_1 M_{11} + k_{N+1} M_{22} + i(k_{N+1} k_1 M_{12} - M_{21})}. \quad (20)$$

Таким образом, имеем систему уравнений для определения коэффициента отражения для нашей модели. Коэффициент отражения зависит от толщины слоев, значений одноосной анизотропии, расположения, относительно других слоев, дефектного слоя, частоты и от обменного параметра.

Выводы. В данной работе была получена система уравнений для нахождения коэффициента отражения спиновых волн от полубесконечного магнетика с дефектным слоем. Установлено, что коэффициент отражения будет зависеть от толщины слоев, значений одноосной анизотропии, относительного расположения дефектного слоя, частоты и обменного параметра.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kuchko A. N. Spin wave spectrum of a magnonic crystal with an internally structured defect / A. N. Kuchko, M. L. Sokolovskii, V. V. Kruglyak // *Physica B*. – 2005. – Vol. 370, No 1–4. – P. 73–77.
2. Spin wave spectrum of a magnonic crystal with an isolated defect / V. V. Kruglyak, M. L. Sokolovskii, V. S. Tkachenko, A. N. Kuchko // *Journal of applied physics*. – 2006. – Vol. 99, No 8. – P. 1–3.
3. Klos J. W. Symmetry-related criteria for the occurrence of defect states in magnonic superlattices / J. W. Klos, V. S. Tkachenko // *Journal of applied physics*. – 2013. – Vol. 133, No 7. – P. 1–9.
4. Ахиезер А. И. Спиновые волны / А. И. Ахиезер, В. Г. Барьяхтар, С. В. Пелетминский. – М.: Наука, 1967. – 368 с.

Поступила в редакцию 05.03.2014 г.

РЕЗЮМЕ

В даній роботі було розглянуто вплив дефектного шару на коефіцієнт відбиття спинових хвиль від напівнескінченного магнетичного кристалу. Встановлено, що коефіцієнт відбиття залежить від параметрів матеріалу та частоти хвилі.

Ключові слова: магнетичний кристал, спінова хвиля, дефектний шар.

SUMMARY

Problem of the influence of the defect layer on the reflection coefficient of the spin waves from a semi-infinite magnonic crystal was considered. It was established that the reflection coefficient depends on material parameters and frequency of spin wave.

Keywords: magnonic crystal, spin wave, defect layer.

УДК 538.9:536.1

Л. С. Метлов

Донецький фізико-технічний інститут ім. А. А. Галкіна НАН України, г. Донецьк

НЕРАВНОВЕСНАЯ ЭВОЛЮЦИОННАЯ ТЕРМОДИНАМИКА С УЧЕТОМ НАКОПЛЕННОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Теория неравновесной эволюционной термодинамики развита с учетом накопленной пластической деформации. Разработан принципиально новый алгоритм расчета совместной упругой и пластической деформации, основанный на учете смещения равновесной отсчетной конфигурации за счет смещений при пластической деформации. В статье исследована сходимость алгоритма и проведен анализ начальной стадии процесса деформирования для схемы РКУ-прессования.

Ключевые слова: неравновесная эволюционная термодинамика, теория пластичности, дефекты

Введение. Ранее автором была предложена и развита некоторая модификация высокодемпфированной неравновесной термодинамики для описания процессов структурообразования в твердых телах при интенсивных внешних воздействиях [1–5]. Теория носила сугубо локальный характер и могла описывать локальные системы или системы с перемешиванием или качественно реальные системы в процессе ИПД. Условно эту теорию можно назвать 0-мерной, поскольку зависимости вот координат в ней не рассматривались. Не учет координатной зависимости (неоднородности) задачи существенно сдерживал развитие теории и применимость ее для описания реальных процессов. Кроме того это и сдерживало включение этой теории в уже существующие и хорошо развитые и апробированные компьютерные программные комплексы для расчетов процессов деформирования материалов.

В настоящей статье предпринята попытка применить теорию для описания реальных процессов, протекающих при РКУ-прессовании. Основной идеей ее является комбинирование известной теории пластического течения и неравновесной эволюционной термодинамики (НЭТ). Причем НЭТ подключается на стадии учета законов упрочнения. Первые стадии процесса деформирования рассчитываются на основании представлений классической теории пластического течения, а на стадии развитой деформации вместо феноменологических постулатов механической теории упрочнения используются законы упрочнения, следующие из расчетов методами НЭТ.

Постановка задачи. Рассматриваем систему как совокупность конечных, но достаточно малых элементов. В начальном состоянии элементы выбираем в форме квадратов. Идея алгоритма следующая. Задаем начальную конфигурацию элементов в пространстве. Дальше, продвигаем систему на начальную длину одного конечного элемента. Если крайний передний ряд конечных элементов упирается в стенку связанного канала, то заготовка начинает деформироваться, сначала упруго, а затем и пластично. В этих условиях решаем задачу упругопластической для каждого конечного элемента системы. При этом на стыках элементов могут нарушиться “предельные” условия соединения, как по напряжению, так и по деформациям. Записываем условия этой невязки в виде поправочных уравнений, и по идеям методов прогонки повторяем вычисление задачи до тех пор, пока невязка не станет ниже допустимой величины погрешности.

Выберем геометрию канала в виде двух одинаковых по сечению каналов ширины d , сочлененных между собой под углом 90° (рис. 1). Выберем размер конечного элемента, чтобы по ширине канала в ненапряженном состоянии размещалось, например, 10 элементов $dfe = d / 10$. По длине заготовки, выберем число конечных элементов, например в 10 раз больше, то есть, 100 элементов, так что всего конечных элементов в этом случае будет равно 1000. В начальный момент времени передний ряд из 10 элементов сжимается без напряжения из стенкой другого канала, ортогонального к первому. Задается скорость движения v_1 крайней (нижней) границы последнего замыкающего ряда конечных элементов, и вычисляем положения каждого элемента в этих условиях.

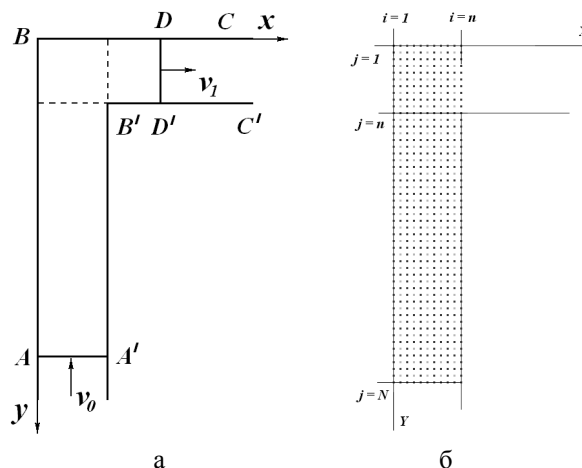


Рис. 1. Геометрия задачи (а) в общем виде (б) на начальной стадии. Пунктирными линиями обозначена активная зона

Зададим, что 10 правых элементов в голове заготовки перемещаются жестко в горизонтальном направлении с некоторой скоростью v_2 . Скорости v_1 и v_2 могут изменяться в процессе деформации, они могут быть разными (на начальной стадии процесса, когда необходимо обеспечить режим сжатия материала) и одинаковыми (на конечной стадии, когда процесс выходит на стационарный режим). Введем для всех величин двойные индексы, что характеризует принадлежность до конкретного конечного элемента системы.

Если каналы установки РКУ-прессования жесткие, то задача значительно упрощается, потому что теперь можно воспользоваться приближением плоскодеформованого состояния. Кроме того, считается, что для РКУ-прессования используется идеальное масло с нулевой силой трения. Такое приближение физически значит, что вдоль всех границ действуют условия идеального скольжения, какие аналогичны условиям сверхпластической деформации. То есть, материал может проскальзывать по плоскостям пластического скольжения, которые направлены под углом 45° к главным компонентам действующих напряжений, то есть приблизительно под таким же углом к внешним границам образца, по крайней мере, на начальной стадии процесса, а также вдоль самих границ. Такая идеализация позволяет также существенно упростить задачу. Учет силы трения является сугубо технической проблемой и она может быть учтена при последующем развитии алгоритма.

Упруга часть задачи. Хорошо известна формула динамической теории упругости – уравнение движения [6]

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}. \quad (1)$$

Вместо него введем релаксационное уравнение с теми же стационарными точками

$$R \frac{\partial u_i}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}. \quad (2)$$

В стационарном состоянии будет выполняться

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = 0. \quad (3)$$

Динамическое уравнение (1) обладает колебательными решениями и без учета затухания система никогда не придет в равновесие. Релаксационное уравнение (2) обладает сильным демпфированием и прямо приводит к равновесному стационарному решению (состоянию) без всяких переходных колебаний и волновых процессов. Поэтому использование уравнения (2) дает наиболее быстродействующий алгоритм для нахождения равновесного состояния. В то же время, следует отметить, что оно не отвечает реальному движению среды.

Следовательно, (2) в декартовых компонентах

$$R \frac{\partial u_x}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial y}, \quad (4)$$

$$R \frac{\partial u_y}{\partial t} = \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y}. \quad (5)$$

Поскольку

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \varepsilon_{ii} + 2\mu \varepsilon_{ij}, \quad (6)$$

или в компонентах

$$\sigma_{xx} = (\lambda + 2\mu) \varepsilon_{xx} + \lambda \varepsilon_{yy}, \quad \sigma_{yy} = (\lambda + 2\mu) \varepsilon_{yy} + \lambda \varepsilon_{xx}, \quad \sigma_{xy} = 2\mu \varepsilon_{xy}, \quad (7)$$

то через компоненты тензора деформаций релаксационное уравнение будет иметь вид

$$R \frac{\partial u_x}{\partial t} = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \varepsilon_{xx}}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \varepsilon_{yy}}{\partial x} + 2\mu \frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial y}, \quad (8)$$

$$R \frac{\partial u_y}{\partial t} = 2\mu \frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial x} + (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \varepsilon_{yy}}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \varepsilon_{xx}}{\partial y}. \quad (9)$$

А учитывая связь тензора деформаций с вектором перемещений

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x}, \quad \varepsilon_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right), \quad \varepsilon_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} \quad (10)$$

получим

$$R \frac{\partial u_x}{\partial t} = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y}, \quad (13)$$

$$R \frac{\partial u_y}{\partial t} = \mu \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + (\lambda + 2\mu) \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + (\lambda + \mu) \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y}. \quad (14)$$

Теперь, используя двухмоментный вариант определения смешанной производной, запишем эти уравнения в конечноразностном виде

$$\begin{aligned} Ru_x^N(i, j) = Ru_x^O(i, j) + (\lambda + 2\mu) & \left(u_x^O(i+1, j) + u_x^O(i-1, j) - 2u_x^O(i, j) \right) + \\ & + \mu \left(u_x^O(i, j+1) + u_x^O(i, j-1) - 2u_x^O(i, j) \right) + \\ & + (\lambda + \mu) \left(u_y^O(i+1, j+1) + u_y^O(i-1, j-1) - u_y^O(i-1, j+1) - u_y^O(i+1, j-1) \right) / 4, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} Ru_y^N(i, j) = Ru_y^O(i, j) + (\lambda + 2\mu) & \left(u_y^O(i, j+1) + u_y^O(i, j-1) - 2u_y^O(i, j) \right) + \\ & + \mu \left(u_y^O(i+1, j) + u_y^O(i-1, j) - 2u_y^O(i, j) \right) + \\ & + (\lambda + \mu) \left(u_x^O(i+1, j+1) + u_x^O(i-1, j-1) - u_x^O(i-1, j+1) - u_x^O(i+1, j-1) \right) / 4. \end{aligned} \quad (16)$$

Условие на левой вертикальной границе везде, кроме крайней верхней и нижней точки.

$$u_x(1, j) = 0 \quad (j = 1, N). \quad (17)$$

Уравнение для первого слоя левого вертикального предела везде, кроме крайней верхней и нижней точки переписутся в виде

$$\begin{aligned} Ru_y^N(1, j) = Ru_y^O(1, j) + (\lambda + 2\mu) & \left(u_y^O(1, j+1) + u_y^O(1, j-1) - 2u_y^O(1, j) \right) + \\ & + \mu \left(u_y^O(2, j) + u_y^O(0, j) - 2u_y^O(1, j) \right) + \\ & + \frac{1}{4} (\lambda + \mu) \left(u_x^O(2, j+1) + u_x^O(0, j-1) - u_x^O(2, j-1) - u_x^O(0, j+1) \right). \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь в первом и во втором уравнении все величины нормально определены, кроме двух величин $u_x^O(0, j)$ и $u_y^O(0, j)$. Нулевой слой можно рассматривать, как зеркальный ко второму реальному слою. Первый слой лежит строго на пределе, то есть зеркальный сам себе. Через зеркальное предельное условие $u_x^O(0, j) \equiv u_x^O(2, j)$ и $u_y^O(0, j) \equiv u_y^O(2, j)$. Отсюда

$$\begin{aligned} Ru_y^N(1, j) = Ru_y^O(1, j) + (\lambda + 2\mu) & \left(u_y^O(1, j+1) + u_y^O(1, j-1) - 2u_y^O(1, j) \right) + \\ & + 2\mu \left(u_y^O(2, j) - u_y^O(1, j) \right). \end{aligned} \quad (19)$$

Для верхнего угла по этому же (левой) пределу справедливое условие

$$u_x(1, 1) = 0, \quad u_y(1, 1) = 0. \quad (20)$$

Условие на правой вертикальной не свободной части границы

$$u_x(n, j) = 0 \quad (j = n+1, N). \quad (21)$$

Производные, которые задевают $n+1$ слой, берем из предельных условий $u_x^O(n+1, j) \equiv u_x^O(n-1, j)$ и $u_y^O(n+1, j) \equiv u_y^O(n-1, j)$. Отсюда

$$\begin{aligned} Ru_y^N(n, j) = Ru_y^O(n, j) + (\lambda + 2\mu) & \left(u_y^O(n, j+1) + u_y^O(n, j-1) - 2u_y^O(n, j) \right) + \\ & + 2\mu \left(u_y^O(n-1, j) - u_y^O(n, j) \right). \end{aligned} \quad (22)$$

Условие на нижней горизонтальной границе

$$u_y(i, N) = u_{tot}, \quad (i = 1, n) \quad (23)$$

Учтем предельные условия в шаблонах $u_x^O(i, N+1) \equiv u_x^O(i, N-1)$ и $u_y^O(i, N+1) \equiv u_y^O(i, N-1)$.

Тогда условие на верхней горизонтальной границе

$$u_y(i, 1) = 0 \quad (i = 1, n) \tag{24}$$

Учтем также в шаблонах предельное условие $u_x^O(i, 0) \equiv u_x^O(i, 2)$ и $u_y^O(i, 0) \equiv u_y^O(i, 2)$.

Алгоритм программы составляет из двух больших вставленных циклов – внешний по реальному времени, и внутренний по условному времени, которое является релаксационной переменной. Она дает возможность на каждом шаге реального времени вычислить стационарное состояние. Сходимость релаксационной процедуры продемонстрировано на рис. 2. На графике выведены приращения компонент вектора смещения в текущий и в предыдущий момент времени. Видно, что с ростом номера итерации приращения обоих компонент стремятся к нулю, что является признаком сходимости алгоритма. Причем следует отметить, что приращение Y-компоненты сначала растет, и только потом начинает уменьшаться, в то же время даже в максимальном значении оно не превышает приращения X-компоненты.

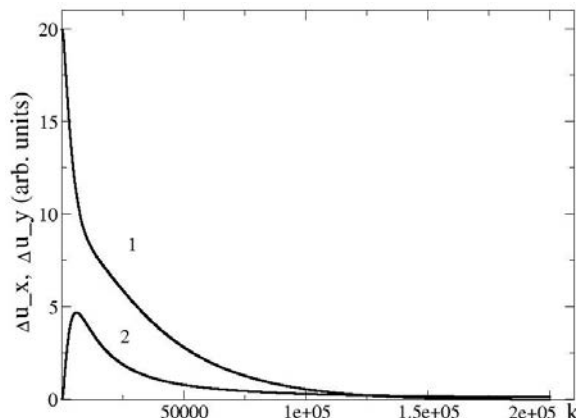


Рис. 2. Приращения компонент смещения узлов расчетной решетки в зависимости от номера итерации, 1 – X-компоненты, 2 – Y-компоненты.

Распределение вдоль оси образца компонент самого смещения имеет характерные черты. Y-компонента смещения наиболее простая и отображает тот факт, что образец почти равномерно напряжен вдоль оси, за исключением небольшого загиба при малых $j < n$ в активной зоне (рис. 3, а). Поскольку это напряжение вызвано сжатием образца (рис. 3, а), то оно имеет отрицательные значения. X-компонента изменяется более существенно. При больших $j \sim N$ она почти равна нулю, а в активной области действия сопряженного канала при малых $j < n$ (рис. 3, б) она имеет существенно положительные значения с выходом на максимальное значение в торцевой части образца.

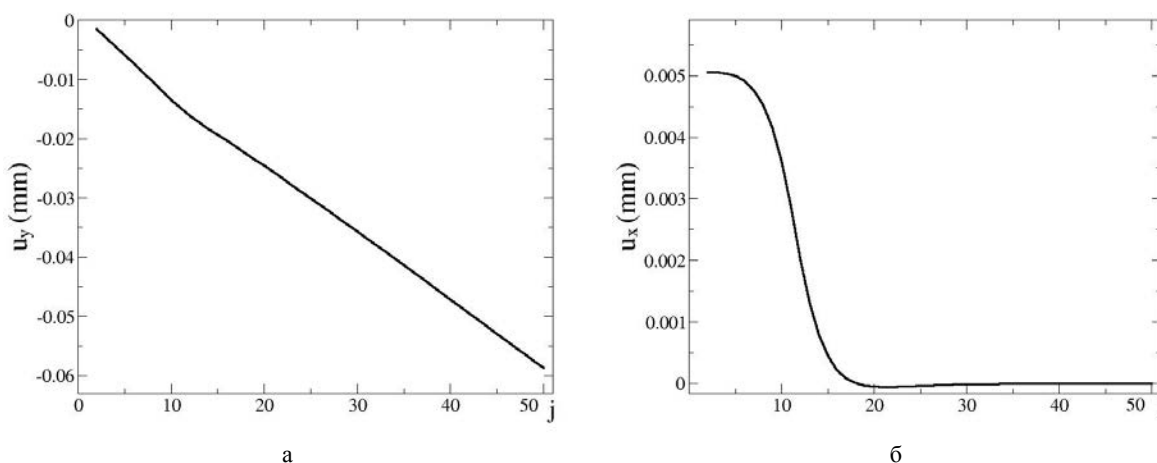


Рис. 3. Смещение узлов расчетной решетки: (а) X-компонента; (б) Y-компонента для $i = 6$

Распределение напряжений также имеет характерные черты. В области удаленной от активной зоны образца при $j \sim N$ напряжения имеют то же самое (асимптотическое) значение, что при одноосном сжатии в стесненных условиях. А именно, максимальное отрицательное значение вдоль оси сжатия (σ_{yy} компонента), и более низкое по абсолютной величине отрицательные значения за счет пуассоновского «расширения», точнее за счет невозможности такого расширения, в поперечном направлении (σ_{xx} компонента). И, кроме того, нулевое значение смешанной компоненты напряжений σ_{xy} . Последнее является признаком того, что главные направления тензора напряжений в этой области образца совпадают с σ_{yy} и σ_{xx} .

В активной зоне $j < n$ компонента напряжений σ_{xx} начинает принимать положительные значения, что соответствует растяжению материала в X-направлении. Растяжение материала является следствием того, что для опробования алгоритма использовалось условие равенства скоростей v_0 и v_l для обеих торцевых граней образца. Движение грани во втором канале слишком быстрое, чтобы обеспечить условия

сжатия материала на начальной стадии процесса такого варианта РКУ-прессования. Чтобы обеспечить условия сжатия на этом этапе, очевидно, нужно задавать соотношение скоростей движения граней $v_0 > v_1$, и только когда процесс выходит на стационарный режим естественным является условие равенства этих скоростей.

Расчет максимальных напряжений сдвигов вдоль площадок скольжения показывает, что наиболее максимальное их значение для выведенного на график профиля ($i = 6$) достигается в середине активной зоны. Расчеты свидетельствуют, что наиболее высокие значения этого параметра принимаются в угловой области при значениях $i = 10$ и $j = 11$ (сплошная кривая, рис. 4, а). Это свидетельствует о том, что первым кандидатом на начало пластичного течения является именно конечный элемент в нижней угловой области (точка В' на рис. 1, а).

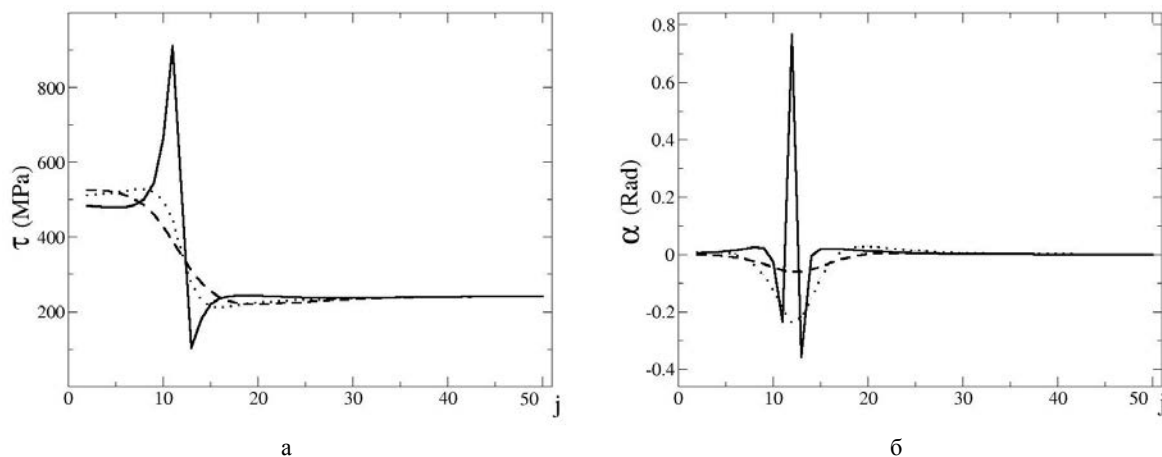


Рис. 4. Характеристики напряженного состояния: (а) максимальные сдвиговые напряжения; (б) угол на главное направление тензора напряжений для $i = 2$ (пунктирная кривая), $i = 6$ (точечная кривая), $i = 10$ (сплошная кривая)

РКУ-прессование. Зарождение пластичного течения. Поскольку главным параметром, который определяет начало пластического течения, является максимальное сдвиговое напряжение и угол на главное направление тензора напряжений [7, 8], то рассмотрим эти параметры более детально. На рис. 4 выведены три профиля этих параметров вдоль оси образца, два из которых ($i = 2$ и $i = 10$) расположены у границ образца, а один из профилей ($i = 6$) совпадает с осью в центре модели (этот профиль является основным на рис. 1). Для крайнего левого профиля ($i = 2$) наибольшее максимальное сдвиговое напряжение достигается в области верхнего угла ($j = 2$ или точка В, рис. 1, а). Для центрального профиля ($i = 6$) наиболее максимальное сдвиговое напряжение несколько возрастает и соответствует конечному элементу в центре активной зоны ($j = 6$). Однако наибольшее максимальное сдвиговое напряжение наблюдается на крайнем правом профиле ($i = 10$) в области нижнего угла ($j = 11$ или точка В', рис. 1, а). Именно поэтому конечный элемент (10, 11) является первым кандидатом на очаг пластической деформации, и возникает интерес рассмотреть эту кривую отдельно в большем масштабе (рис. 5).

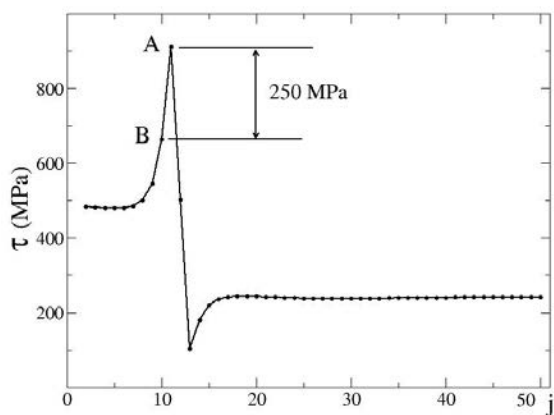


Рис. 5. Максимальные напряжения сдвигов на профиле $i = 10$

Важной чертой этого распределения является то, что максимальное напряжение сдвига в соседних точках очень отличаются (на величину порядка 250 МПа). Это может значить, что некоторое время пластическая деформация будет происходить лишь в одном изолированном конечном элементе, который будет окружен элементами, находящимися в упругом состоянии. Это очень важна деталь, которая указывает не то, что общий алгоритм должен предусматривать возможность одновременного сосуществования как конечных элементов, которые находятся в чисто упругом состоянии, так и конечных элементов, которые находятся в состоянии упругопластической деформации. Пластическая деформация конечного элемента снимает часть напряжения в своем объеме, в результате чего конечные элементы, которые его окружают, выйдут из равновесия, и начнут релаксировать (но упруго) к новому положению равновесия.

В итоге наличие хотя бы одного пластичного элемента приведет к полному перераспределению напряженного состояния.

Самосогласованная эволюция пластичного течения и упругого состояния. Пластичное течение играет двойную роль. С одной стороны она смещает точку равновесия для упругой деформации, а с другой стороны перераспределяет упругие смещения в соседних точках среды. Будем считать, что начальные равновесные положения точек системы задаются компонентами векторов X и Y , а текущие положения в процессе упругой деформации задвываются компонентами векторов X_t и Y_t . Тогда упругие смещения системы будут равняться

$$u_x^e = X_t - X, \quad u_y^e = Y_t - Y. \quad (25)$$

Пластическая деформация сместит точку равновесия для упруго пластичного элемента

$$X' = X + u_x^p, \quad Y' = Y + u_y^p, \quad (26)$$

так что новое равновесное значение теперь будет равняться

$$u_x'^e = X_t - X', \quad u_y'^e = Y_t - Y'. \quad (27)$$

А с учетом (25) и (26)

$$u_x'^e = u_x^e - u_x^p, \quad u_y'^e = u_y^e - u_y^p. \quad (28)$$

Это дает возможность рассматривать систему как суперпозицию упругой и пластичной подсистем, которые приспособляются друг к другу через самосогласованную процедуру, которую мы назовем релаксационной процедурой. Она не соответствует реальным релаксационным процессам, которые физически протекают в среде, а является лишь итерационной процедурой, как метод поиска равновесного состояния при заданных внешних воздействиях на систему. Поскольку на границах системы, в соответствии с моделью, действуют идеальные условия проскальзывания, то для узлов, которые совпадают с границами, пластичное течение учитывать на обязательно. Пограничные конечные элементы имеют возможность передвинуться на будь какое расстояние за счет только упругих сил.

Для расчета вектора перемещения, связанного с пластической деформацией, рассмотрим произвольный конечный элемент (рис. 6). Перейдем в систему координат, оси которой совпадают с главными направлениями тензора напряжений.

$$\begin{aligned} Y' &= Y \cos \alpha - X \sin \alpha, \\ X' &= Y \sin \alpha + X \cos \alpha. \end{aligned} \quad (29)$$

В собственной системе координат, связанной с данным конечным элементом, пластическая деформация будет сводиться к удлинению элемента в направлении главного напряжения σ_1 и укорочению его в направлении σ_3 пропорционально соответствующему расстоянию

$$\delta u_x'^p = Metl \frac{\tau_{\max} - \sigma_s}{\sigma_s} X', \quad (30)$$

$$\delta u_y'^p = -Metl \frac{\tau_{\max} - \sigma_s}{\sigma_s} Y', \quad (31)$$

где $Metl$ – некоторый несущественный подгоночный параметр процедуры релаксации σ_s – предел пластичного течения. Из приведенных выражений видно, что пластическое течение в итерационной процедуре прекращается в момент, когда максимальное напряжение сдвига уравнивается с предельным пластичным напряжением. Это возможно лишь при достижении упругого равновесия между всеми конечными элементами систем с учетом изменения их формы в результате пластического деформирования.

Легко показать, что в старой системе координат эти смещения будут выражены как

$$\delta u_x^p = Metl \frac{\tau_{\max} - \sigma_s}{\sigma_s} (Y \sin 2\alpha + X \cos 2\alpha), \quad (32)$$

$$\delta u_y^p = Metl \frac{\tau_{\max} - \sigma_s}{\sigma_s} (-Y \cos 2\alpha + X \sin 2\alpha). \quad (33)$$

Именно на этих вектора смещены положения узлов, которые окружают выделенный узел (см. векторы на рис. 6). Чтобы не возникла путаница, когда один и тот же узел может перемещаться «под действием» разных «пластичных» узлов, будем всегда рассматривать лишь один единственный узел в системе, для которого максимальное значение напряжения сдвига является наибольшим. Другие конечные элементы будут двигаться упруго и ожидать своей очереди, когда избыток напряжения сдвига будет скомпенсовано именно для них. Учитывая большое количество итерационных циклов, такая процедура приведет в конечном итоге к нахождению равновесного состояния с заданной точностью.

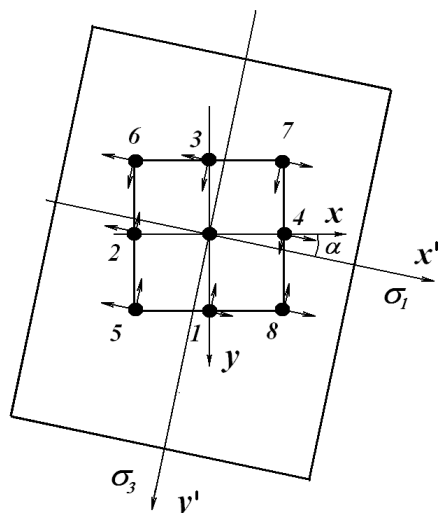


Рис. 6. Схема пластичного течения в главных координатах напряжений. Узлы 1, 2, 3, 4 относятся к первой координационной сфере конечных элементов, узлы 5, 6, 7, 8 – ко второй

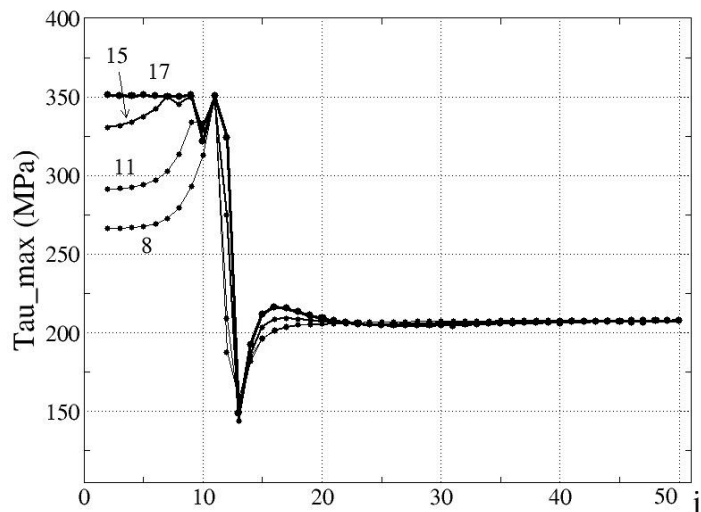


Рис. 7. Максимальные напряжения сдвига на профиле $u = 10$. Цифры указывают номера часовых шагов

Вызывает определенный интерес проследить эволюцию максимального напряжения сдвига на разных стадиях деформационного процесса, когда в него вовлечен лишь один конечный элемент и когда вовлечено большое количество элементов. На рис. 7 приведен такой график. Видно, в моменты времени, соответствующие шагам 8 и 11 к значению предельного пластичного течения причастен лишь один элемент, в момент 15 к этому значению система приближается в двух точках, а в момент 17 уже много точек на профиле $i = 10$ выходят на это значение. Чтобы приблизительно представить динамику охвата конечных элементов процессом вычислительной релаксации на рис. 8 выведены положения конечных элементов и переходов между ними. Из рис. 8 видно, что все охваченные конечные элементы находятся в активной зоне (квадрат В-В', рис. 1, а).

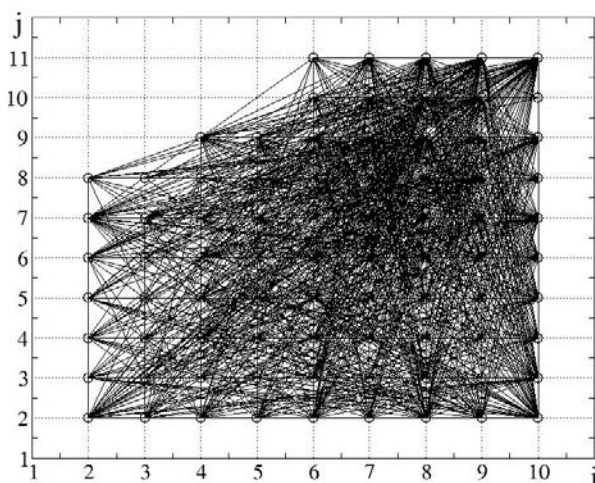


Рис. 8. Координаты конечных элементов, которые охвачены процессом вычислительной релаксации

Таким образом, развита неравновесная эволюционная термодинамика с учетом накопленной деформации. Это дало возможность предложить алгоритм самосогласованного расчета пластичного течения и роста плотностей дефектов (дислокаций и границ зерен), который дает принципиальную возможность рассчитывать конкретные схемы разных методов интенсивной пластической деформации. Алгоритм был опробован на схеме 90-градусной схемы РКУ-прессования. Для данного случая удалось отладить алгоритм на стадии упругого нагружения и на стадии начала пластичного течения.

Согласно расчетам максимальное напряжение сдвига вначале достигает напряжения предельного пластичного течения для конечного элемента расположенного в области внутреннего угла сочлененных каналов. Потом пластичное течение расширяется и охватывает всю переходную область между соединенными каналами. При этом максимальное напряжение сдвига для всех конечных элементов этой области выходит на плато, которое совпадает с напряжением предельного пластичного течения для выбранного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Метлов Л. С. Структурная перестройка твердых тел / Л. С. Метлов // Вестник Донецкого университета. Сер. А: Природничі науки. – 2009. – Вип. 1. – С. 219–238.
2. Metlov L. S. Formation of the internal structure of solids under severe load / L. S. Metlov // Phys. Rev. E. – 2010. – Vol. 81. – P. 051121–051130(9).

3. Metlov L. S. Nonequilibrium Evolution Thermodynamics of Vacancies / L. S. Metlov // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 106. – P. 165506–165510.
4. Метлов Л. С. Моделирование законов упрочнения при ИПД твердых тел методами неравновесной эволюционной термодинамики. I. Зависимость вот параметров задачи / Л. С. Метлов, В. Н. Варюхин // Физика и техника высоких давлений. – 2012. – Т. 22, № 2. – С. 7–21.
5. Metlov L. S. Nonequilibrium dynamics of a two-defect system under severe load / L. S. Metlov // Phys. Rev. E. – 2014. – Vol. 90. – P. 022124(8).
6. Ляв А. Математическая теория упругости / А. Ляв. – М.-Л.: НКТП СССР, 1935. – 674 с.
7. Качанов Л. М. Основы теории пластичности / Л. М. Качанов. – М.: Наука, 1969. – 420 с.
8. Можаровский Н. С. Теория пластичности и ползучести в инженерном деле. Ч. I / Н. С. Можаровский. – К.: Выща школа, 1991. – 264 с.

Поступила в редакцию 28.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Теорія нерівноважної еволюційної термодинаміки розвинута з урахуванням накопиченої пластичної деформації. Розроблено принципово новий алгоритм розрахунку сумісної пружної і пластичної деформації, який базується на урахуванні зміщень рівноважної конфігурації за рахунок зміщень пластичної деформації. В статті досліджено збіжність алгоритму і проведено аналіз початкової стадії процесу деформування для схеми РКК-пресування.

Ключові слова: нерівноважна еволюційна термодинаміка, теорія пластичності, дефекти.

SUMMARY

A theory of nonequilibrium evolution thermodynamics is developed with taking in account of plastic deformation accumulation. A principal new algorithm for calculation of jointed elastic and plastic deformation is proposed, which ground on taking in account of displacement of equilibrium configuration at the expense of plastic displacement. In the paper the algorithm convergence is investigated and analysis of initial stage of deformation for ECA-pressing is executed.

Keywords: nonequilibrium evolution thermodynamics, theory of plastification, defects.

УДК 541.64:542.62:546.23

В. Д. Александров, Е. А. Покинтелица, А. Ю. Соболев

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА БИНАРНОГО РАСПЛАВА ВЫШЕ И НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ С ЭВТЕКТИКОЙ

Разработаны схемы кластеризации жидкости и ее последующей кристаллизации при охлаждении сплавов с ограниченной растворимостью и без взаимной растворимости компонентов. Показано, что переход от жидкого бинарного раствора к твердой фазе происходит по двум параллельным направлениям как в до-, так и в заэвтектической областях. Первое – это образование крупных кристаллов A и B (либо α - и β -твердых растворов). Второе – образование мелких смешанных кристаллов эвтектического состава. Проанализирована динамика изменения кластерного состояния расплава по мере квазиравновесной кристаллизации и неравновесной кристаллизации из переохлажденного метастабильного состояния.

Ключевые слова: расплавы, бинарная система, сплавы с ограниченной растворимостью, сплавы без взаимной растворимости компонентов, кластеризация, равновесная и неравновесная кристаллизация, твердые растворы, эвтектика.

Введение. Кластерные модели расплавленных веществ вблизи температуры плавления T_L в докристаллизационном состоянии предполагает формирование кристаллоподобных кластеров в жидкости по мере охлаждения [1–3]. В литературе неоднократно делались попытки распространения этих моделей на сплавы. Наиболее удачной в этом плане можно считать трактовку предложенную академиком В. И. Архаровым [4] о кластеризации расплава на примере сплавов эвтектического состава. Согласно этой трактовке совокупность до-кристаллизационных явлений в расплавах позволяет говорить о том, что жидкая фаза оказывается смешанной и состоит из двух наноскопически разделяющихся частей. Сохраняя в одной части массы типично жидкое строение с разупорядоченным расположением атомов, в другой части жидкая фаза оказывается кластеризованной. При каждой температуре в диапазоне до-кристаллизационных состояний последние являются равновесными. Поэтому они могут быть отражены на диаграмме состояния сплава (рис. 1) [4]. Точка P_E характеризует начало кластеризации сплава эвтектического состава, а остальные точки на «бинодали» DP_EF – начало кластеризации эвтектики в сплавах неэвтектического состава. Расслоение кластеризованной части эвтектического состава происходит по пунктирной кривой DP_EF .

Количественное соотношение кластеров K_A и K_B под куполом DP_EF при температуре T' определяется по правилу рычага, отношением отрезков $E'K'_B : E'K'_A$. При дальнейшем понижении температуры нарастает доля кластеризованной части расплава, в ней усиливается расслоение, и кластеры все более различаются по составу. При температуре T'' расслоение определяется положением точек K''_A и K''_B , которым соответствует состав кластеров C''_A и C''_B , а их количества определяются отношением $E''K''_B : E''K''_A$, а при температуре T''' отношением $E'''K'''_B : E'''K'''_A$. При подходе к эвтектической температуре T_E практически весь расплав кластеризован кластерами K_A и K_B , расслоение определяется точками на пунктирной кривой, близкими к точкам D и F , лежащим уже на линии солидуса (соответственно в левой и в правой части диаграммы), а состав кластеров приближается соответственно к точкам C_D и C_F . Следовательно, обе кластерные составляющие расплава подготовлены к переходу в твердое состояние.

Постановка задачи. Анализируя предложенную схему, возникают некоторые вопросы, не затронутые В. И. Архаровым. Во-первых, эта схема разработана лишь для областей температур выше линии ликвидуса и не затрагивает области метастабильного состояния ниже этой линии в докристаллизационном состоянии. Во-вторых, данная схема относится к механизму формирования кластеров эвтектического состава и практически не затрагивает процесса кластерообразования компонентов A и B , а также α -

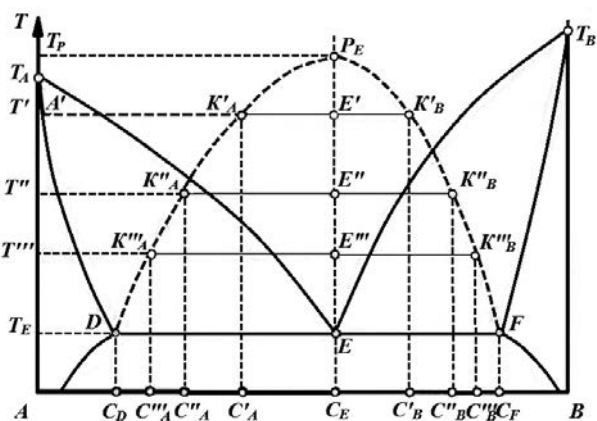


Рис. 1. Схема кластеризации расплава эвтектического состава в докристаллизационном состоянии бинарного сплава с эвтектикой, предложенная академиком В. И. Архаровым [4]

и β -твердых растворов. Непонятно также, почему для расплавов неэвтектического состава максимальные точки P_i соответствующих «куполов» своеобразных бинодалей для разных сплавов проходятся на одну и ту же температуру, тогда как экспериментально показано, что каждый сплав выше температуры ликвидуса имеет свою предельную температуру T_K начала кластеризации.

С учетом изложенного в этой работе предлагается дополнить указанную схему и распространить ее на метастабильную область расплавов в докристаллизационном состоянии. Основанием для этого служат многочисленные экспериментальные исследования по влиянию перегрева ΔT^+ относительно температуры плавления (или ликвидуса) на характер последующей кристаллизации при охлаждении расплавов [5–7]. В этих работах показано, что как для компонентов A и B (химических элементов или соединений), так и бинарных сплавов в жидком состоянии существуют определенные предельные перегревы $\Delta T_K^+ = T_K^+ - T_L$ ($T_K^+ > T_L$). Эти перегревы характерны тем, что при охлаждении «недогретой» предварительно до T_K^+ жидкости при последующем охлаждении происходит квазиравновесная кристаллизация с практическим отсутствием предкристаллизационных самопроизвольных переохлаждений. При этом температуры начала равновесной кристаллизации приходится для сплавов на линию ликвидуса, для чистых компонентов на температуру плавления. После же «перегрева» расплава выше T_K^+ и дальнейшего охлаждения: жидкость переходит в метастабильное переохлажденное состояние, а самопроизвольная кристаллизация расплава наступает после достижения определенной для каждого сплава температуры T_{min} или переохлаждения ΔT^- ($\Delta T^- = T_L - T_{min}$, $T_{min} < T_L$).

Решение задачи. Согласно кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [7] кластерное строение расплава сохраняется в жидкости до определенных температур T_K^+ . При охлаждении слабо прогретого расплава (до T_K^+) кристаллизация происходит как бы на собственных кристаллоподобных кластерах – затравках. Поэтому начало кристаллизации при температурах T_L носит равновесный характер. При перегревах расплава выше температур T_K^+ кристаллоподобные кластеры полностью разрушаются. При охлаждении такого расплава требуется определенный инкубационный период для восстановления кристаллохимических связей между молекулами и образования кластеров (или зародышей кристаллов). В результате жидкость переохлаждается до T_{min} , а кристаллизация при этой температуре носит неравновесный характер.

Нанесем температуры T_K^+ на диаграммы бинарных сплавов. В качестве первого примера выберем ту же диаграмму, показанную на рис. 1, для сплавов с ограниченной растворимостью компонентов. Линия $T_A^+ P_E T_B^+$ на рис. 2, проведенная через температуры T_K^+ для всех сплавов, включая и чистые компоненты A , B и лежащая выше линий ликвидуса, разграничивает кластерную область с остатками жидкого состояния от «чистой» жидкости. Она характеризует начало кластеризации и ее продолжение по мере охлаждения до линий ликвидуса. При этом в доэвтектической зоне сосуществуют жидкость «жс» и кристаллоподобные кластеры K_A компонента A , а в заэвтектической области – жидкость и кластеры K_B компонента B . Зона под куполом $DP_E F$ насыщена кластерами K_A и K_B . Эта смесь при переходе к температуре солидуса T_E способствует образованию твердых растворов α_τ и β_τ . Длины перпендикуляров (на рис. 2 они не показаны), опущенные от точек на куполе до линии солидуса, качественно характеризуют концентрацию эвтектики в соответствующем сплаве. Как видно из рис. 2 максимальная концентрация кластеров K_A и K_B приходится на точку P_E на высоте $P_E E$.

Для определения концентрации кластеров K_A в жидкой фазе в любой точке внутри доэвтектической зоны $T_A^+ P_E M T_A^+$ или концентрации кластеров K_B в зоне $T_B^+ T_B N P_E T_B^+$ можно пользоваться правилом рычага. Например, по конноде νP_E концентрация кластеров K_A в зоне $жс+K_A$ в точке a будет равна $a P_E / \nu P_E$, а содержание жидкости в этой области отношением отрезков $ав / \nu P_E$. Концентрация кластеров K_A и K_B под куполом $DP_E F$ определяется по конноде, пересекающей точки купола, так же, как по рис. 1.

При температурах ликвидуса начинается кристаллизация. Ниже ликвидуса $T_A M$ из зоны $жс+K_A$ формируются α -твердые растворы и система переходит в состояние $жс+\alpha_\tau$. Аналогично, ниже ликвидуса

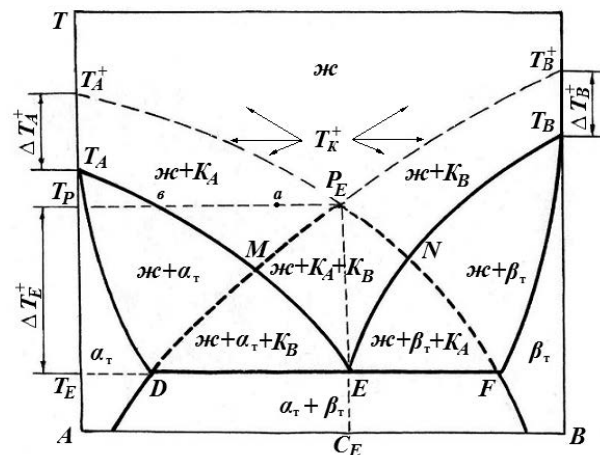


Рис. 2. Схема последовательных процессов кластеризации и равновесной кристаллизации для всех расплавов в бинарной системе с ограниченной взаимной растворимостью компонентов

$T_B N$ формуються β -тверді розчини і стан $\mathcal{L} + K_B$ переходить в стан $\mathcal{L} + \beta$. Нижче ліквідусної лінії ME область $\mathcal{L} + K_A + K_B$ переходить в область $\mathcal{L} + \alpha + K_B$ (т.е. суміш кристалів α -твердого розчину, кластерів K_B і залишкової рідини). Аналогічно нижче ліквідусної лінії NE в заевтектичній зоні стан $\mathcal{L} + K_A + K_B$ переходить в стан $\mathcal{L} + \beta + K_B$ (т.е. суміш кристалів β -твердого розчину, кластерів K_B і залишкової рідини). На лінії солідуса з станів $\mathcal{L} + \alpha + K_B$ і $\mathcal{L} + \beta + K_B$ остаточно формуються залишки α і β в формі евтектичних сумішей, які поряд з уже сформованими кристалами α і β нижче ліквідусів $T_A M$ і $T_B N$ утворюють суміш твердих розчинів $\alpha + \beta$. На лінії DE – це великі кристали α плюс евтектична суміш $\alpha + \beta$, а на лінії EF – великі кристали β плюс дрібна механічна суміш $\alpha + \beta$.

Розглянемо тепер область метастабільного стану переохолоджених сплавів. Для зручності (щоб не загромождати малюнок не обов'язковими деталями) розглянемо бінарну систему компонентів A і B без їх взаємної розчинності (рис. 3). Нанесемо на неї як точки T_K^+ , так і температури T_{min} . Лінії $T_A^+ P_E T_B^+$ і $T_{min_A}^- E' T_{min_B}^-$, утворені цими температурами характеризують всю область існування кристалоподібних кластерів відносно кривої ліквідуса. Очевидно, що в процесі охолодження від T_K^+ до T_{min} в розплаві кількість кластерів збільшується, досягаючи критичних концентрацій на лініях $T_{min_A}^- E'$ і $T_{min_B}^- E'$. При цьому нижче температур ліквідуса $T_A E$ і $T_B E$ частину кластерів перетворюється в стійкі зародки кристалів A (або B), а переохолоджений розплав можна розглядати як співіснування зародків, кристалоподібних і некристалоподібних кластерів. Їх взаємна концентрація залежить від умов (температури, зовнішніх впливів, домішок і т.д.). При досягненні критичних концентрацій кластерів-зародків, останні зближуються і коагулюють між собою, утворюючи первинний твердий конгломерат об'ємом V_x . При цьому виділяється теплота коагуляції, що сприяє підвищенню температури від T_{min} до T_L і випадінню кристалів A в доевтектичній області і кристалів B в заевтектичній області. При цьому розплав бідніє другим компонентом, а наступна кристалізація знову починається на лінії ліквідуса і остаточно закінчується при температурі солідуса T_E . Як показують останні дані [8, 9], кристалізація сплавів з переохолодженого стану відбувається як би в два етапи. Перший – поблизу T_L з випадінням кристалів A і другий – поблизу евтектичної температури T_E . Очевидно, що при бідненні розплаву молекулами другого компонента після появи кристалів першого компонента, наступне утворення кристалів як A , так і B відбувається з деяким запізненням і здійснюється вже поблизу T_E . Штриховані ділянки на рис. 3 характеризують наявність кластерів складу A і B вище, так і нижче ліній ліквідуса $T_A E$ і $T_B E$. Область $D'DP_E F F'D'$, позначена перетинаючими штрихами, характеризує під «куполем» зону співіснування кластерів K_A і K_B в докристалізаційний період в переохолодженому метастабільному розплаві. Лінія $OP_E Q$, що обмежує область сумішних кластерів $\mathcal{L} + K_A + K_B$ від рідини, в якій переважають кластери одного компонента, нагадує своєрідну криву розшарування.

В докристалізаційний період штрихована площа фігури $T_A^+ P_E E' T_{min_A}^- T_A^+$ характеризує стан рідини плюс кластери K_A речовини A , т.е. $\mathcal{L} + K_A$ в доевтектичній зоні, а площа фігури $T_B^+ T_{min_B}^- E' P_E T_B^+$ – стан $\mathcal{L} + K_B$ в заевтектичній зоні, як вище, так і нижче ліній ліквідуса. Нижня частина цих областей $OMP_E N Q E' O$, утворена при перетині фігур $T_A^+ P_E E' T_{min_A}^- T_A^+$ і $T_B^+ T_{min_B}^- E' P_E T_B^+$, характеризує стан рідини плюс сумішні кластери K_A і K_B , т.е. $\mathcal{L} + K_A + K_B$.

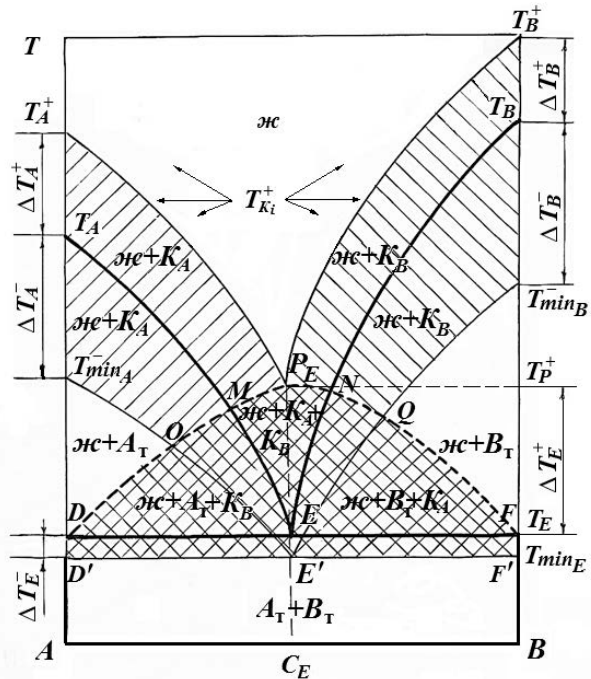


Рис. 3. Схема кластеризації розплавів, починаючи від температур $T_{K_i}^+$ вище лінії ліквідуса і закінчуючи метастабільною з нижніми границями $T_{min_i}^-$, на прикладі сплавів без взаємної розчинності компонентів

После начала неравновесной кристаллизации температуры T_{min}^- для всех сплавов поднимаются до линии ликвидуса. При этом прекращают свое существование метастабильные области $T_A E' T_{min_A}^- T_A$ и $T_B E' T_{min_B}^- T_B$. При неравновесной кристаллизации в начальный период образуются кристаллы A в доэвтектической зоне и кристаллы B в заэвтектической зоне. В дальнейшем кристаллизация от температур ликвидуса до температур солидуса носит обычный равновесный характер. При этом область $T_A M D T_A$ отражает состояние жидкость плюс кристаллы компонента A ($\mathcal{J}c+A_t$), а область $T_B N F T_B$ состояние жидкость плюс кристаллы компонента B ($\mathcal{J}c+B_t$). Область под куполом, проходящая через точки M, E, D, M , относится к состоянию жидкость плюс кристаллы компонента A плюс кластеры K_B компонента B ($\mathcal{J}c+A_t+K_B$) в доэвтектической зоне. Область, проходящая через точки N, F, E, N , относится к состоянию жидкость плюс кристаллы компонента B плюс кластеры K_A компонента A ($\mathcal{J}c+B_t+K_A$) в заэвтектической зоне. По мере охлаждения расплава и приближения температуры к линии солидуса из оставшейся жидкости в доэвтектической зоне наряду с образовавшимися крупными кристаллами A в области $T_A M D T_A$, в области $M E D M$ формируются дополнительные мелкие кристаллы A , а из оставшейся (обедненной компонентом A) жидкости и кластеров K_B образуются мелкие кристаллы B_t . Таким образом, при температуре солидуса окончательно образуется смесь крупных кристаллов A_t и эвтектики из мелких кристаллов A_t+B_t . Аналогичная картина имеет место и в заэвтектической области, где при температурах солидуса на линии $E F$ формируются крупные кристаллы B_t и эвтектика из мелких кристаллов A_t+B_t . Концентрация эвтектики уменьшается по мере приближения к точкам D и F , а по мере удаления от этих точек концентрация эвтектики растет, достигая максимума в точке E .

Выводы. Подводя итог, можно сделать вывод о том, что диаграмма состояния, дополненная областями кластерного строения жидкости как выше, так и ниже температуры плавления (ликвидуса) позволяет последовательно проследивать этапы кластеризации жидкой фазы и последующей кристаллизации в соответствии с кластерно-коагуляционной моделью.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Уббелодде А. Р. Расплавленное состояние вещества / А. Р. Уббелодде. – М.: МГУ, 1986. – 264 с.
2. Регель А. Р. Физические свойства электронных расплавов / А. Р. Регель, В. М. Глазов. – М.: Наука, 1980. – 296 с.
3. Архаров В. И. О внутренней адсорбции в расплавах / В. И. Архаров, И. А. Новохатский // Доклады АН СССР. – 1969. – Т. 185, № 5. – 1069 с.
4. Архаров В. И. К вопросу о трактовке механизма фазовых превращений на основе диаграмм равновесных состояний сплавов / В. И. Архаров // Физика твердого тела: Респ. межвед. науч.-техн. сборник. – Киев-Донецк: Вища школа, 1979. – Вып. 9. – С. 73–80.
5. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей / В. И. Данилов. – К.: Изд-во АН Украинской ССР, 1956. – 568 с.
6. Кидяров Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б. И. Кидяров. – Новосибирск: Наука, 1979. – 79 с.
7. Александров В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
8. Hohnе G. Methods of Phase Diagrams Determination / G. Hohnе, I. Zhao // GE Global Research, 2007. – 505 p.
9. Александров В. Д. Расхождение экзотермических эффектов при кристаллизации расплавов бинарных углеводородов / В. Д. Александров, Н. В. Щebetовская // Расплавы. – 2014. – Вып. 1. – С. 72–77.

Поступила в редакцию 14.03.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Розроблено схеми кластеризації рідини та її подальшої кристалізації при охолодженні сплавів з обмеженою розчинністю і без взаємної розчинності компонентів. Показано, що перехід від рідкого бінарного розчину до твердої фази відбувається за двома паралельними напрямками як в до-, так і в заэвтектичних областях. Перше – це утворення великих кристалів A і B (або α - і β - твердих розчинів). Друге – утворення дрібних змішаних кристалів евтектичного складу. Проаналізовано динаміку зміни кластерного стану розплаву в міру квазірівноважної кристалізації і нерівноважної кристалізації з переохладженого метастабільного стану.

Ключові слова: розплави, бінарна система, сплави з обмеженою розчинністю, сплави без взаємної розчинності компонентів, кластеризація, рівноважна і нерівноважна кристалізація, тверді розчини, евтектика.

SUMMARY

Schemes clustering liquid and its subsequent crystallization by cooling the alloy with limited solubility and no mutual solubility of the components. It is shown that the transition from a binary mixture of liquid to the solid phase occurs in two parallel lines as in the pre- and in hypereutectic areas. First is a formation of large crystals A and B (or α - and β - solid solution). Second is the formation of small crystals of mixed composition of the eutectic. The dynamics of changes in the cluster state of the melt as a quasi-equilibrium solidification and nonequilibrium solidification of a metastable supercooled state.

Keywords: melts, the binary system, alloys with limited solubility, alloys without mutual solubility of components, clustering, equilibrium and non-equilibrium crystallization, solid solutions, eutectic.

УДК 547.292'2:541.127/128

О. В. Баранова, В. С. Дорошкевич, А. Н. Шендрик

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ
АМИНОЛИЗА 4-НИТРОФЕНИЛОВОГО ЭФИРА N-БЕНЗИЛОКСИКАРБОНИЛГЛИЦИНА
В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ**

Изучено влияние структуры катализатора межфазного переноса на скорость реакции аминолита активированных эфиров анионной формой аминокислоты в режиме скорость определяющей стадии массопереноса. Увеличение липофильности катионной части катализатора приводит к более высокой активности соли.

Ключевые слова: межфазный катализ, аминолит, ониеые соли, кинетика, экстракционные равновесия.

Введение. Межфазный катализ (МФК) в системах, содержащих две несмешивающихся фазы и катализатор межфазного переноса, нашел широкое применение в синтетической органической химии. Он используется в реакциях утилизации экотоксикантов и высокотоксичных веществ, успешно реализуется в реакциях «зеленой» химии, в синтезах новых веществ [1–5]. Несмотря на широкое практическое применение МФК-реакций в промышленности, теоретическая база метода МФК остается незавершенной [6, 7]. Наличие экспериментально обоснованных знаний относительно количественных закономерностей переноса реагентов катализатором через поверхность раздела фаз в зону их взаимодействия и скорости этого взаимодействия является необходимым для управления процессом в избранном экспериментальном направлении. МФК – реакции ацильного переноса в двухфазной системе жидкость/жидкость могут рассматриваться как модели ферментативных процессов. Поэтому их теоретическое изучение позволяет прояснить тонкие детали механизмов ферментативного катализа [8].

Экспериментальная часть. *Методика исследования скорости реакции в двухфазной системе.* Реакцию проводили в закрытом термостатируемом сосуде при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Сливали равные объемы бутанола-1 и глицинового буферного раствора (рН 10,4), добавляли навеску катализатора. Смесь термостатировали не менее 15 мин при 298 К. Добавляли навеску субстрата, момент его прибавления принимали за начало реакции. Через определенные промежутки времени из реакционной смеси, не прекращая перемешивания, отбирали пробы объемом 0,1 мл и вливали в раствор 0,1 М соляной кислоты для остановки реакции. Измеряли оптическую плотность раствора при длине волны $\lambda = 320$ нм (4-нитрофенол). Концентрацию 4-нитрофенола рассчитывали по специально построенным калибровочным прямым на искусственно приготовленных смесях в тех же условиях. Константы скорости реакции аминолита в двухфазной системе рассчитывали из уравнения:

$$\ln a/(a-x) = k_{\text{эф}} \cdot t,$$

где a и x – концентрация (М) эфира и продукта реакции в момент времени t (с), $k_{\text{эф}}$ – наблюдаемая константа скорости реакции аминолита псевдопервого порядка (с⁻¹).

Методика исследования скорости в отделенной органической фазе. Равные объемы бутанола-1 и глицинового буферного раствора (рН = 10,4) перемешивали в термостатируемом сосуде при температуре 298 К не менее 15 мин., добавляли навеску катализатора. Водную и органическую фазы разделяли центрифугированием (1500 об/мин.). Отделенную органическую фазу помещали в термостатируемую кювету спектрофотометра, прикапывали раствор субстрата в диоксане и измеряли оптическую плотность при длине волны 410 нм (накопление 4-нитрофенолят-аниона). Наблюдаемые константы скорости k (с⁻¹) рассчитывали по формуле

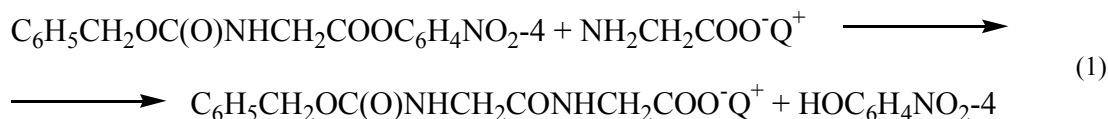
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{D_{\infty} - D_0}{D_{\infty} - D_t},$$

где D_0 , D_t и D_{∞} – оптическая плотность раствора в начальный момент времени, в момент времени t и по завершению реакции.

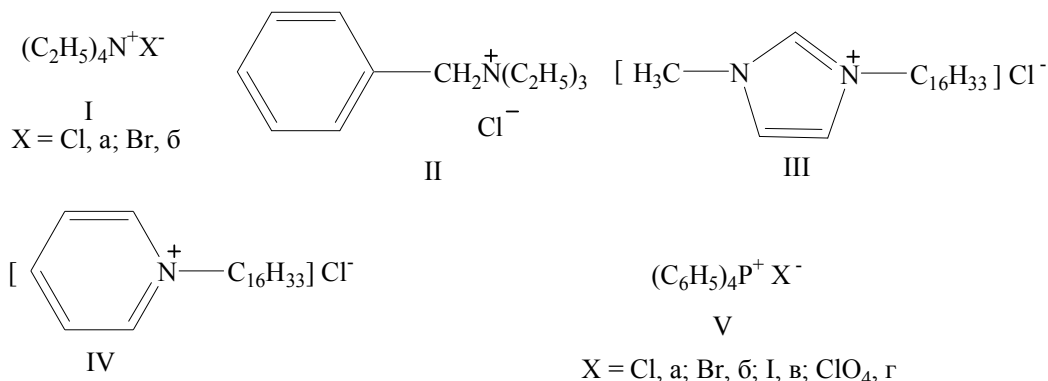
Кинетические измерения проведены на спектрофотометре Specord S-300, измерение рН – на иономере И-160МИ.

Результаты и их обсуждение. В литературных источниках практически отсутствуют сведения о влиянии структуры катализатора на скорость межфазных реакций ацильного переноса в двухфазных системах жидкость/жидкость, которые протекают в режиме лимитирующей скорости стадии массопереноса. Целью данной работы является изучение влияния структуры межфазного катализатора на скорость реакции аминолита активированных эфиров аминокислот при различных скорости лимитирующих стадиях: химическое взаимодействие в органической фазе и массоперенос ионного реагента через поверхность раздела фаз.

В качестве модельной нами выбрана реакция аминолита 4-нитрофенилового эфира N-бензилокси-карбонилглицина анионной формой глицина (1):

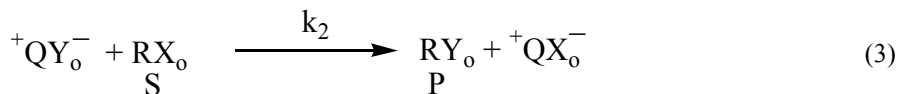
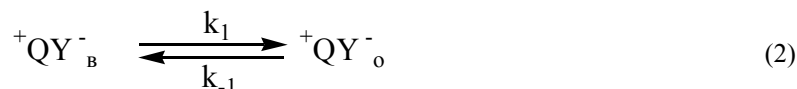


Нами изучена кинетика реакции (1) в двухфазной системе н-бутанол/глициновый буферный раствор (pH = 10,4) при объемном соотношении фаз 1:1 в присутствии катализаторов межфазного переноса I–V.



Концентрация межфазного катализатора $[\text{Q}^+\text{X}^-]$ варьировалась от 0 до $1 \cdot 10^{-2}$ М (в расчете на двухфазную систему), субстрата $[\text{S}] = [\text{RX}] = 1 \cdot 10^{-2}$ М, глицина $[\text{Y}^-] = 0,1$ М.

Поскольку процесс (1) протекает по экстракционному механизму, его можно представить в виде следующей формальной схемы, включающей перенос ионного реагента через поверхность раздела фаз (2) и собственно химическое взаимодействие в объеме органической фазы (3):



где Q^+ – катион межфазного катализатора, Y^- – глицинат-ион, RX – субстрат, RY – продукт реакции, индексы «о» и «в» – органическая и водная фазы соответственно.

Так как реакция (3) протекает в объеме органической фазы [9], уравнение скорости реакции имеет следующий вид:

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[{}^+\text{QY}^-]_{\text{о}} \cdot [\text{RX}]_{\text{о}} \quad (4)$$

Применение принципа стационарных концентраций к данной системе приводит к выражению (5), можно написать выражение для скорости образования продуктов (9) и (10).

$$k_1[\text{Y}^-]_{\text{в}} \cdot [\text{Q}^+\text{X}^-]_{\text{о}} = (k_{-1} \cdot [\text{X}^-]_{\text{о}} + k_2[\text{RX}]_{\text{о}}) \cdot [\text{Q}^+\text{Y}^-]_{\text{о}} \quad (5)$$

$$[\text{Q}^+\text{Y}^-]_{\text{о}} = \frac{k_1[\text{Y}^-]_{\text{в}} \cdot [\text{Q}^+\text{X}^-]_{\text{о}}}{k_{-1}[\text{X}^-]_{\text{о}} + k_2[\text{RX}]_{\text{о}}} \quad (6)$$

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{Y}^-]_{\text{в}} \cdot [\text{Q}^+\text{X}^-]_{\text{о}}}{k_{-1}[\text{X}^-]_{\text{о}} + k_2[\text{RX}]_{\text{о}}} \cdot [\text{RX}]_{\text{о}} \quad (7)$$

$$K_{\text{Y/X}}^{\text{сел}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{Q}^+\text{Y}^-]_{\text{о}} \cdot [\text{X}^-]_{\text{о}}}{[\text{Q}^+\text{X}^-]_{\text{о}} \cdot [\text{Y}^-]_{\text{в}}} \quad (8)$$

$$-\frac{d[\text{S}]}{dt} = \frac{K_{\text{Y/X}}^{\text{сел}} \cdot k_2 [\text{Y}^-]_{\text{в}} \cdot [\text{Q}^+\text{X}^-]_{\text{о}} \cdot [\text{RX}]_{\text{о}}}{[\text{X}^-]_{\text{о}} + \frac{k_2}{k_{-1}} \cdot [\text{RX}]_{\text{о}}} \quad (9)$$

$$-\frac{d[S]}{dt} = \frac{k_2[Q^+Y^-]_o \cdot [RX]_o}{1 + \frac{k_2 \cdot [RX]_o}{k_{-1} \cdot [X^-]_o}} \quad (10)$$

При условии содержания субстрата преимущественно в органической фазе т.е. $[RX]_o \gg [X^-]_o$, и при соотношении $k_2/k_{-1} \approx 1$, уравнение (10) можно записать в виде:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{-1}[Q^+Y^-]_o[X^-]_o \quad (11)$$

Как видно из (11) суммарная скорость изучаемого процесса зависит от концентрации $[Q^+Y^-]$ -активной формы межфазного катализатора в органической фазе.

В таблице представлены значения констант скорости аминолиза в двухфазной системе и отделенной органической фазе в присутствии различных катализаторов межфазного переноса.

Таблица

Наблюдаемые константы скорости k_n (c^{-1}) для процесса расходования 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в двухфазной системе (дф) н-бутанол/глициновый буферный раствор pH 10,4 и в отделенной органической фазе (оф) этой системы в присутствии межфазных катализаторов I–IX (m, M), 298 K

Катализатор	m·10 ³ , M	k _n ·10 ³ , c ⁻¹ дф	k _n ·10 ³ , c ⁻¹ оф	Катализатор	m·10 ³ , M	k _n ·10 ³ , c ⁻¹ дф	k _n ·10 ³ , c ⁻¹ оф
I а	0,1	1,6±0,3	1,8±0,1	I б	0,1	1,6±0,3	1,9±0,1
	0,5	2,0±0,4	2,1±0,1		0,5	2,0±0,1	2,2±0,1
	1	2,3±0,3	1,9±0,1		1	2,1±0,2	2,1±0,1
	2	2,8±0,1	1,8±0,1		2	2,0±0,5	1,9±0,1
	3	2,9±0,1	1,9±0,1		3	2,0±0,1	1,9±0,3
	5	2,7±0,1	2,2±0,1		5	2,0±0,3	1,9±0,2
	10	3,7±0,2	3,1±0,2		10	2,1±0,1	2,2±0,1
II	0,1	1,6±0,2	2,6±0,2	III	0,1	2,7±0,1	9,2±0,3
	0,5	2,2±0,3	4,0±0,2		0,5	2,9±0,2	14±1
	1	2,7±0,1	3,9±0,5		1	2,5±0,2	22±1
	2	3,3±0,3	5,7±0,5		2	3,6±0,3	32±2
	3	3,5±0,5	5,9±0,3		3	4,1±0,3	30±1
	5	3,9±0,8	7,6±0,2		5	4,8±0,1	32±1
	10	5,4±0,2	8,9±0,2		10	4,6±0,1	31±2
IV	0,5	2,5±0,1	6,6±0,2	V а	0,05	1,7±0,2	5,1±1,1
	1	4,9±0,1	9,2±0,6		0,5	2,5±0,2	6,6±0,4
	2	5,0±0,6	12±1		1	3,5±0,3	10±1
	5	6,2±0,3	19±1		2	3,6±0,2	16±1
					5	4,5±0,1	18±1
V б	0,05	2,6±0,1	3,6±0,2	V б	0,1	2,7±0,1	4,5±0,3
	0,1	3,2±0,1	5,4±0,2		0,5	2,5±0,1	6,3±0,3
	0,5	4,3±0,2	8,2±0,3		1	2,6±0,2	5,7±0,1
	1	4,7±0,1	11±1		2	2,9±0,1	6,7±0,3
	2	4,9±0,1	15±1		3	3,1±0,2	6,6±0,3
	3	5,3±0,1	21±1		5	3,4±0,1	9,4±0,4
	5	5,4±0,1	28±1		10	4,6±0,5	10±1
	10	5,5±0,2	29±1				
V г	0,05	1,4±0,1	2,6±0,1	V г	2	1,9±0,1	3,3±0,1
	0,1	2,2±0,2	2,4±0,1		3	1,9±0,2	3,5±0,1
	0,5	2,0±0,2	2,6±0,1		5	2,2±0,1	3,7±0,3
	1	1,8±0,3	2,9±0,1		10	2,1±0,1	4,3±0,3

При сравнении констант скорости реакции аминолиза (табл.) в двухфазной системе и в органической фазе обращают на себя внимание следующие факты. Соль со слабо липофильным катионом Iб практически не ускоряет реакцию аминолиза. Соль Ia является несколько лучшим катализатором по сравнению с Iб, причем скорость в двухфазной системе превышает скорость в отделенной органической фазе, что свидетельствует о том, что в присутствии Ia реакция происходит на поверхности раздела фаз. Увеличение липофильности катиона в случае II приводит к более высокой активности соли, которая заметно возрастает в случае аммониевых солей с длинным углеводородным радикалом – III, IV.

Сравнение констант скорости аминолиза в двухфазной системе и органической фазе показывает, что в присутствии всех изучаемых катализаторов межфазного переноса (исключая Ia, Iб) скорость реакции в органической фазе намного выше скорости в двухфазной системе. Аналогичная ситуация характерна для солей тетрафенилфосфония с различными анионами (V а, б, в, г).

Следовательно, в изучаемых концентрационных условиях для аммониевых солей с липофильным катионом и солей тетрафенилфосфония, которые хорошо переносят анион Y^- из водной фазы в органическую [11] происходит смена лимитирующей скорости стадии, т.е. реакция в органической фазе перестает быть скоростьюопределяющей, а величины k_{df} , скорее всего, характеризуют скорость массопереноса ионных форм реагентов через поверхность раздела фаз.

На рис. 1 изображены зависимости наблюдаемых констант скорости реакции аминолита в двухфазной системе (а) и отделенной органической фазе (б) полученные в присутствии солей с постоянным анионом Q^+X^- ($X = Cl^-$) и варьировании структуры катионной части. Как видно из рис. 1, при постоянстве аниона соли наблюдаемая константа скорости реакции в органической фазе возрастает по мере увеличения липофильности катиона (переход от Ia, II, к III и IV). По-видимому, это связано с увеличением степени переноса аниона Y^- в органическую фазу. Примерно такой же активностью обладает и соль Va.

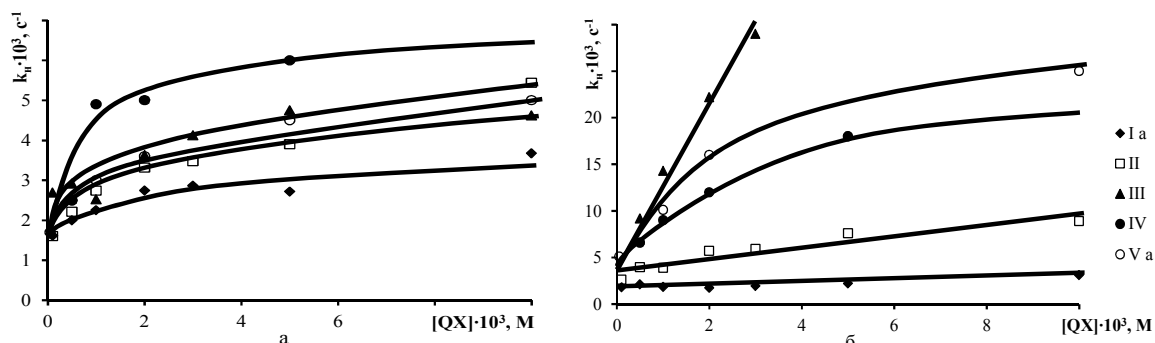


Рис. 1. Зависимость наблюдаемых констант скорости реакции (1) k_{df} , s^{-1} в двухфазной (а) и отделенной органической (б) фазе от концентрации катализатора межфазного переноса $[QX]$, М., 298 К

При варьировании структуры катионной части межфазного катализатора для реакции (1) наблюдается следующий ряд активности $III > Va > IV > II$. Обращает на себя внимание довольно "быстрый" выход констант скорости на предельные значения для солей III и IV, хотя для соединений Va и II после резкого загиба кривой в области малых концентрации катализатора ($\approx 2 \cdot 10^{-3}$ М) наблюдается медленный подъем кривых. Это, видимо, связано с многостадийным характером процесса массопереноса, который изображен на схеме (рис. 2).

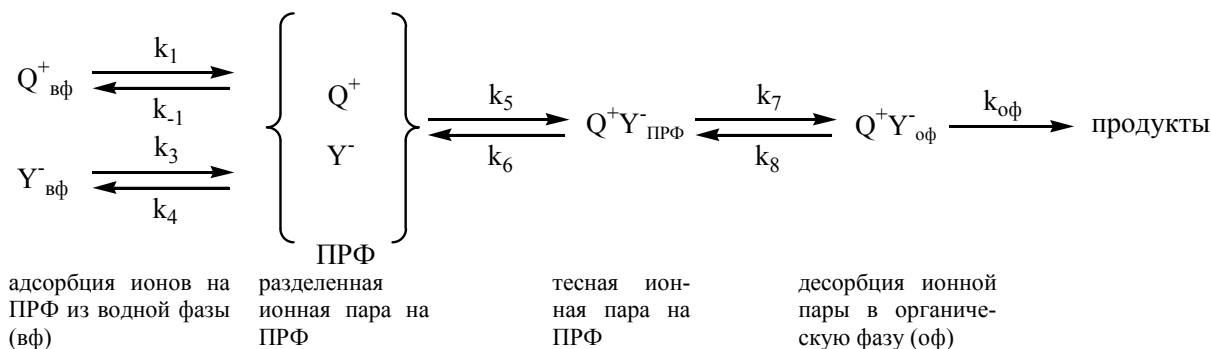


Рис. 2. Массоперенос анионов через поверхность раздела фаз (ПРФ) катализаторами межфазного переноса в двухфазной системе жидкость/жидкость.

Согласно рис. 2, на стадии переноса частиц из воды к ПРФ мигрирует только анион, а на стадии переноса из органической фазы к ПРФ – ионная пара. Быстрый выход скорости изучаемого процесса (1) на предельные значения можно объяснить тем, что ПРФ легко насыщается ионной парой Q^+Y^- . При этом $Q^+Y^-_{пф}$ для липофильных катализаторов III и IV является реагирующей частицей. Быстрый химический процесс происходит на ПРФ без перехода ионной пары вглубь органической фазы. При катализе солями Va и II ионная пара Q^+Y^- прежде чем прореагировать с субстратом успевает проникнуть вглубь органической фазы, поэтому по мере увеличения концентрации катализатора скорость реакции продолжает возрастать.

Из рис. 1, а видно, что "предельная" эффективная скорость массопереноса слабо зависит от природы катиона, причем порядок изменения скорости несколько иной, чем для органической фазы: $Va > II > IV > III$. Однозначно трудно объяснить этот порядок, т.к. в уравнения (5) и (6) входит концентрация «активной» формы межфазного катализатора в органической фазе $Q^+Y^-_{оф}$, которая может в случае различных

катализаторов не совпадают с предельной растворимостью ионной пары в органической фазе. Скорее всего, это концентрация ионных пар на ПРФ, т.е. $[Q^+Y^-]_{\text{прф}}$, которую определить экспериментально не представляется возможным.

Влияние аниона межфазного катализатора на скорость реакции (1) было изучено на примере различных солей тетрафенилфосфония. Значения наблюдаемых констант скорости реакции аминолита в органической фазе уменьшаются в ряду: $V_a > V_b > V_v > V_r$ (рис. 3).

Этот порядок как раз связан с уменьшением степени переноса Q^+Y^- в органическую фазу по мере уменьшения сольватации аниона водой [12]. Ионная пара $\{Q^+ClO_4^-\}$ сама по себе очень хорошо переносится в органическую фазу, поэтому конкуренция процесса переноса ионной пары Q^+Y^- выражена совсем слабо.

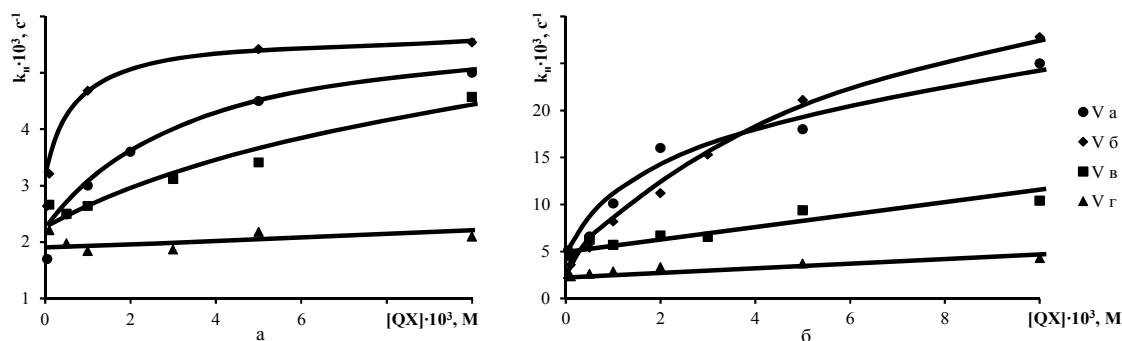


Рис. 3. Зависимости наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка k_p , s^{-1} реакции аминолита 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в двухфазной (а) и отделенной органической (б) фазе в присутствии различных солей тетрафенилфосфония

Как видно из рис. 3, имеет место примерно тот же порядок зависимости "предельной" скорости массопереноса от природы аниона, причем соль V_r в двухфазной системе вообще не проявляет каталитических свойств. Причина также в сольватации аниона: чем меньше сольватирован анион, тем он легче удерживается в органической фазе, и наоборот.

Выводы. С увеличением липофильности катиона катализатора проявляется более высокая активность соли, которая заметно возрастает в случае аммониевых солей с длинным углеводородным радикалом в условиях скоростylimитирующей стадии массопереноса. Порядок зависимости "предельной" скорости массопереноса от природы аниона $Cl^- > Br^- > I^- > ClO_4^-$ связан с уменьшением степени переноса Q^+Y^- в органическую фазу по мере уменьшения сольватации аниона межфазного катализатора водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Maruoka K. Asymmetric Phase Transfer Catalysis / K. Maruoka. – Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA., 2008. – 207 p.
2. Yang H.-M. Green Conversion of Phenolic Compound to Benzoate Over Polymer-Supported Phase-Transfer Catalysts / Hung-Ming Yang, Chin-Chen Huang // Catal Lett. – 2009. – No 128. – P. 235–242.
3. Justinus A. B. Phase-transfer catalysis: a new rigorous mechanistic model for liquid-liquid systems / A. B. Satrio Justinus, L. K. Doraiswamy // Chemical Engineering Science. – 2002. – No 57. – P. 1355–1377.
4. Sasson Y. Hand book of Phase Transfer Catalysis / Y. Sasson, Neumann, Ronny. – London: Academ. & Prof., 1997. – 584 p.
5. Senthamizh Selvi R. The Basic Principle of Phase-Transfer Catalysis, Some Mechanistic Aspects and Important Applications / Selvi R. Senthamizh, R. Nanthini, G. Sukanya // Int.J.Sci.Tech.Res. – 2012. – Vol. 1, No 3. – P. 61–63.
6. Starks Charles M. Phase-Transfer catalysis: fundamentals, applications and industrial perspectives / Charles Starks, Charles Liotta, Marc Halpern. – N. Y.: Chapman & Hall, 1994. – 668 p.
7. Баранова О. В. Оценка каталитической активности хлоридных и бромидных органических солей при щелочном гидролизе сложных эфиров аминокислот / О. В. Баранова, В. С. Дорошкевич, А. Н. Шендрик // Журн. Орг. Химии. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 667–670.
8. Ферменти: структура, механізи дії, модельні системи / А. Ф. Попов, Н. Т. Малєєва, І. В. Капітанов, О. В. Баранова. – Донецьк: ДонНУ, 2013. – 169 с.
9. Аминолит активированных эфиров аминокислот в двухфазной системе бутанол/вода / О. В. Баранова, В. В. Космынин, В. А. Савелова, А. Н. Шендрик // Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2006. – Вип. 1. – С. 302–306.
10. Баранова О. В. Влияние структуры межфазного катализатора на скорость щелочного гидролиза 4-нитрофенилового эфира N-бензилоксикарбонилглицина в системе хлороформ/боратный буферный раствор / О. В. Баранова, В. В. Космынин // Журн. орг. химии. – 2002. – Т. 38, вып. 3. – С. 400–406.

11. Yadav G. D. Insight into green phase transfer catalysis / G. D. Yadav // Topics in Catalysis. – 2004. – Vol. 29, No 3–4. – P. 145–161.
12. Демлов Э. Межфазный катализ / Э. Демлов, З. Демлов. – М.: Мир, 1987. – 485 с.

Поступила в редакцію 27.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Досліджено кінетику реакції амінолізу 4-нітрофенілового етеру N-бензилоксикарбонілгліцину аніонною формою гліцину у двофазній системі n-бутанол/гліциновий буферний розчин pH 10,4 та у відділеній органічній фазі у присутності каталізаторів трансфазного переносу. Збільшення ліпофільності катіону каталізатора приводить до більш інтенсивного масообміну іонами між фазами та підвищенню швидкості ТФК процесу.

Ключові слова: трансфазний катализ (ТФК), аміноліз, онійові солі, кінетика, екстракційні рівноваги.

SUMMARY

It was investigated kinetics of aminolysis reaction of 4-nitrophenyl ester of N-benzyloxycarbonylglycine anionic form of glycine in a two-phase system n-butanol-glycine buffer pH 10.4 and in the separated organic phase in the presence of phase transfer catalysts. Increased lipophilicity cation catalyst leads to a more intensive mass exchange of ions between the phases, which leads to an increase in the speed of the PTC.

Keywords: phase transfer catalysis (PTC), aminolysis, onium salts, kinetics, equilibrium extraction.

УДК 541.127:542.943:535.379

А. В. Белый, Н. И. Белая, Е. Н. Симонова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ КРИТЕРИЕВ ОЦЕНКИ АНТИРАДИКАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРОХИНОНА МЕТОДОМ ПОЛЯРОГРАФИИ

Отработана методика определения активности гидрохинона в реакции с промежуточными продуктами ($O_2^{\cdot-}$ и HO_2^{\cdot}) электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) до пероксида водорода в водных средах на ртутном каплюющем электроде. В качестве первичных критериев оценки антирадикальной активности гидрохинона могут быть использованы как общеизвестный критерий i_d/i_k относительного изменения предельного тока, так и предложенный в работе параметр $\varphi_{1/2}$ потенциала полувольты ЭВ O_2 в присутствии фенола.

Ключевые слова: гидрохинон, электровосстановление кислорода, антирадикальная активность, антиоксидант.

Введение. Известно [1], что неблагоприятные факторы окружающей среды провоцируют в клетках организма человека неконтролируемый рост свободных радикалов. В результате этих процессов происходит нарушение баланса между скоростью образования и обрыва активных кислородных форм, в результате чего естественная антиоксидантная система организма не успевает справиться с лавинообразным увеличением концентрации радикалов, что приводит к оксидативному стрессу.

Важную роль в регуляции указанных процессов играют антиоксиданты (АО) экзогенного происхождения, которые прерывают цепные реакции окисления, образуя малоактивные радикалы, легко выводимые из организма. Наиболее интересными в этом плане являются вещества, содержащие в своей структуре фенольные фрагменты [2]. Особенности антиоксидантного действия этих соединений состоят в том, что они могут инактивировать не только радикалы перекисного окисления липидов, но и активные формы кислорода (АФК) как побочные продукты важнейших метаболических реакций с участием молекулярного кислорода, способные взаимодействовать с нерадикальными соединениями и образовывать новые свободные радикалы.

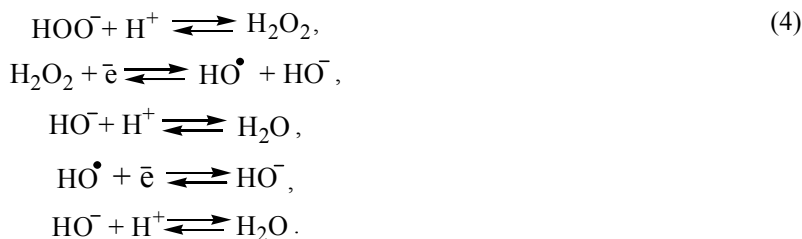
В связи с этим особую актуальность приобретают реакции, моделирующие восстановление кислорода в клетках организма человека и животного. К такой модели относится процесс электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) на катоде, проходящий через образование промежуточных активных радикальных форм кислорода. Однако, проведенный литературный обзор [3–5] показал, что исследование антирадикальной активности (АРА) веществ в процессе ЭВ O_2 проводят либо на твердых электродах, либо на ртутных пленочных электродах, поверхность которых не обновляется в ходе эксперимента, что приводит к плохой воспроизводимости полученных результатов и невысокой точности полученных кинетических параметров.

Целью настоящей работы является отработка методики определения первичных критериев оценки антирадикальной активности (АРА) гидрохинона в реакции с промежуточными продуктами ($O_2^{\cdot-}$ и HO_2^{\cdot}) катодного восстановления кислорода (ЭВ O_2) до пероксида водорода в водных средах методом полярографии.

Экспериментальная часть. В качестве фенольного антиоксиданта использовали гидрохинон, очищенный согласно литературной методике [6]. Для приготовления водного фоновго раствора (фосфатного буфера) со значением $pH=6,86$, близкой к физиологической норме, использовали набор стандарт-титров. Антирадикальную активность полученных экстрактов изучали в процессе катодного электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) при $T=293\pm 2$ К методами постоянно-токовой полярографии. Исследования проводили на полярографе ПУ-1 в герметичной термостатируемой ячейке с контролем атмосферы и подачей антиоксиданта в реакционную смесь. Рабочим электродом служил ртутный каплюющий электрод, электродом сравнения – донная ртуть. Скорость развертки потенциала составляла 2 – 2,5 мВ/с, диапазон рабочих потенциалов (φ) от 0 до -1 В.

Результаты и их обсуждение. В качестве модельной системы для исследования антирадикальных свойств гидрохинона как фенольного антиоксиданта служил процесс электровосстановления кислорода до перекиси водорода в водной среде на ртутном каплюющем электроде, протекающий по механизму аналогичному восстановлению кислорода в клетках организма человека и животных [3]. В кислых и нейтральных средах ЭВ O_2 на ртутном каплюющем электроде реализуется в несколько стадий по следующей схеме [4]:





При этом наблюдаются (рис. 1) две полярографические волны: первая соответствует восстановлению O_2 до H_2O_2 , а вторая – H_2O_2 до H_2O . В работе исследовали первую волну ЭВ O_2 , соответствующую стадиям (1)–(4), когда на поверхности электрода в качестве промежуточных продуктов восстановления образуются активные кислородные радикалы ($\text{O}_2^{\cdot-}$ – супероксид анион-радикал, $\text{HO}\cdot$ – гидропероксильный радикал) и пероксид водорода как конечный продукт.

Для установления методики определения активности гидрохинона (PhOH) в процессе восстановления O_2 до H_2O_2 на РКЭ были проведены:

- 1) установление времени полного насыщения раствора фоновый электролита O_2 ;
- 2) идентификация пика ЭВ O_2 ;
- 3) определение величины остаточного тока;
- 4) установление диапазона рабочих концентраций PhOH;
- 5) определение первичных параметров оценки АРА вещества.

Поскольку концентрация кислорода подвержена колебаниям в зависимости от температуры и давления окружающей среды, что явно усложняет методику, то для устранения необходимости контроля кислорода в растворе перед вводом антиоксиданта фосфатный буфер, помещенный в электрохимическую ячейку, барботировали кислородом и перемешивали при помощи механической мешалки в течение 15 мин. со скоростью 300 об/мин до полного насыщения. После успокоения в течение 10 сек. снимали полярограмму тока ЭВ O_2 . Было установлено (рис. 2), что дальнейшее увеличение времени барботирования не приводит к росту предельного тока i_d (в мкА), что свидетельствует о полном насыщении фоновый раствора кислородом, равном его растворимости в данном растворителе.

Пик восстановления кислорода идентифицировали при помощи барботирования аргона через исследуемый раствор. Пик ЭВ O_2 (i_0) на полярограммах полностью исчезал при барботировании аргоном в течение 20–30 мин (рис. 2). Это позволило измерить величину так называемого остаточного тока ($i_{\text{ост.}}$), который обычно искажает форму полярографической волны и мешает правильному измерению силы предельного диффузионного тока (i_d). Поэтому дальнейшее измерение тока восстановления O_2 проводили с учетом установленной величины остаточного тока как $i_d = i_0 - i_{\text{ост.}}$.

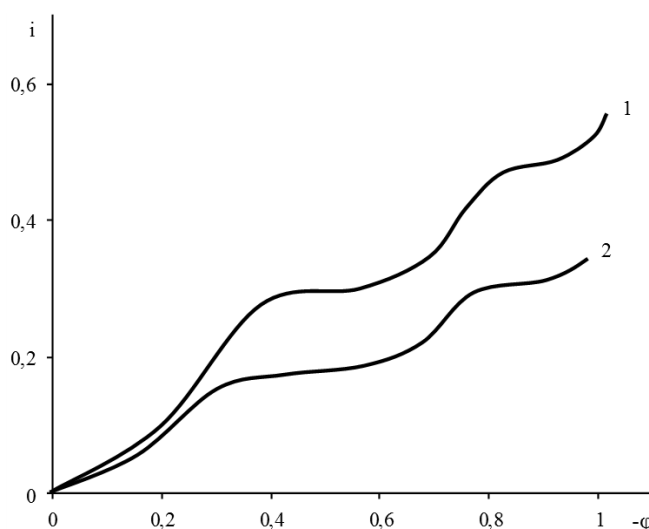


Рис. 1. Полярограммы тока ЭВ O_2 в фосфатном буфере с $\text{pH}=6,86$ при $T=293\pm 2\text{K}$ в присутствии гидрохинона ($C=6,8\cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$) (2) и без добавок (1)

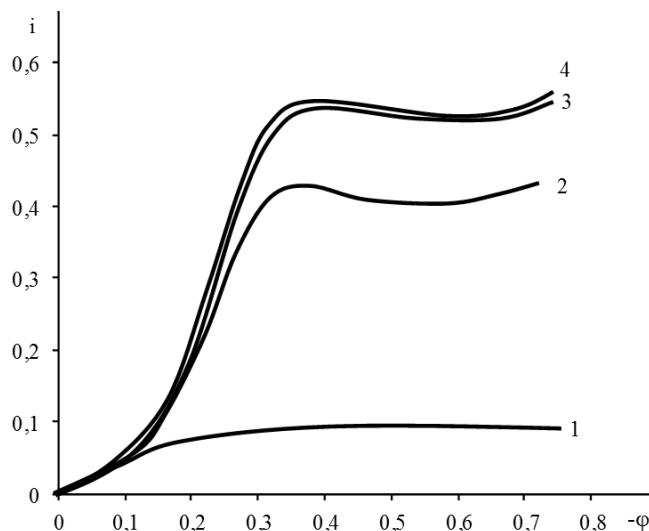


Рис. 2. Полярограмма тока ЭВ O_2 в фосфатном буфере с $\text{pH}=6,86$ при $T = 293\pm 2\text{K}$, насыщенном кислородом в течении: 2–10 мин.; 3–20 мин.; 4–30 мин.; 1 – линия остаточного тока при отсутствии кислорода в фоновом растворе электролита

По представленной методике исследовали влияние на катодное ЭВ O_2 фенольного антиоксиданта – гидрохинона, который быстро вступает во взаимодействие с АФК и способен влиять на кинетику процесса, уменьшая ток восстановления кислорода (рис. 1). Для этого делали съемку полярограммы фонового фосфатного буфера. При отсутствии посторонних пиков раствор считался чистым. Затем в электрохимическую ячейку добавляли раствор гидрохинона с заданной концентрацией, перемешивали раствор 20 сек., время успокоения – 10 сек. и фиксировали изменение тока ЭВ O_2 . Строгое выдерживание времени и скорости перемешивания и успокоения раствора значительно уменьшает ошибку эксперимента. При полярографировании исследуемой системы в присутствии гидрохинона наблюдается смещение потенциала полувольты $\phi_{1/2}$ в более положительную область и уменьшение величины предельного тока, который является кинетическим i_k (рис. 3), поскольку, согласно перечисленным характерным признакам [7, 8], в системе протекает электродный процесс с последующей лимитирующей химической реакцией.

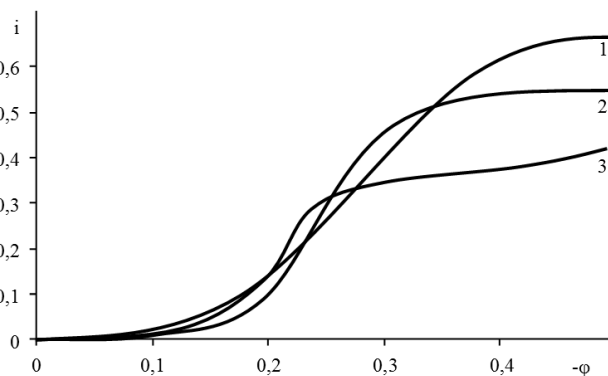
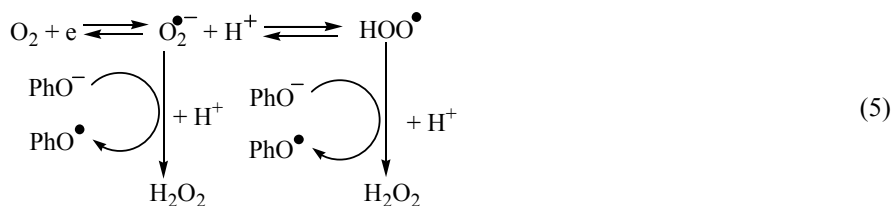


Рис. 3 – Полярограммы тока ЭВ O_2 в фосфатном буфере с $pH=6,86$ (1) в присутствии гидрохинона (моль·л⁻¹): 2 – $1,8 \cdot 10^{-5}$; 3 – $3,5 \cdot 10^{-5}$. $T = 293 \pm 2$ К.

Такая реакция может заключаться во взаимодействии ионизированных форм фенолят-ионов (PhO^-) с кислородными радикалами ($O_2^{\bullet-}$ – супероксид анион-радикал, HO_2^{\bullet} – гидропероксильный радикал) с образованием электрохимически неактивного продукта H_2O_2 :



В качестве первичного параметра АРА вещества использовали величину относительного изменения предельного тока ЭВ O_2 в присутствии АО, предложенную в работе [5]:

$$i_d/i_k = (i_0 - i_{ocm})/i_k$$

Величина i_d/i_k показывает во сколько раз уменьшается концентрация O_2 за счет последующей химической реакции кислородных радикалов с гидрохиноном (5). Причем чем больше i_d/i_k , тем выше эффективность АО. Установлено, что гидрохинон обладает выраженной АОА и значительно уменьшает величину предельного тока ЭВ O_2 . Диапазон рабочих концентраций фенола составляет $10^{-5} - 10^{-6}$ моль·л⁻¹. Линейная зависимость относительного изменения предельного тока ЭВ O_2 от концентрации гидрохинона свидетельствует (рис. 4) о взаимодействии его с АФК, которые генерируются в процессе восстановления O_2 до H_2O_2 .

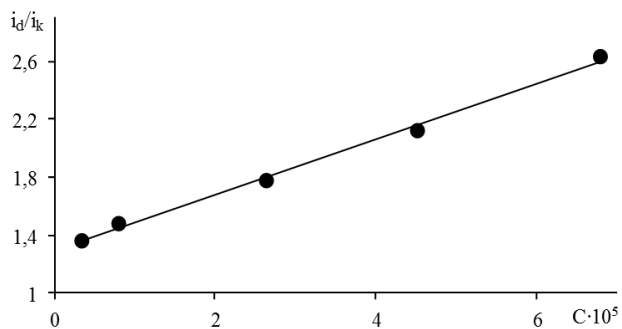


Рис. 4 – Зависимость величины относительного изменения предельного тока ЭВ O_2 (i_d/i_k) от концентрации гидрохинона (моль·л⁻¹)

Примечательно, что смещение в положительную область потенциала полувольты ЭВ O_2 в присутствии гидрохинона $\phi_{1/2}$ по сравнению с волной без добавок (рис. 3) характеризует не только о наличии химической реакции (5), но и может быть характеристикой антирадикальной активности фенола в этой реакции. Такой параметр для подобного типа реакций будет более точным, чем часто применяемый критерий i_d/i_k , поскольку падение концентрации кислорода в системе может осуществляться не только за счет реакции с АФК, но и по реакции молекулярного кислорода с фенольными соединениями [9].

При этом линейный сдвиг потенциала полувольты с ростом концентрации АО в более положительную область указывает на ускорение процесса восстановления кислорода в присутствии гидрохинона (рис. 5) за счет его реакции с кислородными радикалами (5), а значит на рост антирадикальной активности вещества.

Выводы. Отработана методика определения активности гидрохинона в реакции с промежуточными продуктами ($O_2^{\cdot-}$ и HO_2^{\cdot}) электровосстановления кислорода (ЭВ O_2) до пероксида водорода в водных средах на ртутном капаящем электроде.

В качестве первичных критериев оценки антирадикальной активности гидрохинона могут быть использованы как общеизвестный критерий i_d/i_k относительного изменения предельного тока, так и предложенный в работе параметр $\varphi_{1/2}$ потенциала полуволны ЭВ O_2 в присутствии фенола.

Установлена линейная зависимость относительного изменения предельного тока ЭВ O_2 i_d/i_k от концентрации гидрохинона, что свидетельствует о взаимодействии фенольного антиоксиданта с активными формами кислорода, которые генерируются в процессе восстановления O_2 до H_2O_2 .

Линейный сдвиг потенциала полуволны $\varphi_{1/2}$ с ростом концентрации гидрохинона в более положительную область указывает на ускорение процесса восстановления кислорода в присутствии фенола за счет его реакции с кислородными радикалами, что указывает на высокую антирадикальную активность вещества.

Отработанная методика позволит в дальнейшем определить различные кинетические параметры процесса ЭВ O_2 в присутствии фенольных соединений, а также изучить механизм их действия в исследуемой модели.

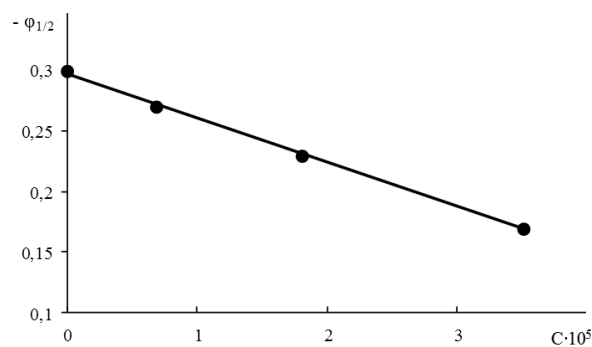


Рис. 5. Зависимость потенциала полуволны ЭВ O_2 ($\varphi_{1/2}$) от концентрации гидрохинона (моль·л⁻¹)

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Меньщикова Е. Б. Окислительный стресс. Патологические состояния и заболевания / Е. Б. Меньщикова. – Новосибирск: Сибирское университетское издательство. – 2008. – 284 с.
2. Vermerris W. Phenolic compound biochemistry / W. Vermerris, R. Nicholson. – Springer, 2006. – 275 p.
3. Исследование антиоксидантных свойств каталазы и супероксиддисмутазы методом вольтамперометрии / Е. И. Короткова, О. И. Липских, М. А. Киселева, В. В. Иванов // Химико-фармацевтический журнал. – 2008. – Т. 42, № 8. – С. 45–47.
4. Korotkova E. I. Investigation of antioxidant and catalytic properties of some biologically active substances by voltammetry / E. I. Korotkova, Y. A. Karbainov, O. A. Avramchik // Analytical and bioanalytical chemistry. – 2003. – Vol. 375. – P. 465–468.
5. Korotkova E. I. Study of antioxidant properties by voltammetry / E. I. Korotkova, Y. A. Karbainov, A. V. Shevchuk // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2002. – Vol. 518. – P. 56–60.
6. Гордон А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд – М.: Мир, 1976. – 541 с.
7. Гейровский Я. Основы полярографии / Я. Гейровский, Я. Кута. – М.: Мир, 1965. – 559 с.
8. Гороховская В.И. Практикум по электрохимическим методам анализа / В. И. Гороховская, В. И. Гороховский. – М.: Высшая школа, 1983. – 190 с.
9. Окисление фенольных антиоксидантов кислородов в водных средах / А. Н. Шендрик, Л. В. Каниболоцкая, И. Д. Одарюк, В. В. Безнос // Украинский химический журнал. – 2009. – Т. 75, № 12. – С. 90–96.

Поступила в редакцию 19.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Відпрацьована методика визначення активності гідрохінона в реакції з проміжними продуктами ($O_2^{\cdot-}$ і HO_2^{\cdot}) електровідновлення кисню (ЕВ O_2) до пероксиду водню у водних середовищах на ртутному крапаючому електроді. У якості первинних критеріїв оцінки антирадикальної активності гідрохінона можуть бути використані як загальновідомий критерій i_d/i_k відносної зміни граничного струму, так і запропонований в роботі параметр $\varphi_{1/2}$ потенціалу напівхвилі ЕВ O_2 у присутності фенолу.

Ключові слова: гідрохінон, електровідновлення кисню, антирадикальна активність, антиоксидант.

SUMMARY

The technique of determining of hydroquinone activity in the reaction with intermediates ($O_2^{\cdot-}$ and HO_2^{\cdot}) of oxygen electroreduction (O_2 ER) to hydrogen peroxide in aqueous media at the dropping mercury electrode worked out. As the primary criteria for evaluation of antiradical activity of hydroquinone can be used both the well-known criterion i_d/i_k (relative change of the limiting current) and the proposed parameter $\varphi_{1/2}$ half-wave potential of O_2 ER in the phenol presence.

Keywords: hydroquinone, oxygen electroreduction, antiradical activity, antioxidant.

УДК 546.41:544.228

А. В. Игнатов, А. О. Жегайло, Д. М. Уточкин, К. И. Колесникова

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ СВИНЦА КАЛЬЦИЕМ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДВОЙНОГО ВАНАДАТА НАТРИЯ СВИНЦА $Pb_8Na_2(VO_4)_6$

Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено образование однофазных твердых растворов $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ в области $0 \leq x \leq 3$ при замещении свинца кальцием в структуре двойного ванадата натрия свинца $Pb_8Na_2(VO_4)_6$. С увеличением степени замещения происходит уменьшение проводимости твердого раствора и возрастание его энергии активации проводимости.

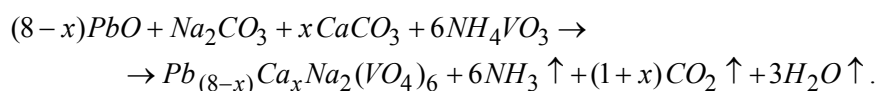
Ключевые слова: твердый раствор, проводимость, апатит, кальций, ванадат натрия свинца.

Введение. Среди веществ, которые широко используются в современной технике, особое место занимают соединения со структурой апатита с общей формулой $M_{10}(AO_4)_6X_2$. В качестве M могут выступать различные катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Eu^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} и др., $A = Si^{4+}$, Ge^{4+} , P^{5+} , V^{5+} , As^{5+} , S^{6+} , Cr^{6+} и т.д., $X = OH^-$, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , O^{2-} , вакансии и другие группы [1, 2]. Одной из важнейших характеристик соединений семейства апатитов является способность к замещению структурных единиц другими ионами, в результате чего образуются твердые растворы. Изменение состава твердого раствора обычно сопровождается изменением его свойств, поэтому модификация соединений, путем замещения одних структурных единиц другими, является одним из методов создания новых функциональных материалов с более высоким уровнем заданных свойств.

Благодаря наличию в структуре апатита каналов, некоторые соединения данного семейства обладают проводимостью. Вид проводимости и ее величина зависит от их химического состава апатитов, например, проводимость $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – протонная [3], $Ca_{8,5}La_{1,5}(VO_4)_6O_{1,75}$ – анионная (O^{2-}) [4], $Pb_8K_2(VO_4)_6$ – катионная (K^{+1}), $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – смешанная (e^- и OH^-) [5]. Изоморфные замещения в структуре апатита могут приводить как к изменению величины проводимости, так и вида проводимости. Так изменение состава твердых растворов $Pb_8K_{(2-x)}Na_x(PO_4)_6$ [6] и $Pb_8Na_{(2-x)}Ag_x(PO_4)_6$ [7] сопровождается изменением величины их проводимости, а в системах $Pb_{(8-x)}Na_2Nd_x(VO_4)_6O_{(x/2)}$ [8] и $Ca_{(10-x)}M_2(PO_4)_{(6-x)}(SO_4)_x F_2$ ($M = Li, Na$) [9, 10] изменяется не только величина проводимости, но и ее вид. Целью данной работы является изучение влияния изоморфного замещения на электрофизические свойства твердых растворов состава $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$.

Экспериментальная часть. Для синтеза образцов состава $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ ($0 \leq x \leq 3$) в качестве исходных веществ использовали оксид свинца PbO (квалификация «х.ч.»), карбонат натрия Na_2CO_3 (квалификация «ч.»); метаванадат аммония NH_4VO_3 (квалификация «ч.д.а.»); карбонат кальция $CaCO_3$ (квалификация «о.с.ч.»).

Получение образцов указанного состава проводили методом твердофазного синтеза в предположении протекания взаимодействия по реакции:



Смеси, взвешенных на аналитических весах навесок исходных веществ, гомогенизировались в агатовой ступке в течение 30 минут, после чего прокаливались при 300 °С и 500 °С в течение одного часа при каждой температуре. Синтез проводили при температуре 600 °С. После каждого прокаливания при температуре синтеза образцы исследовались методом рентгенофазового анализа для контроля полноты протекания реакции. Синтез образцов проводили до достижения постоянства фазового состава, суммарное время прокаливания при температуре 600 °С составило 32 часа.

Рентгенофазовый анализ проводили на ДРОН-3М дифрактометре (CuK_α , Ni-фильтр) в интервале $16 - 54^\circ$ (2θ). Параметры элементарной ячейки полученных твердых растворов рассчитывались мето-

дом наименьших квадратов по 17 однозначно индицируемым рефлексам, кремний использовался в качестве внешнего эталона.

Исследование образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия) с целью определения элементного состава поликристаллических образцов, размеров их зерен и распределения элементов по поверхности зерен. Различие в величинах экспериментального и теоретического содержания элементов не превышало 2 %, что допустимо для данного метода анализа в подобных системах.

Для определения удельной проводимости синтезированные поликристаллические образцы прессовались в таблетки диаметром 0,8 см под давлением 120 МПа и спекались при температуре 600 °С на протяжении 50 часов. Серебряные электроды наносились с обеих сторон на лицевые части таблеток. Измерения удельного сопротивления проводили при нагревании образцов от 300 до 600 °С со скоростью 2°/мин на измерителе параметров LCR DE-5000 в интервале частот 1 Гц – 100 кГц.

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) все полученные образцы являются однофазными (на рентгенограммах всех образцов присутствуют только рефлексы фазы структуры $Pb_8Na_2(VO_4)_6$) и характеризуются величинами параметров элементарных гексагональных ячеек, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1
Параметры элементарных ячеек твердых растворов $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$

x	a , Å	c , Å
0	10,063	7,329
0,5	10,067	7,307
1,0	10,054	7,276
1,5	10,060	7,249
2,0	10,064	7,225
2,5	10,070	7,190
3,0	10,059	7,160

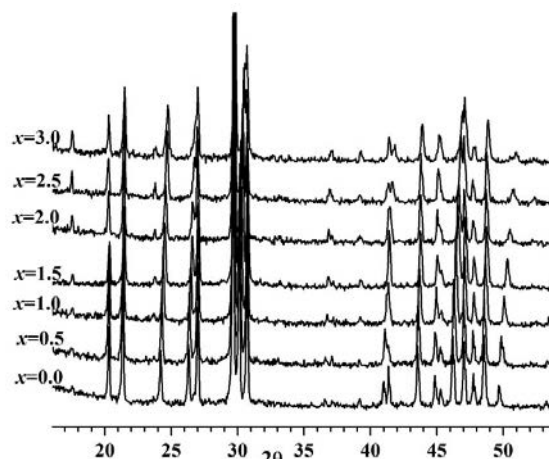


Рис. 1. Рентгенограммы твердых растворов $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$

Как видно из табл. 1, с увеличением содержания кальция в твердом растворе параметр a элементарной ячейки практически не изменяется, в то время как параметр c существенно уменьшается. Уменьшение параметра c элементарной ячейки подтверждает вхождение ионов кальция в структуру твердого раствора и объясняется меньшим ионным радиусом Ca^{2+} (1,14 Å, здесь и далее размеры взяты для координационного числа 6) в сравнении с ионным радиусом Pb^{2+} (1,33 Å) [11]. Таким образом, замещение свинца на кальций в структуре $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ приводит к сжатию элементарной ячейки структуры апатита.

Исследование образца состава $Pb_{5,5}Ca_{2,5}Na_2(VO_4)_6$ методом сканирующей электронной микроскопии показало, что полученный порошок является мелкодисперсным, размеры агрегатов составляют 3–10 мкм, а зерен – около 1,0 мкм (рис. 2), все элементы равномерно распределены по поверхности частиц, тем самым свидетельствуя об образовании однородного образца (рис. 3).

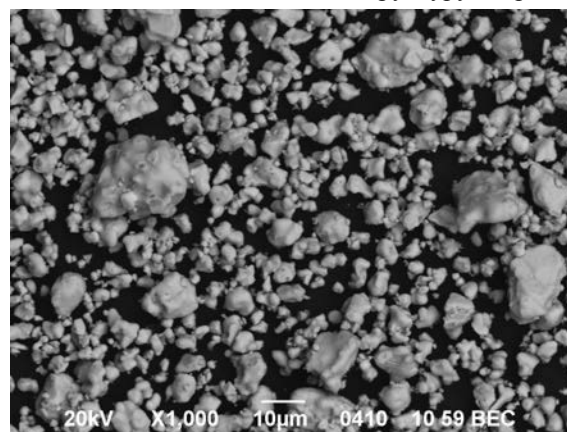


Рис. 2. Микрофотография образца системы $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ ($x = 2,5$) $\times 1000$

Таким образом, результаты исследований методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют о получении однородных поликристаллических образцов состава $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$, относительная плотность керамики которых после спекания составляла от 87 до 94 % от их теоретических значений (табл. 2).

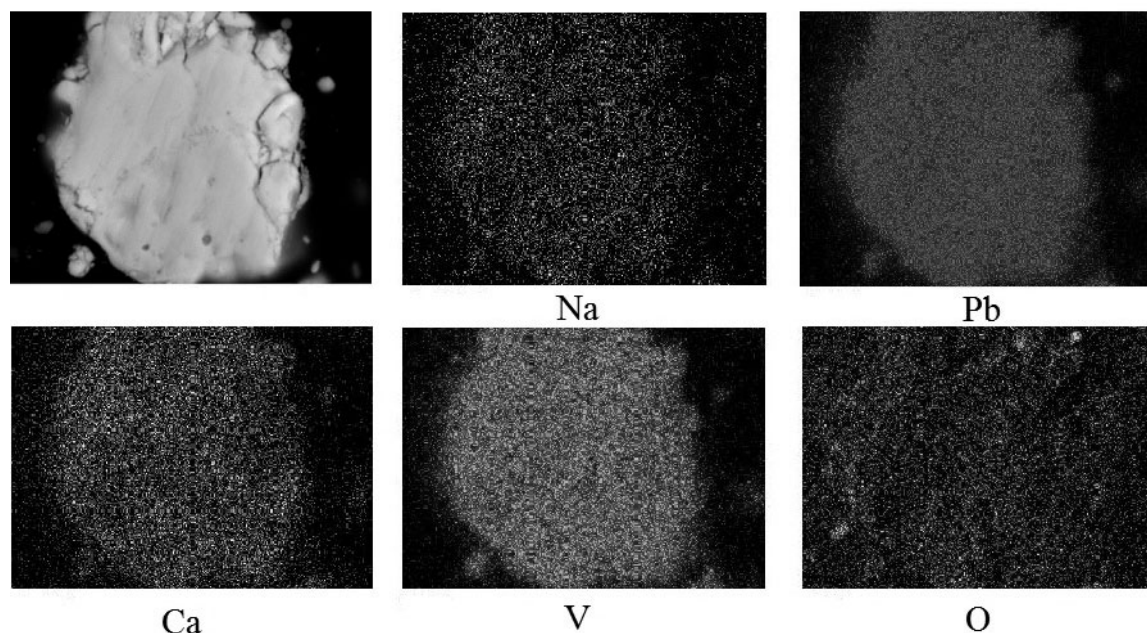


Рис. 3. Микрофотография образца состава $Pb_{5,5}Ca_{2,5}Na_2(VO_4)_6$ и распределение элементов по его поверхности, полученное в характеристическом рентгеновском излучении

Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов состава $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ (масс. %)

Таблица 2

x	V		Pb		Ca		Na		O	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
0	13,62	12,77	69,99	69,26	–	–	1,93	1,92	14,46	16,05
2,5	16,41	15,47	57,97	57,69	5,51	5,07	3,87	2,33	16,23	19,44

Измерение электрофизических свойств твердых растворов показало, что ниже температуры 350 °С проводимость образцов ничтожно мала, а в интервале температур 350–600 °С проводимость возрастает с увеличением температуры. Проводить измерения проводимости при температурах выше 600 °С не имеет смысла, поскольку при этом, как соединение $Pb_8Na_2(VO_4)_6$, так и твердые растворы на его основе разлагаются. С увеличением содержания кальция в твердом растворе происходит уменьшение проводимости. В качестве примера в табл. 3 представлены значения удельной проводимости некоторых твердых растворов при температуре 550 °С.

Таблица 3
Удельная проводимость ($Om^{-1}\cdot cm^{-1}$) образцов системы $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ при температуре 550 °С

x	100 Гц	1 кГц	10 кГц	100 кГц
0	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$3,22 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-4}$
0,5	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$	$4,27 \cdot 10^{-4}$
1,5	$3,90 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$4,39 \cdot 10^{-6}$	$5,98 \cdot 10^{-6}$
3,0	$1,45 \cdot 10^{-6}$	$1,55 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	$2,36 \cdot 10^{-6}$

Построенные по полученным данным графики зависимости $\log \sigma$ от $1000/T$ (рис. 4) характеризуются наличием прямолинейных участков, каждый из которых подчиняется уравнению Аррениуса. На характер вышеуказанных зависимостей влияет содержание кальция в твердом растворе. Как видно из рис. 4 на зависимости для образца $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ присутствуют два прямолинейных участка. Один участок описывает примесную проводимость образца (справа на графике) при относительно не высоких температурах, другой – собственную проводимость (слева на графиче-

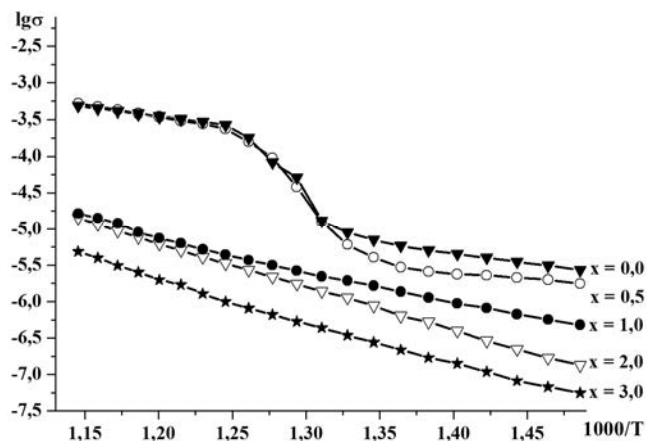


Рис. 4. Зависимость $\log \sigma$ от $1000/T$ для $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$

ке) при более высоких температурах. Между двумя прямолинейными участками на графике находится область перегиба, которая характеризует переход от примесной проводимости к собственной.

Введение небольших количеств (до $x \leq 0,5$) атомов кальция в структуру твердого раствора практически не сказывается на характере логарифмической зависимости проводимости от обратной температуры, в то время как при более существенной степени замещения свинца на кальций характер зависимости существенно изменяется и электропроводность уменьшается на 2 порядка. Для образцов состава $x \geq 1,0$ на графиках зависимости практически отсутствует область перегиба.

По тангенсу угла наклона прямолинейного участка в области температур собственной проводимости (интервал температур 520–600 °С) были рассчитаны энергии активации проводимости, которые представлены в табл. 4. Как видно из таблицы увеличение содержания кальция в твердом растворе приводит к возрастанию энергии активации проводимости.

Соединение $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ кристаллизуется в гексагональной решетке (пространственная группа $P6_3/m$). В структуре данного соединения катионы заселяют две структурно-неэквивалентные позиции М1 (кратностью 4) и М2 (кратностью 6). Проведенные ранее исследования структуры данного соединения показали, что катионная позиция М1 поровну заполнена ионами свинца и натрия, в то время как позиция М2 заселена исключительно ионами свинца [12–14]. Кроме того, в структуре соединения $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ существуют два канала. Узкий канал (или канал 1) образован катионами, располагающимися в позиции М1 структуры. Широкий канал (или канал 2) проходит через центры треугольников, в вершинах которых располагаются катионы положения М2 структуры апатита. Ранее было показано, что соединение $Pb_8Na_2(VO_4)_6$ является ионным проводником, поскольку проводимость данного соединения обусловлена перемещением ионов натрия по каналам структуры [13]. Замещение большего по размерам свинца на меньший по размерам кальций приводит к сжатию кристаллической решетки (следовательно, и к сжатию каналов структуры), вследствие чего затрудняется передвижение ионов натрия. Это приводит как к уменьшению проводимости образцов $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ с увеличением содержания кальция в них, так и к повышению энергии активации проводимости.

Выводы. Методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено образование однофазных твердых растворов состава $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ в области $0 \leq x \leq 3$, образование которых обусловлено протеканием замещения свинца на кальций в соединении $Pb_8Na_2(VO_4)_6$. Установлено, что увеличение содержания кальция в твердом растворе приводит к уменьшению проводимости образцов и к возрастанию величины энергии активации проводимости, что связано с сжатием каналов структуры апатита, которое в свою очередь затрудняет перемещение ионов натрия по этим каналам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuanming Pan. Composition of Apatite-Group Mineral – chemistry of apatites / Yuanming Pan, Michael E.Fleet // Mineralogical magazine. – 1993. – Vol. 6. – P. 709–719.
2. The crystal structure of the lacunar apatite $NaPb_4(PO_4)_3$ / Mohamed El Koumiri, Shuji Oishi, Shoichi Sato et al. // Materials Research Bulletin. – 2000. – Vol. 35. – P. 503–513.
3. Electrical behavior of hydroxyapatites $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (M = Ca, Pb, Ba) / A. Laghzizil, N. Elherch, A. Bouhaouss et al. // Materials Research Bulletin. – 2001. – Vol. 36. – P. 953–962.
4. Electrical properties of lanthanum containing vanadocalcic oxyapatite / H. Benmoussa, M. Mikou, A. Bensaoud et al. // Materials Research Bulletin. – 2000. – Vol. 35. – P. 369–375.
5. Takahashi T. Electrical conductivity of some hydroxyapatites / T. Takahashi, S.Tanase, O.Yamamoto // Electrochimica Acta. – 1978. – Vol. 23. – P. 369–373.
6. Laghzizil A. Cationic conductivity and structural studies in the $Pb_8K_{2-x}Na_x(PO_4)_6$ system / A. Laghzizil, P. Barbour, A. Bouhaouss // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 128. – P. 177–181.
7. Solution solide d'apatites de plomb, d'argent et de sodium : synthese, caracterisation structurale et proprietes electriques / M. Mehnaoui, R. Ternane, A. Madani et al. // J. Phys. IV France. – 2004. – Vol. 122. – P. 135–140.
8. Synthesis, haracterization and electrical properties of $Pb_{(8-x)}Na_2Nd_x(VO_4)_6O_{(x/2)}$ solid solutions / E. I. Getman, T. M. Savankova, A. V. Ignatov et al. // Functional materials. – 2014. – No 3. – P. 247–253.
9. Ionic conductivities of lithium fluorapatites / A. Laghzizil, S. El Hajjaji, A. Bouhaouss et al. // Solid State Ionics. – 1999. – Vol. 126. – P. 245–250.

10. Mixed ionic conductivities in sodium fluoroapatites / A. Laghizil, A. Bouhaouss, P. Barboux et al. // Solid State Ionics. – 1993. – Vol. 67. – P. 137–143.
11. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon. // Acta Crystallographica. – 1976. – Vol. 32. – P. 751–767.
12. Etude Structurale D'Orthovanadates D'Alcalins et de Plomb Cristallisant avec la Structure Apatite Lacunaire / M. Azrou, L. El Ammari, Y. Le Fur et al. // J. Solid State Chem. – 1998. – Vol. 141. – P. 373–377.
13. Synthesis, characterization and electrical properties of a lead sodium vanadate apatite / E. Chakroun-Ouadhour, R. Ternane, D. Ben Hassen-Chehimi et al. // Mat. Res. Bull. – 2008. – Vol. 43. – P. 2451–2456.
14. Сироткин С. П. Двойные ванадаты свинца и некоторых щелочных металлов / С. П. Сироткин, Ю.В. Обозненко, Н. Н. Невский // Журн. неорг. хим. – 1989. – Т. 34, № 12 – С. 3004–3007.

Поступила в редакцию 28.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Методами рентгенофазового аналізу та сканувальної електронної мікроскопії встановлено утворення однофазних твердих розчинів $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ в області $0 \leq x \leq 3$ при заміщенні Плюмбуму Кальцієм в структурі подвійного ванадату плюмбуму натрію $Pb_8Na_2(VO_4)_6$. Зі зростанням ступеня заміщення відбувається зменшення провідності твердого розчину та збільшення його енергії активації провідності.

Ключові слова: твердий розчин, провідність, апатит, Кальцій, натрію плюмбуму подвійний ванадат.

SUMMARY

The formation of single-phase solid solutions $Pb_{(8-x)}Ca_xNa_2(VO_4)_6$ in the range $0 \leq x \leq 3$ was defined by X-ray powder diffraction and scanning electronic microscopy method when occurring the substitution lead for calcium in the structure of double lead sodium vanadate $Pb_8Na_2(VO_4)_6$. The conductivity of solid solution is decreased and the activation energy of conductivity is raised while increasing the degree of substitution lead for calcium.

Keywords: solid solution, conductivity, apatite, calcium, double lead sodium vanadate.

УДК 547.(565+789.1)

В. В. Одарюк, И. Д. Одарюк, Л. В. Каниболоцкая, А. Н. Шендрик

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОН-РАДИКАЛУ 2,2'-АЗИНО-БИС(3-ЭТИЛБЕНЗТИАЗОЛИН- 6-СУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ)

Изучен процесс взаимодействия двухатомных фенолов и восьми различных дигидроксифенилтиазолов с катион-радикалом 2,2'-азинобис-(3-этилбензтиазолин-6-сульфоново́й кислоты). Определена их антирадикальная способность. Антиоксидантная функция дигидроксифенилтиазолов в реакции с катион-радикалом обусловлена гидроксикарильными фрагментами молекул. Максимальную антирадикальную способность проявляют резорцин и 2-(4'-гидроксифенил)-4-(2'',4''-дигидроксифенил)тиазол. Их взаимодействие с катион-радикалом сопровождается появлением в ходе реакции новых полос поглощения, не характерных для других изученных соединений.

Ключевые слова: тиазолы, фенолы, антирадикальная способность, катион-радикал ABTS⁺⁺.

Введение. Катион-радикал 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоново́й кислоты (ABTS⁺⁺) часто используется для исследования индивидуальных и комплексных антиоксидантов [1]. Привлекательность его применения для оценки антирадикальной способности обусловлена относительной простотой процедуры генерации радикала. В сравнении с методом оценки антирадикальных свойств с использованием другого стабильного радикала – 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила, метод с ABTS⁺⁺ имеет ряд преимуществ – возможность проводить анализ как в водной, так и в органических средах в широком диапазоне pH, наличие характерных полос поглощения в длинноволновой области спектра с высоким значением коэффициента абсорбции, что позволяет избежать влияния на результат измерений окрашенных антиоксидантов и продуктов их превращений [2].

Ранее для 4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазолов (ДФТ) показано высокая антирадикальная активность в отношении 1,1-дифенил-2-пикрилгидразила [3]. Цель данной работы состояла в изучении антирадикальной способности ДФТ, двухатомных фенолов – структурных аналогов ДФТ, двух стандартных антиоксидантов – Тролокса и ионола в реакции с ABTS⁺⁺.

Экспериментальная часть. ABTS – 2,2'-азино-бис(3-этилбензтиазолин-6-сульфоново́й кислоты) диаммониевая соль, Тролокс – 6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота, Na₂HPO₄ и NaH₂PO₄ (Aldrich) применялись без дополнительной очистки. Персульфат калия перекристаллизовывали из бидистиллированной воды. Пирокатехин, резорцин очищали сублимацией в вакууме. 4-Метилпирокатехин перекристаллизовывали из толуола. Синтез изученных тиазолов, структуры которых представлены на рис. 1, подробно описан в [4]. Диметилсульфоксид (ДМСО), использовавшийся в качестве растворителя для плохо растворимых в воде ДФТ, очищали перегонкой при пониженном давлении. Все рабочие растворы готовили на бидистиллированной воде непосредственно перед каждой серией опытов.

Генерация ABTS⁺⁺ осуществлялась по методике, приведенной в [5]. Согласно [6], его образование в реакции с персульфатом калия осуществляется по брутто-реакции (1). Для получения рабочего раствора исходный раствор катион-радикала разбавляли таким образом, чтобы значение оптической плотности в максимуме при 734 нм составляло $0,70 \pm 0,05$, что соответствует концентрации $4,7 \cdot 10^{-5}$ М, с учетом коэффициента экстинкции равного $(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [7]



Антирадикальную способность ДФТ и фенолов определяли в фосфатной буферной системе, pH = 7,4. В кювете l=1 см смешивали определенное количество рабочего раствора ABTS⁺⁺ и аликвоту исследуемого соединения. Содержимое кюветы перемешивали и регистрировали снижение оптической плотности при 734 нм. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-2000 (Россия).

Результаты и их обсуждение. При введении производных тиазола и фенолов в реакционную систему концентрация катион-радикала быстро уменьшается (рис. 2). При этом наблюдается эквивалентное катион-радикалу образование ABTS, то есть в присутствии антиоксидантов происходит восстановление катион-радикала до исходной молекулы. Исключение составляют соединения I и резорцин для которых количество образовавшегося ABTS ниже количества ABTS⁺⁺, вступившего в реакцию. 2,4-Дифенилтиазол не взаимодействует с ABTS⁺⁺, то есть антирадикальные свойства обусловлены гидроксикарильным фрагментом.

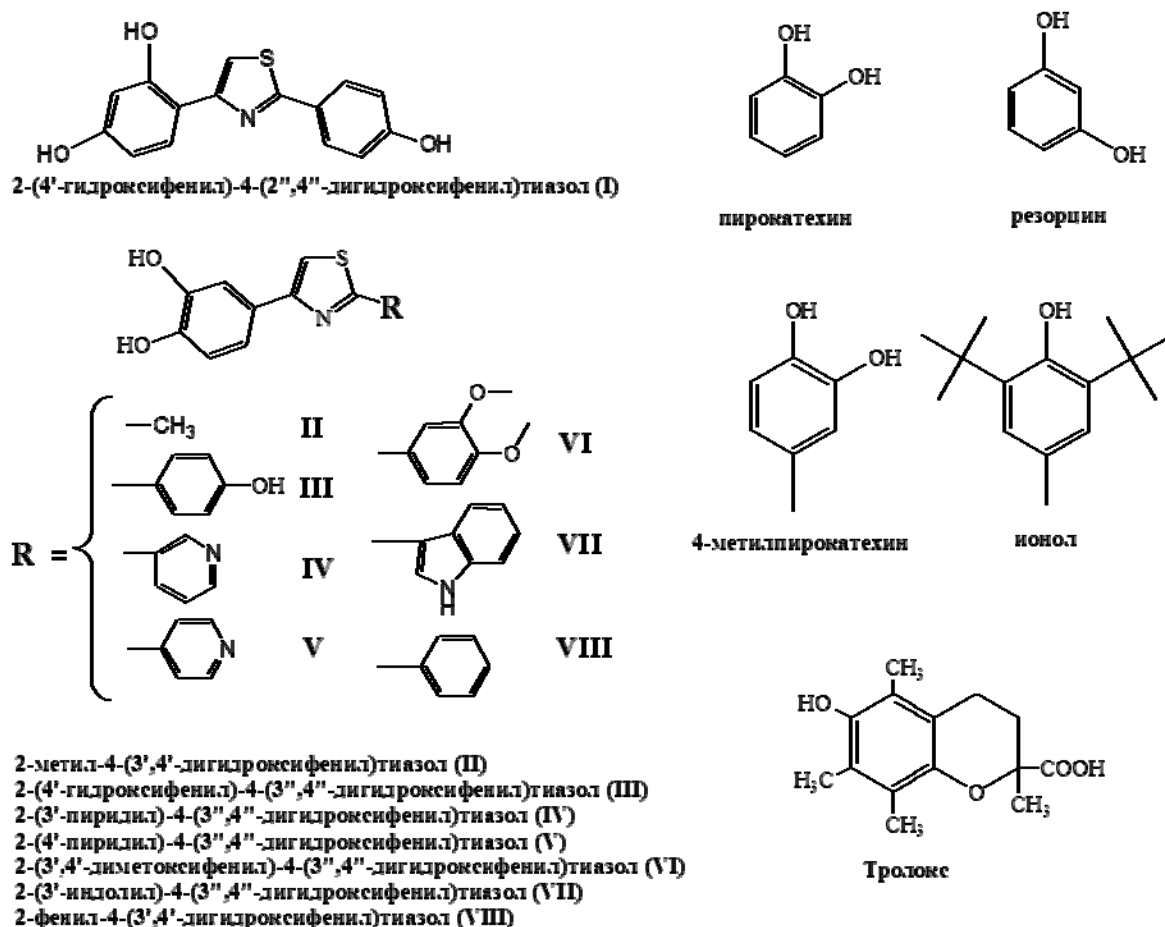
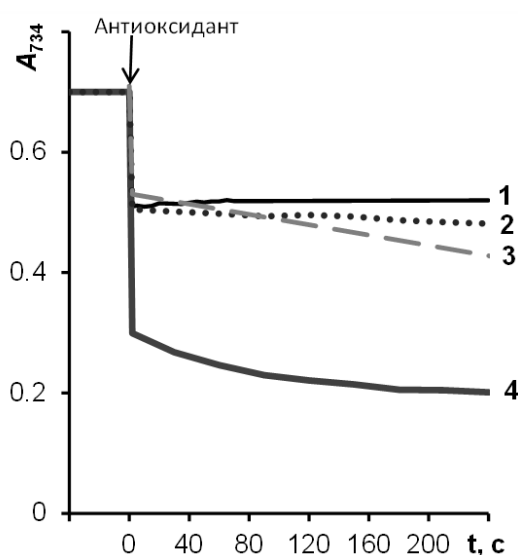


Рис. 1. Изученные субстраты

Кинетические кривые расходования $ABTS^{++}$ можно разделить на два участка – быстрый начальный и медленный последующий, что согласуется с данными литературы [8, 9]. Антирадикальную способность определяли на основании убыли $ABTS^{++}$ на первом «быстром» участке кинетической кривой. Для количественной оценки антирадикальной способности использовали стехиометрический коэффициент ($f_{ABTS^{++}}$), который равен тангенсу угла наклона прямой в координатах – количество прореагировавшего $ABTS^{++}$ к количеству введенного субстрата. Коэффициент $f_{ABTS^{++}}$ соответствует числу радикалов, погибающих на одной молекуле антиоксиданта. Погрешность характеризовали величиной доверительного интервала углового коэффициента линейной регрессии при $r=0,95$.

Для индивидуальных веществ $f_{ABTS^{++}}$ линейно связан с Тролоковым эквивалентом ТЕАС (Trolox equivalent antioxidant capacity), который на настоящий момент часто используется для характеристики антирадикальной способности соединений. ТЕАС указывает, какая концентрация вещества взаимодействует с таким же количеством катион-радикала, что и 1мМ раствор Тролокса, выступающего в качестве эталонного соединения [5]. В отличие от $f_{ABTS^{++}}$, ТЕАС не дает информацию о химической стороне взаимодействия антиоксиданта со стабильным радикалом, поэтому для индивидуальных соединений представляется более целесообразным определять величину $f_{ABTS^{++}}$.

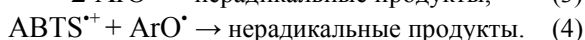
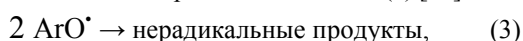
Рис. 2. Кинетические кривые расходования $ABTS^{++}$ в реакции с антиоксидантами, фосфатная буферная система, pH 7,4, $[ABTS^{++}]_0 = 4,7 \cdot 10^{-5}$ М. 1 – Тролокс, $C_0 = 5,7 \cdot 10^{-6}$ М; 2 – пирокатехин, $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-6}$ М; 3 – соединение VII, $C_0 = 5,7 \cdot 10^{-6}$ М; 4 – резорцин, $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-6}$ М.

Для изученных антиоксидантов наблюдается прямолинейная зависимость между количеством введенного антиоксиданта в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ М и количеством прореагировавшего $ABTS^{*+}$ (рис. 3), $R^2 = 0,9$ – $0,999$, за исключением соединений **I**, **III** и резорцина.

Первой стадией взаимодействия фенольных антиоксидантов с $ABTS^{*+}$ является восстановление катион-радикала до $ABTS$ с образованием соответствующего гидроксирадикального радикала [10, 11]:



Реакция (2) является обратимой [11, 12]. За ней следуют реакции диспропорционирования или рекомбинации радикала антиоксиданта (3), или его взаимодействия с еще одним катион-радикалом $ABTS^{*+}$ (4) [10]:



Величина стехиометрического коэффициента будет определяться конкуренцией реакций (3) и (4) и может изменяться для одноатомных фенолов от 1 до 2 [10]. Так, для Тролокса и ионола $f_{ABTS^{*+}}$ равны 2 и 1 соответственно (таблица), что согласуется с литературными данными [11]. Эти крайние значения можно получить исходя из представленного механизма, если для первого соединения $V_4 \gg V_3$, а для второго – $V_3 \gg V_4$. Величина $f_{ABTS^{*+}}$ для пирокатехина и большинства ДФТ близка к 2 (таблица). По реакции (2) из этих соединений образуются соответствующие семихинонные радикалы. Значение pK_a для семихинонного радикала пирокатехина равно 5,0 [13]. Образующиеся из ДФТ **II-VIII** семихинонные радикалы, по-видимому, имеют близкие указанному выше значения pK_a . Это означает, что в условиях эксперимента такие радикалы практически полностью диссоциированы и должны легко отдавать электрон на восстановление второго радикала $ABTS^{*+}$. Преимущественным молекулярным продуктом, образующимся из пирокатехина и ДФТ, будет соответствующий *o*-хинон, а $f_{ABTS^{*+}}$ будет стремиться к 2.

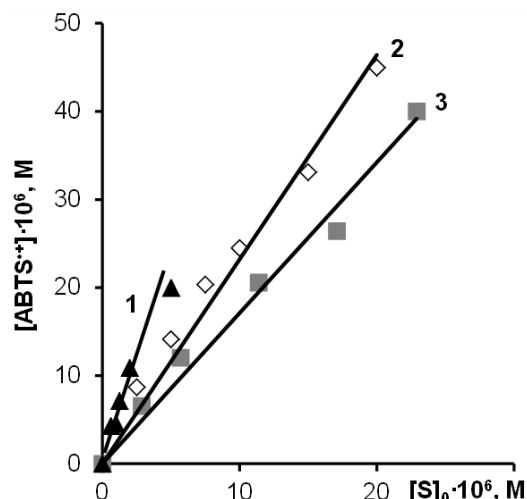


Рис. 3. Зависимость прореагировавшего $ABTS^{*+}$ от начальной концентрации антиоксиданта. Фосфатный буфер, pH 7,4, $[ABTS^{*+}]_0 = 4,7 \cdot 10^{-5}$ М. 1 – резорцин, 2 – пирокатехин, 3 – соединение **VII**

Таблица
Стехиометрический коэффициент реакции антиоксидантов с $ABTS^{*+}$

№ п/п	Субстрат	$f_{ABTS^{*+}}$
I	2-(4'-гидроксифенил)-4-(2'',4''-дигидроксифенил)тиазол	$3,5 \pm 0,5$
II	2-метил-4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазол	$2,0 \pm 0,1$
III	2-(4'-гидроксифенил)-4-(3'',4''-дигидроксифенил)тиазол	$3,1 \pm 0,5$
IV	2-(3'-пиридил)-4-(3'',4''-дигидроксифенил)тиазол	$1,7 \pm 0,1$
V	2-(4'-пиридил)-4-(3'',4''-дигидроксифенил)тиазол	$2,3 \pm 0,5$
VI	2-(3',4'-диметоксифенил)-4-(3'',4''-дигидроксифенил)тиазол	$2,2 \pm 0,3$
VII	2-(3'-индолил)-4-(3'',4''-дигидроксифенил)тиазол	$1,8 \pm 0,6$
VIII	2-фенил-4-(3',4'-дигидроксифенил)тиазол	$1,4 \pm 0,2$
IX	Резорцин	$5,0 \pm 1,5$
X	Пирокатехин	$2,1 \pm 0,4$
XI	4-метилпирокатехин	$2,0 \pm 0,3$
XII	Тролокс	$2,0 \pm 0,2$
XIII	Ионол	$1,2 \pm 0,3$

В результате диспропорционирования семихинонных радикалов пирокатехина и ДФТ по реакции (3) может регенерироваться исходный антиоксидант, который в свою очередь будет опять восстанавливать катион-радикал. Однако, квазистационарные концентрации первых будут на несколько порядков ниже, чем $ABTS^{*+}$, и если значение k_3 не сильно отличается от k_4 , то вклад этого пути в суммарный процесс будет небольшим.

Тиазольный фрагмент не оказывает значительного влияния на стехиометрию реакции ДФТ с $ABTS^{*+}$ (таблица). Значение $f_{ABTS^{*+}} \approx 3$ для соединения **III** может быть обусловлено дополнительным фенольным фрагментом в молекуле. Донорная метильная группа в 4-метилпирокатехине не влияет на значение $f_{ABTS^{*+}}$. То есть этот параметр в первую очередь определяется числом и расположением ОН-групп в гидроксирадикальном фрагменте.

Наибольшие значения $f_{\text{ABTS}^{+\cdot}}$ имеют соединения **I** и его структурный аналог резорцин (1,3-дигидроксibenзол). При их добавлении в систему в концентрации большей, чем $[\text{ABTS}^{+\cdot}]_0 / f_{\text{ABTS}^{+\cdot}}$ появляются продукты, окрашенные в розовый цвет. Согласно работе [11], розовое окрашивание наблюдается при взаимодействии катион-радикала $\text{ABTS}^{+\cdot}$ с резвератролом, катехином и морином. Молекулы всех этих соединений содержат фрагмент 1,3-дигидроксibenзола, т.е. образование окрашенных продуктов связано вероятнее всего с его превращениями. Действительно при взаимодействии резорцина и соединения **I** с $\text{ABTS}^{+\cdot}$ наблюдается образование продуктов, имеющих в обоих случаях полосу поглощения с максимумом 520 нм (рис. 4). Для резорцина установлено, что в дальнейшем эта полоса поглощения исчезает и появляется новая в области 470 нм.

Для семихинонных радикалов резорцина и соединения **I**, образующихся по реакции (2), гибель в результате диспропорционирования не возможна, т.к. они не образуют хиноидных структур. Семихинонные радикалы этих веществ могут погибать в ходе димеризации или взаимодействовать с катион-радикалом с образованием продуктов присоединения. Подобные продукты были идентифицированы для реакции флороглюцина с $\text{ABTS}^{+\cdot}$ [8]. Аддукты также могут обладать антирадикальной способностью, что приводит к большим значениям $f_{\text{ABTS}^{+\cdot}}$.

На основании приведенных данных видно, что механизм реакции ДФТ и их структурных аналогов с катион-радикалом $\text{ABTS}^{+\cdot}$ зависит от строения гидроксиарильного фрагмента молекулы. Очевидно, этот факт нужно принимать во внимание при интерпретации и сравнении результатов антирадикальной способности таких соединений.

Выводы. Антирадикальная способность дигидроксибензилтиазолов по отношению с катион-радикалу $\text{ABTS}^{+\cdot}$ и механизм реакции определяются структурой гидроксиарильного фрагмента молекулы. Очевидно, что с $\text{ABTS}^{+\cdot}$ взаимодействует как исходная молекула антиоксиданта, так и продукты его превращения. Максимальную антирадикальную способность в исследованном ряду соединений продемонстрировали резорцин и 2-(4'-гидроксибензил)-4-(2'',4''-дигидроксибензил)тиазол.

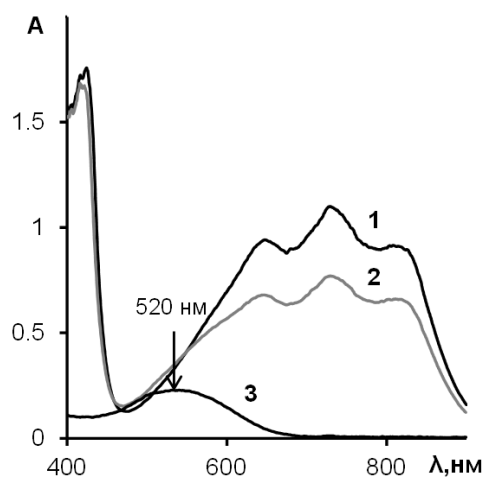


Рис. 4. Влияние добавок соединения **I** на электронный спектр поглощения катион-радикала $\text{ABTS}^{+\cdot}$. Фосфатный буфер, pH 7,4, $[\text{ABTS}^{+\cdot}]_0 = 4,7 \cdot 10^{-5}$ М. **1** – спектр $\text{ABTS}^{+\cdot}$ в отсутствии антиоксиданта; **2** – $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-6}$ М; **3** – $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Liu Z-Q. Chemical methods to evaluate antioxidant ability / Z-Q. Liu // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110, No 10. – P. 5675–5691.
- Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical report) / R. Apak, Sh. Gorinstein, V. Bohm et al. // Pure Appl. Chem. – 2013. – Vol. 85, No 5. – P. 957–998.
- Антирадикальная активность 2-замещенных 4-(1,3-тиазол-4-ил)-1,2-дигидроксibenзола / В. В. Одарюк, Н. М. Хлестов, Н. И. Бураков и др. // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 2. – С. 275–279.
- Синтез и изучение антиоксидантной активности 3',4'-дигидроксибензилтиазолов / А. Н. Шендрик, Н. И. Бураков, А. Л. Каниболоцкий и др. // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. – 2011. – Т. 9, № 4. – С. 61–64.
- Re R. Antioxidant activity applying an improved $\text{ABTS}^{+\cdot}$ radical cation decolorization assay / R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente et al. // Free Rad. Biol. Med. – 1999. – Vol. 26, No 9/10. – P. 1231–1237.
- Venkatasubramanian L. Kinetics and mechanism of formation and decay of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazole-6-sulphonate) radical cation in aqueous solution by inorganic peroxides / L. Venkatasubramanian, P. Maruthamuthu // Int. J. Chem. Kin. – 1989. – Vol. 21. – P. 399–421.
- Nitrogen dioxide and related free radicals: electron transfer reactions with organic compounds in solutions containing nitrite or nitrate / L. G. Forni, V. O. Mora-Arello, J. E. Packer, R E Willson // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 – 1986. – P. 1–6.
- Walker R. B. Comparative reaction rates of various antioxidants with ABTS radical cation / R. B. Walker, J. D. Everette // J. Agric. Food Chem. – 2009. – Vol. 57, No 4 – P. 1156–1161.
- Osman A. M. ABTS radical-driven oxidation of polyphenols: Isolation and structural elucidation of covalent adducts / A. M. Osman, K. K. Y. Wong, A. Fernyhough / Biochemical and Biophysical Research Communications. – 2006. – Vol. 346, No 1. – P. 321–329.
- Campos A. M. Kinetics of the reaction between 2,2'-azinobis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) derived radical cations and phenols / A. M. Campos, E. A. Lissi // Int. J. Chem. Kin. – 1997. – Vol. 29, No 3. – P. 219–224.
- Определение суммарной концентрации и активности антиоксидантов в пищевых продуктах / Ю. В. Гелетий, Ж. Ж. Балавуэн, О. Н. Ефимов, В. С. Куликова // Биоорганическая химия. – 2002. – Т. 28, № 6. – С. 551–556.

12. Wolfenden D. G. Radical-cations as reference chromogens in kinetic studies of mono-electron transfer reactions: pulse radiolysis studies of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate) / D. G. Wolfenden, R. L. Willson // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1982. – P. 805–812.
13. Steenken S. Oxidative demethoxylation of methoxylated phenols and hydroxybenzoic acids by the hydroxyl radical. An in situ electron spin resonance, conductometric pulse radiolysis and product analysis study / S. Steenken, P. O'Neill // J. Phys. Chem. – 1977. – Vol. 81, No 6. – P. 505–508.

Поступила в редакцію 26.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Досліджено процес взаємодії двохатомних фенолів і восьми різних дигідроксифенілтіазолів з катіон-радикалом 2,2'-азино-біс(3-етилбензтіазолін-6-сульфоновой кислоти). Визначена антирадикальна здатність сполук. Антиоксидантна функція дигідроксифенілтіазолів в реакції з катіон-радикалом обумовлена гідроксиарильним фрагментом молекул. Максимальну антирадикальну здатність проявляють резорцин і 2-(4'-гідроксифеніл)-4-(2'',4''-дигідроксифеніл)тіазол. Їх взаємодія з катіон-радикалом супроводжується появою в ході реакції нових смуг поглинання, що не характерні для інших досліджених сполук.

Ключові слова: тіазоли, феноли, антирадикальна здатність, катіон-радикал ABTS^{•+}.

SUMMARY

Interaction between two dihydroxy benzenes, eight different dihydroxyphenylthiazoles and 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate) radical cation was studied. Antioxidant function of dihydroxyphenylthiazoles in the reaction with radical cation is caused by hydroxyaryl part of molecules. Resorcinol and 2-(4'-hydroxyphenyl)-4-(2'',4''-dihydroxyphenyl)thiazole show maximal antiradical ability. Their reaction with radical cation accompanies by emergence of the new distinctive absorbance band.

Keywords: thiazoles, penols, antiradical ability, ABTS^{•+} radical cation.

УДК 546(786 + 544 + 342)

Е. Ю. Пойманова, Г. М. Розанцев, Е. Е. Белоусова, Е. С. Чунтук

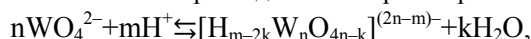
СОСТОЯНИЕ ИЗОПОЛИВОЛЬФРАМАТ-АНИОНОВ В ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНОЙ СРЕДЕ

Методами рН-потенциометрического титрования, математического моделирования (программа CLINP 2.1) и электронной спектроскопии изучен процесс образования изополивольфрамат-анионов (ИПВА) в подкисленных водно-ацетонитрильных растворах с $C_W = 0,01$ М, рассчитаны концентрационные константы образования ИПВА. В системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ при концентрации $\text{CH}_3\text{CN} > 30\%$ (v/v) устойчив гептавольфрамат-анион, наибольшая доля декавольфрамат-аниона образуется при $\text{CH}_3\text{CN} 20\%$ (v/v), при $\text{CH}_3\text{CN} > 30\%$ (v/v) в системе образуется гесавольфрамат-анион со структурой Линдквиста ($\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$).

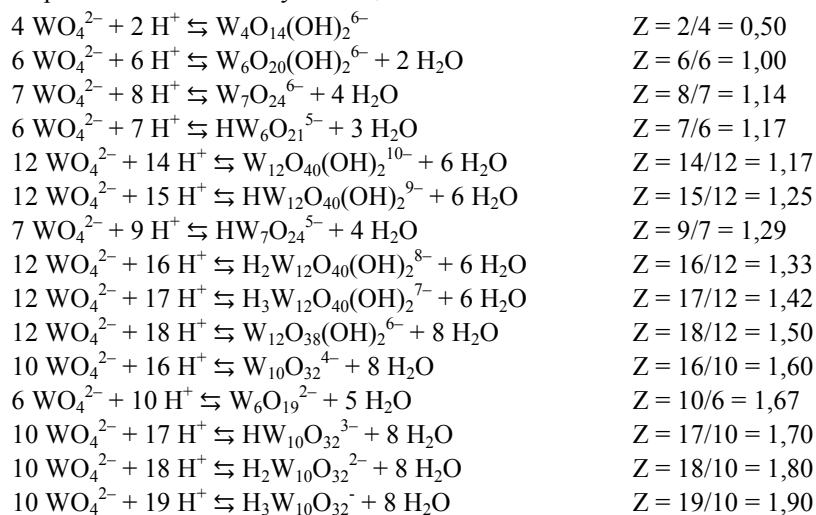
Ключевые слова: рН-потенциометрия, моделирование, равновесие, водно-ацетонитрильная среда, изополивольфрамат-анионы

Введение. Известно, что условия образования ИПВА существенно зависят от рН, исходной концентрации вольфрама (C_W), температуры, природы растворителя. Поведение в водных растворах изополивольфрамат-анионов, таких как $[\text{W}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (паравольфрамат А), $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ (паравольфрамат В), $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ (поливольфрамат Y), $\alpha\text{-}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ (ψ -метавольфрамат), $\beta\text{-}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ и $[\text{H}_4\text{W}_{11}\text{O}_{38}]^{6-}$, достаточно детально описано в литературе как наиболее стабильных [1–7]. В то же время известно, что в водно-органических системах в отличие от водной среды намного более стабильны ИПВА $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ и $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$ [1, 6, 8, 9]. В рамках систематического исследования подкисленных водно-органических растворов натрия вольфрамата имеет смысл расширить круг исследуемых растворителей, изучить в первую очередь влияние таких, которые наиболее часто используются при органических синтезах, в которых полиоксометаллаты (ПОМ) используют в качестве катализаторов. Об одном из таких растворителей – ацетонитриле (CH_3CN) и пойдет речь далее.

Общее уравнение образования ИПВА при подкислении раствора можно представить в виде:



где в зависимости от мольного соотношения между H^+ и WO_4^{2-} (кислотность $Z = \nu(\text{H}^+) / \nu(\text{WO}_4^{2-})$) возможно образование различных по составу частиц:



В работе [10] методами электронной спектроскопии и капиллярного электрофореза было проанализировано состояние ИПВА в водно- CH_3CN растворах натрия вольфрамата с $C_W = 3 \cdot 10^{-5}$ М и показано, что в данных растворах существуют изополианионы $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$, $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ и $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{4-}$. Данное исследование показало значительное влияние органического растворителя на комплексобразование в системе $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+$, так как считалось, что в водных растворах при $C_W \leq 3 \cdot 10^{-5}$ М [1,11] происходит только образование протонированных форм HWO_4^- , H_2WO_4 и тетрамера $\text{W}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2^{4-}$.

В данной работе методами рН-потенциометрического титрования, математического моделирования и электронной спектроскопии исследовано взаимодействие в растворах $\text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$ при $C_W = 0,1$ М в области $Z = 0,00 \div 2,50$ и ионной силе 0,5 М (NaCl). Выбранный интервал кислотностей наиболее полно охватывает образование различных по составу ИПВА. Также полученные результаты

позволили провести сравнительный анализ данных для среды вода-CH₃CN с данными для водной, водно-ДМФА и водно-ДМСО среды.

Экспериментальная часть. При проведении исследований были использованы водные растворы Na₂WO₄·2H₂O, HCl, NaCl и ацетонитрил (х.ч.). Точные концентрации устанавливали с помощью химического анализа: содержание W гравиметрически (гравиметрическая форма WO₃, δ ≤ ±0,5 %); концентрацию HCl титрованием навески натрия тетрабората Na₂B₄O₇·10H₂O (δ ≤ ±0,5 %).

Исследование превращений в водно-диметилформамидных растворах натрия вольфрамата проводили с помощью pH-потенциометрического титрования хлоридной кислотой в интервале кислотностей Z = 0,0 ÷ 2,5 с шагом титрования ΔZ = 0,02 с использованием исходной концентрации натрия вольфрамата C_w = 0,01 М и ионной силы μ = 0,5 М, которую задавали введением 4 М натрия хлорида. Вследствие ограниченной растворимости натрия вольфрамата в водно-ацетонитрильных растворах состав растворителя был ограничен концентрацией CH₃CN 40 % (v/v), а титрования были проведены в системах с содержанием CH₃CN от 0 до 40 % (v/v) (системы 0–IV соответственно).

Измерения значений pH (с точностью δ ≤ ±0,04) проводили на иономере лабораторном И-160 при 25,0 ± 0,1 °С. Индикаторным электродом был селективный по отношению к ионам водорода стеклянный электрод ESL 63-07 Sr с координатами изопотенциальной точки pH_i = 7,0 ± 0,3 pH и E_i = -25 ± 10 mV, вспомогательным хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl, насыщенный раствор KCl) марки EVL-1M3, потенциал которого составляет 202 ± 2 mV относительно нормального водородного электрода. Небольшие отклонения температуры компенсировались с помощью термокомпенсатора (ТСА 7.1). Правильность показаний иономера устанавливали с помощью стандартных буферных растворов – гидрофталата калия (pH = 4,01), тетрабората натрия (pH = 9,18) и тетраоксалата калия (pH = 1,68). Значения pH в системах с соответствующим содержанием ацетонитрила были получены на основе измеренных значений pH_{Aq-CH₃CN} с учетом поправки Δ (-0,030, -0,067, -0,114 и -0,175 соответственно для систем I, II, III, IV), согласно уравнению: pH = pH_{Aq-DMF} - Δ [12].

Спектры поглощения растворов систем I–IV с Z=1,60 записывали на двухлучевом спектрофотометре SF-2000 в диапазоне λ = 200 ÷ 1000 nm. Растворы помещали в кварцевую кювету с толщиной поглощающего слоя 10 mm и записывали спектры относительно водно-CH₃CN растворов с соответствующей концентрацией ацетонитрила.

Обсуждение. Для получения информации о частицах, присутствующих в водно-ацетонитрильных растворах натрия вольфрамата при разных кислотностях, было проведено pH-потенциометрическое титрование при 25,0 ± 0,1 °С. На основе данных титрования были построены зависимости pH = f(Z) для систем 0–IV с разным содержанием CH₃CN (рис. 1). На кривых титрования, как и в случае других изученных систем: водной, водно-ДМФА [8] и водно-ДМСО [9] наблюдается два перегиба при Z=1,00 ÷ 1,20 и 1,40 ÷ 1,70, которые, скорее всего, обусловлены образованием паравольфраматов в гепта- и додекаформе и мета- и декавольфраматов соответственно.

Базируясь на результатах титрования было проведено математическое моделирование химических процессов, протекающих в системе Na₂WO₄ – HCl – NaCl – CH₃CN – H₂O с использованием метода Ньютона, реализованного в программе CLINP 2.1 [13]. Целью такого моделирования был поиск модели, которая бы адекватно описала полученные физико-химические измерения с помощью уравнений закона действующих масс и уравнением материального баланса. В первую очередь модель формировали из наиболее вероятных реакций образования ИПВА, далее проводили последовательную выбраковочную оптимизацию модели путем включения в ее состав реакций образования только тех комплексов, которые улучшали статистические характеристики модели (χ²-критерий, критериальная функция $U = \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2$ (w_k – статистический вес, Δ_k = [H⁺]^(рас) – [H⁺]^(экс)), математическое ожидание, сумма квадратов отклонений между рассчитанными и экспериментальными значениями pH $Q = \sum_{k=1}^N (\Delta pH_k)^2 = \sum_{k=1}^N (\Delta pH_k^{рас} - \Delta pH_k^{экс})^2$ для числа N точек кривой титрования pH = f(Z)) по сравнению с полученными на предшествующих этапах моделиро-

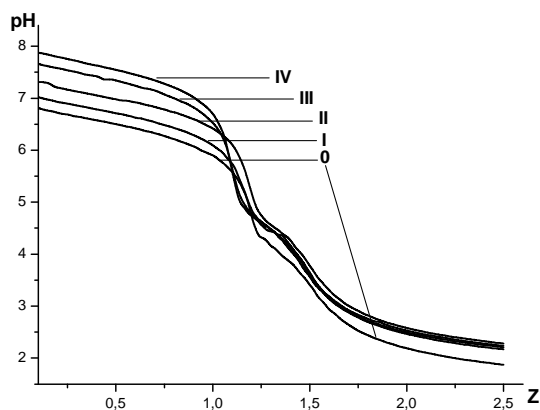


Рис. 1. Зависимость pH от Z в системах Na₂WO₄ – HCl – NaCl – CH₃CN – H₂O с концентрацией CH₃CN 0 ÷ 40 % (v/v) (I=0,50 моль/л)

вания. Для каждой точки титрования определялась величина $\Delta pH_i = pH_i^{\text{рас.}} - pH_i^{\text{эксп.}}$ (pH_i – значение pH системы в i -той точке), которая не должна была превышать значение 0,15 (утроенная ошибка эксперимента). Модель считалась адекватной, если для критерия χ^2 выполнялось неравенство $\chi_{\text{эксп}}^2 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2$, где $\chi_{f, \alpha=0.05}^2$ – 5 %-я точка распределения χ^2 для $f = N - z$ степеней свободы, z – число неизвестных констант равновесия.

Поэтому на базе литературных данных с учётом наиболее часто предлагаемых разными авторами ИПВА для математического моделирования процессов в растворе в качестве стартовой для системы $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$ (10 % v/v) была использована **Модель 1**, включающая анионы, образующие в водном растворе: $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$. Оказалось, что модель хорошо описывает зону образования паравольфраматов $1,00 < Z < 1,20$, тогда как в области мета- и декавольфраматов $Z \geq 1,40$, расхождение в рассчитанном и экспериментальном pH ($\Delta pH \approx 5,99$) значительно превышает допустимую величину $\Delta pH \leq 0,15$ при неудовлетворительном глобальном критерии адекватности: $\chi_{\text{эксп}}^2 = 587,4 \gg \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 148,8$. Таким образом, данную модель нельзя использовать для описания реальной ситуации в 10 % (v/v) CH_3CN растворе. Скорее всего, что как и в случае водно-диметилформамидных [8] и водно-диметилсульфоксидных [9] систем в области $Z \geq 1,50$ в 10 % (v/v) растворе наряду с использованными в модели анионами существует еще одна или несколько форм ИПВА. Поэтому в **Модель 1** был добавлен анион $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$. Новая **Модель 2** лучше описала область $Z \geq 1,50$ ($\chi_{\text{эксп}}^2 = 78,1 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 147,7$), но расхождение в рассчитанном и экспериментальном pH превышало допустимую величину ($\Delta pH > 0,15$), поэтому в **Модель 3** была включена частица $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$ ($Z=1,42$), кислотность образования которой лежит в неописанной **Моделью 2** области $Z=1,35 \div 1,45$. Таким образом **Модель 3** ($\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$, $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$) благодаря хорошему совпадению экспериментальных точек с теоретической кривой (рис. 2) ($\Delta pH < 0,12$, $\chi_{\text{эксп}}^2 = 20,5 < \chi_{f, \alpha=0.05}^2 = 146,6$), адекватна реальному процессу. Аналогичным образом для систем **II-IV** были подобраны модели, которые представлены в табл. 1.

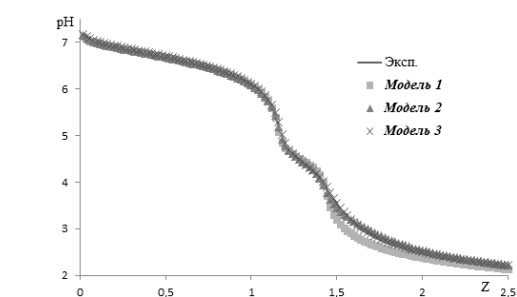
Рис. 2 Выбор модели ИПВА в водно- CH_3CN растворе

Таблица 1

Средние значения концентрационных констант $\lg K_c$ образования ИПВА в системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$

Частица	Z	$\lg K_c$ ($I=0,50$ моль/л) при концентрации CH_3CN v/v %				
		0	10	20	30	40
$\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$	1,00	50,2	50,6	52,1	54,8	56,2
$\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$	1,14	–	–	–	71,0	72,6
$\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-}$	1,17	117,5	117,8	121,9	–	–
$\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$	1,29	71,6	71,1	73,9	–	–
$\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-}$	1,33	–	–	–	135,9	141,2
$\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$	1,42	130,6	131,0	135,5	138,7	145,1
$\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$	1,50	135,9	134,7	139,7	142,2	–
$\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$	1,60	–	114,4	119,9	120,8	122,7
$\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$	1,70	–	–	–	72,0	74,2

В ходе математического моделирования с доверительной вероятностью 95 % были рассчитаны концентрационные константы равновесия образования K_c частиц в исследуемой системе, которые составляли химическую модель (табл. 1). Как и в случае водно-ДМФА [8] и водно-ДМСО систем [9], в данном случае можно отметить рост значения $\lg K_c$ с увеличением доли ацетонитрила.

Рассчитанные константы образования позволили построить диаграммы распределения разных ионных форм в соответствии с кислотностями в системах с различным содержанием CH_3CN . Полученные диаграммы распределения ИПВА (рис. 3) свидетельствуют о том, что добавление ацетонитрила в водную систему смещает равновесие процесса в сторону образования гептавольфрамат-аниона $7\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{10-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 12\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-} + 8\text{H}_2\text{O}$, что согласуется и с поведением данного процесса в водно-ДМФА и водно-ДМСО системах, причем при концентрациях $\text{CH}_3\text{CN} > 30$ % доля гептавольфрамат-аниона в растворе при выше 90 %, что свидетельствует о стабилизирующем действии ацетонитрила на $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Доля гексавольфрамат-аниона ($\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$) с возрастанием содержания ацетонитрила в системе увеличивается. В системах **I-IV** при увеличении содержания органического компонента раствори-

теля наблюдается смещение равновесий $12\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-} + 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 7\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{8-} + 4\text{OH}^-$ и $12\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-} + 12\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 7\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-} + \text{OH}^-$ в сторону образования протонированных форм паравольфрамата Б, таким образом $\text{HW}_7\text{O}_{24}^{5-}$ полностью исчезает из растворов при 30 % (v/v) CH_3CN . Анионы $\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-}$ и $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ находятся в равновесии друг с другом: $5\text{W}_{12}\text{O}_{38}(\text{OH})_2^{6-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-} + 8\text{H}_2\text{O}$, причем равновесие в водно-ацетонитрильном растворе смещено в сторону декавольфрамат-аниона. Однако содержание декавольфрамат-аниона максимальное при 20 % (v/v) CH_3CN (рис. 3, а), а при дальнейшем повышении доли ацетонитрила содержание $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ уменьшается, однако не становится меньше 45 %. Это уменьшение связано с тем, что в системе при концентрации $\text{CH}_3\text{CN} \geq 30\%$ (v/v) образуется гексавольфрамат-анион со структурой Линдквиста $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ (рис. 3, б). Данный факт подтверждает литературные данные о том, что в смешанных растворителях $\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$ и $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ сосуществуют в равновесии, а добавление H_2O смещает равновесие в сторону $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ [14].

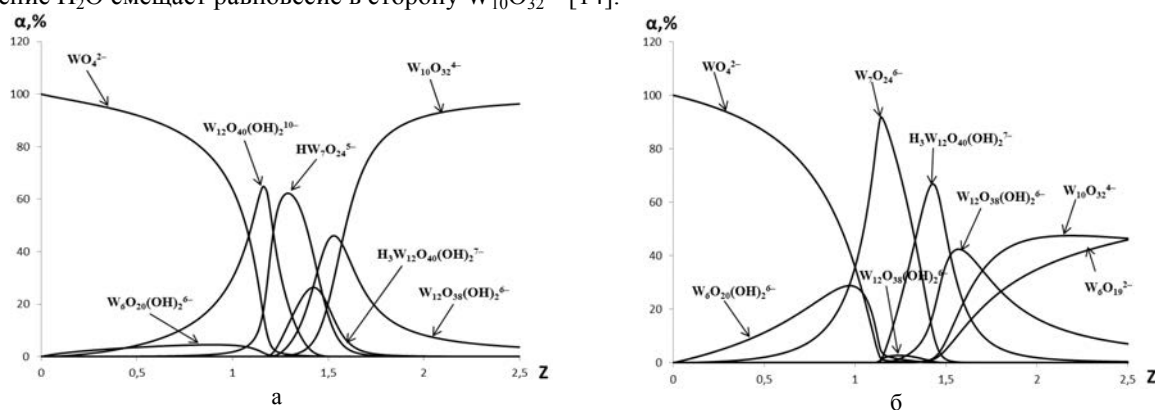


Рис. 3 Диаграммы распределения частиц ИПВА в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{CN}$ при содержании CH_3CN 20 (а), 30 (б) (v/v) %.

Таким образом, в 0,01 М растворе натрия вольфрамата при подкислении до $Z=1,60$ (кислотность образования декавольфрамат-аниона) наибольшая доля $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ образуется при 20 % v/v содержании CH_3CN . Подтверждением этому служат абсорбционные спектры растворов натрия вольфрамата, подкисленных до $Z=1,60$, с различным содержанием ацетонитрила. Пик при 325 нм, характерный для декавольфрамат-аниона, становится наиболее интенсивным при содержании 20 % v/v CH_3CN (рис. 4).

Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работе [10] для растворов с исходной концентрацией натрия вольфрамата $5 \cdot 10^{-3}$ М.

Выводы. Методом рН-потенциометрического титрования и электронной спектроскопии исследованы процессы образования ИПВА в водно-ацетонитрильной среде. В системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ наиболее устойчивы ИПВА: гептавольфрамат-анион ($\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$), декавольфрамат-анион ($\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$), гексавольфрамат-анион со структурой Линдквиста ($\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$) и протонированный паравольфрамат-анион ($\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2^{7-}$). Установлено стабилизирующее влияние вода-ацетонитрильного раствора с концентрацией $\text{CH}_3\text{CN} > 30\%$ (v/v) на гептавольфрамат-анион, декавольфрамат-анион образуется в растворах во всем диапазоне концентрации CH_3CN от 10 до 40 % (v/v), причем при $\text{CH}_3\text{CN} < 40\%$ (v/v) он образуется дополнительно из метавольфрамата, однако при $\text{CH}_3\text{CN} \geq 30\%$ (v/v) переходит в гексавольфрамат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pope M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates / M. T. Pope. – Berlin: Springer-Verlag, 1983. – 285 p.
2. Haufe P. Raman-spectrophotometric determination of the tungstate anion and its isopolyanions in aqueous systems / P. Haufe // Fresenius Z. Anal. Chem. 1982. – Vol. 310, No 5. – P. 388–391.
3. Maksimovskaya R. I. ^{17}O and ^{183}W NMR studies of the paratungstate anions in aqueous solutions / R. I. Maksimovskaya, K. G. Burtseva // Polyhedron. – 1985. – Vol. 4, No 9. – P. 1559–1562.
4. Cruywagen J. J. Van der Tungsten (VI) equilibria: A Potentiometric and calorimetric investigation / J. J. Cruywagen, F. I. Merve // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1987. – P. 1701–1705.

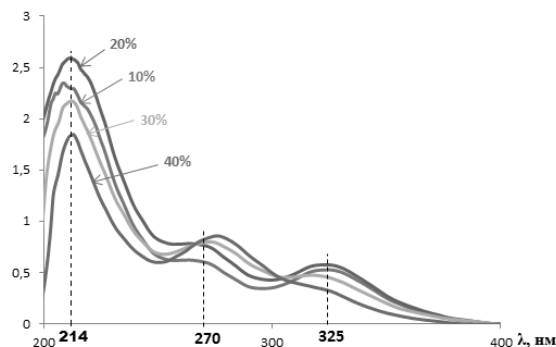


Рис. 4 Электронные спектры, записанные для свежеприготовленных водно-ацетонитрильных растворов Na_2WO_4 ($C=5 \cdot 10^{-3}$ М) при $Z=1,60$. Содержание ацетонитрила в растворах % (v/v) отмечено на рисунке

5. Hastings J. J. A ^{183}W , ^1H and ^{17}O nuclear magnetic resonance study of aqueous isopolytungstates / J. J. Hastings, O. W. Howarth // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1992. – P. 209–215.
6. Terms S. Reduction of the decatungstate anion in nonaqueous solution and its confirmation as “polytungstate-Y” / S. Terms, M. T. Pope // Inorganic Chemistry. – 1978. – Vol. 17, No 2. – P. 500–501.
7. Electronic spectra of mixed valence reduced heteropolyanions / J. M. Fruchart, G. Hervé, J. P. Launay [et al.] // Journal of Inorganic Nuclear Chemistry. – 1976. – Vol. 38. – P. 1627–1634.
8. Пойманова Е. Ю. Определение условий образования декавольфрамат-анионов в водно-диметилформамидной среде / Е. Ю. Пойманова, Г. М. Розанцев, Е. Е. Белоусова // Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки. – 2012. – № 1. – С. 152–156.
9. Пойманова Е. Ю. Состояние изополивольфрамат-анионов в водно-диметилсульфоксидной среде / Е. Ю. Пойманова, Г. М. Розанцев, А. С. Божий // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 5. – С. 127–132.
10. Himeno S. Capillary electrophoretic study on the formation and transformation of isopolyoxotungstates in aqueous and aqueous- CH_3CN media / S. Himeno, I. Kitazumi // Inorg. Chim. Acta. – 2003. – Vol. 355. – P. 81–86.
11. Загальська Е. Ю. Анализ состояния вольфрама (VI) в разбавленных водном и ацетонитрильном растворах / Е. Ю. Загальська, Г. М. Розанцев, С. В. Радио // Наукові праці ДонНТУ. Серія: хімія і хімічна технологія. – 2010. – Вип. 14 (162). – С. 40–48.
12. δ Conversion parameter between pH scales ($^{\text{w}}\text{pH}$ and $^{\text{s}}\text{pH}$) in acetonitrile/water mixtures at various compositions and temperatures / L. G. Gagliardi, C. B. Castells, C. Rafols [et al.] // Anal. Chem. – 2007. – Vol. 79. – P. 3180–3187.
13. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю. В. Холин. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
14. Das polywolframation Y, ein dekawolframation / E. Birkholz, J. Fuchs, W. Schiller [et al.] // Z. Naturforsch. – 1971. – Vol. 26b, No 4. – P. 365–366.

Поступила в редакцію 29.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Методами рН-потенциометричного титрування, математичного моделювання (програма CLINP 2.1) та електронної спектроскопії досліджено процес утворення ізополівольфрамат-аніонів (ІПВА) у підкислених водно-ацетонітрильних розчинах із $C_{\text{w}}=0,01$ М, розраховано концентраційні константи утворення ІПВА. У системах $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ при концентрації $\text{CH}_3\text{CN}>30$ % (v/v) стійкий гептавольфрамат-аніон, найбільша частка декавольфрамат-аніону утворюється при CH_3CN 20 % (v/v), при $\text{CH}_3\text{CN}>30$ % (v/v) в системі утворюється гесавольфрамат-аніон зі структурою Ліндквіста ($\text{W}_6\text{O}_{19}^{2-}$).

Ключові слова: рН-потенціометрія, моделювання, рівновага, водно-ацетонітрильне середовище, ізополівольфрамат-аніон.

SUMMARY

The methods of the pH-potentiometric titration, mathematical simulation (CLINP 2.1 program) and electronic spectroscopy were used to investigate the isopolytungstate-anion (IPTA) formation processes in acidified aqueous-acetonitrile solutions of sodium tungstate at $C_{\text{w}} = 0,01$ M, concentration formation constants of IPTA were calculated. In the systems $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HCl} - \text{NaCl} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ with concentrations $\text{CH}_3\text{CN}>30$ % (v/v) heptatungstate-anion is stable, the highest content of decatungstate-anion was noted in the system with CH_3CN 20 % (v/v), at concentration $\text{CH}_3\text{CN}>30$ % (v/v) hexatungstate-anion with Lindkvist structure is formed.

Keywords: pH-potentiometric investigation, modeling, equilibrium, aqueous-acetonitrile media, isopolytungstate-anion.

УДК 541.132.4 + 541.135 + 541.8

В. В. Стецик

СОГЛАСОВАННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ПО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ СИЛЕ СОЕДИНЕНИЙ РАЗНЫХ КЛАССОВ И РАСТВОРИМОСТИ

Степень связывания катионов и анионов, взятых в концентрациях по 0,1 М, в осадок характеризует силу электролитов наравне со степенью связывания ионов в молекулы или ассоциаты в растворе, поскольку в обоих случаях электролит переходит из активной формы в растворе в малоактивную. Малорастворимые соли и другие типы соединений, не способные в растворах на практике проявить свойства, являющиеся атрибутом электролита, с достаточно высокой интенсивностью, не могут считаться сильными электролитами в любой системе классификации.

Ключевые слова: сила электролитов, классификация электролитов, сила кислот, классификация кислот.

Введение. Классификация предметов и явлений является важной составной частью всех разделов науки. Рациональная классификация электролитов по силе позволяет предвидеть некоторые важные их свойства без специального изучения их индивидуальных особенностей. Рабочая классификация должна позволять экспрессно сравнивать силу разнообразных электролитов в растворах и опираться на реально проявляемые на практике свойства, а не акцентировать внимание на некоторых несущественных для практики деталях.

В работах [1, 2] были показаны противоречивость и несогласованность деления электролитов по силе в литературе и предложена классификация кислот и оснований Бренстеда, основанная на учете степени их диссоциации не только при обычных рабочих концентрациях, но и при бесконечном разбавлении растворов электролитов. В данной работе мы акцентируем внимание на обосновании отнесения к определенной группе по силе, прежде всего, малорастворимых хорошо диссоциированных электролитов, равновесия которых с насыщенным раствором описываются произведением растворимости (ПР). С использованием результатов [1, 2] и наиболее отработанных традиционных критериев, представленных, например, в [3], сделана попытка найти обоснования для сравнения «электролитической силы» соединений разных классов, составов и растворимости. Указанные общие вопросы в настоящее время в литературе, по нашему мнению, решены не всегда последовательно.

Анализ принципов отнесения малорастворимых электролитов к определенным группам по силе. Отметим, прежде всего, явную непоследовательность авторов в литературе даже по центральным вопросам об «электролитической силе» малорастворимых соединений. Большинство авторов малорастворимые соли называют сильными электролитами, мотивируя это тем, что растворенная часть соли диссоциирует практически нацело [4–6]. Это обоснование не выдерживает критики, если учесть, что при столь малых концентрациях и электролиты гарантированно средней силы и даже слабые могут диссоциировать почти нацело. Так, при концентрации, равной растворимости AgI , слабая уксусная кислота диссоциирует на 99,4 %, а иодуксусная кислота (средней силы) – практически полностью (на 99,98 %). Следует констатировать, что практически полная диссоциация малорастворимых солей в их насыщенных растворах не позволяет отличить их от электролитов средней силы или умеренно слабых и соответствующее широко применяемое в литературе обоснование отнесения малорастворимых солей к сильным электролитам не имеет силы. Принадлежность к сильным электролитам подтверждается достаточно высокой степенью диссоциации (найденную, например, из концентрационной константы) в области рабочих концентраций (около 0,1 М), а практически полная диссоциация при чрезвычайно малых концентрациях не является достаточным подтверждением принадлежности к сильным электролитам.

Отметим, что указанная непоследовательная, на наш взгляд, точка зрения в оценке электролитической силы малорастворимых солей широко распространена в литературе, но ее разделяют не все авторы. Некоторые авторы к сильным электролитам относят соли только хорошо растворимые [7], другие – причисляют малорастворимые соли типа $AgCl$, PbI_2 к слабым электролитам по причине происходящего комплексобразования в их растворах [8]. Проведенный анализ позволяет утверждать, что большую электролитическую силу на практике малорастворимые соли не подтверждают. Разве можно считать соль типа AgI сильным электролитом, если ее насыщенный раствор проявляет удельную электропроводность – атрибут электролита – практически такую же, как чистая вода? При достаточно подробной дифференциации электролитов по силе она должна быть проведена и среди малорастворимых соединений, которые могут сильно различаться между собой значениями произведений растворимости и, следовательно, относиться к разным группам по силе.

Многие авторы причисляют малорастворимые соли, о которых мы уже упоминали, и малорастворимые гидроксиды металлов к разным группам по силе [4, 6], называя малорастворимые соли сильными,

а гидроксиды – слабыми электролитами. Такой разный подход к этим двум группам соединений является необоснованным, поскольку по своей растворимости и подчинению закону действующих масс они принципиально не различаются (что фактически признается в литературе однотипными расчетами с их произведениями растворимости [5]). Обе группы могут давать комплексы, образование которых учитывают в точных расчетах. При делении на группы по силе следует непосредственно учитывать состояние соединений в растворе (в данном растворителе). Различия в твердой фазе потенциально обуславливают и особенности взаимодействия с растворителем и поведения в растворах. Таким образом, в воде (аналогично в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью) малорастворимые соли и гидроксиды металлов с близкими произведениями растворимости (при одинаковых формулах $K_{тн}A_n$) фактически относятся к одинаковой группе по силе и не принадлежат к сильным электролитам.

Подтверждением принадлежности к сильным электролитам считают близость изотонического коэффициента к соответствующему целому числу (в разбавленном растворе) или хотя бы значительное превышение единицы. Найдем коэффициент в случае соли AgI ($PP = 8,3 \cdot 10^{-17}$) с учетом ее растворимости S и ионов растворителя (H_2O), поскольку они влияют на свойства раствора электролита аналогично ионам растворенного вещества. Гидролиз учитывать не будем. Изотонический коэффициент

$$i = \frac{[Ag^+] + [I^-] + [H^+] + [OH^-]}{S(AgI) + [H^+] + [OH^-]} = \frac{2 \cdot 9,1 \cdot 10^{-9} + 2 \cdot 10^{-7}}{9,1 \cdot 10^{-9} + 2 \cdot 10^{-7}} = 1,04 \approx 1,0.$$

Для AgI и других весьма плохо растворимых соединений изотонический коэффициент приближается к единице, если $PP (K_tA) \ll K_{SH}$, и большее значение практически не может быть достигнуто вследствие недостаточной растворимости. В таком плане изотонический коэффициент в литературе, по видимому, раньше не рассматривался, а мы считаем полученный результат подтверждением весьма небольшой электролитической силы плохо растворимых соединений.

Отметим, что степень связывания катионов и анионов, взятых в концентрациях по 0,1 М, в осадок характеризует силу электролитов наравне со степенью связывания ионов в молекулы или ассоциаты, поскольку в обоих случаях электролит переходит из активной формы в растворе в малоактивную. Такой подход уравнивает два способа выведения электролита из активной формы в растворе (сольватированные ионы) в малоактивные (осадок, молекулы в растворе) в характеристике силы электролита и в этом состоит преимущество указанного подхода. При степени объединения ионов в малоактивную форму менее 10 % электролит сильный, более 10 % – средней силы или слабее, более 97 % – слабый и т. д.

Важно проследить истоки указанной неточности в литературе. Обычно применяемая характеристика силы электролитов через значения степени диссоциации в 0,1 М растворах дает адекватное представление о силе электролитов, дискутировать можно лишь о деталях. Но когда те же авторы буквально на соседней странице без всяких обоснований сами отходят от ранее провозглашенных принципов и начинают опираться на значение степени диссоциации в насыщенных растворах малорастворимых соединений, то это приводит к значительным искажениям, когда к сильным электролитам причисляют соединения, неспособные в растворах практически проявлять характерные свойства электролитов с достаточной интенсивностью.

Следует учитывать, что типовая характеристика сильных электролитов, например, $\alpha > 0,9$ (или другое высокое значение) в 0,1 М растворах, обеспечивает концентрацию ионов – продуктов диссоциации $[X] > 0,09$ М и способность электролитов в растворах проявлять свойства, являющиеся атрибутом электролита, с достаточно высокой интенсивностью. Если же для характеристики сильных электролитов опираться только на высокую степень диссоциации, независимо от концентрации, как это часто делают в литературе при отнесении малорастворимых солей к сильным электролитам, то при этом теряется квинт-эссенция сильных электролитов. Таким образом, к сильным относятся те электролиты, которые проявляют достаточно высокую степень диссоциации именно в области обычных рабочих концентраций (обычно около 0,1 М), а не только при содержании на уровне следовых количеств.

Основной принцип, который необходимо соблюдать при делении электролитов на группы по силе, состоит в том, что разные классы электролитов (соли, кислоты и др.), создающие одинаковые общие концентрации ионов в растворе (если взято около 0,1 моль/л растворимого или малорастворимого соединения) относятся к одной и той же группе по силе. Поскольку здесь речь идет о приближенных величинах, для простых соединений, очевидно, нет необходимости учитывать эквиваленты, а в случае сложных соединений, формульная единица которых состоит из значительного числа ионов, эквиваленты стоит учитывать. Целью данной работы является наметить принципы системы классификации с учетом этого положения.

Согласованные варианты классификации растворимых кислот (оснований) и малорастворимых соединений на группы по силе. Как и в предложенной ранее отдельной классификации кислот и оснований [1, 2], в системе классификации, включающей соединения разных классов и растворимости, мы считаем актуальным и предусматриваем гибкую систему, построенную на единых принципах и поз-

воляющую объединять или дополнительно выделять группы в зависимости от потребности показать в явном виде отличительные особенности этих групп. Разные группы пользователей или разные вузовские курсы химии могут взять за основу систему с определенным количеством групп, на наш взгляд, в наиболее типовой ситуации рекомендуемое количество групп четыре. В данной статье в качестве основного предложен вариант достаточно подробной классификации кислот и оснований на пять групп по силе, намечены принципы укрупнения или выделения дополнительных групп, а также принципы согласованного подхода к оценке силы соединений разных классов и растворимости.

При делении на группы по силе растворимых кислот и оснований существует больше точек опоры, чем в случае других типов электролитов. Поведение кислот и оснований в сильно разбавленных растворах регламентируется с учетом влияния растворителя, из последних работ этот вопрос нашел отражение в статье [9]. Поэтому на первом этапе приведем в табл. 1 классификацию кислот и оснований, основанную на ранее изложенных принципах [1, 2] и согласующуюся с существующими традициями в той части, в которой они обоснованы [3]. Данные табл. 1 в принципе относятся к заряженным или нейтральным кислотам и основаниям в растворах не только в воде, но и в других протолитических растворителях с показателями констант автопротолиза, близкими к 14. Но при строгом подходе понятие «сила электролита» относится только к нейтральным соединениям, а сила кислоты (основания) совпадает с «электролитической силой» того же соединения лишь для нейтральных кислот (оснований).

Таблица 1

Классификация кислот и оснований Бренстеда по силе в воде и других протолитических растворителях с близкими значениями констант автопротолиза

Группы кислот и оснований по силе	Отличительные особенности групп	Критерии принадлежности к группам
I. Сильные	$\alpha > 0,9$ в 0,1 М растворах. pH уже практически не изменяется с понижением pK ниже 0. Практически предельная диссоциация достигается уже в области рабочих (разбавленных) растворов	$K > 1$
II. Средней силы	Частично диссоциируют в 0,1 М растворах ($0,03 < \alpha < 0,9$), практически полностью диссоциируют при $C \rightarrow 0$. Незаряженные кислоты и основания еще подчиняются (приближенно) закону аддитивности электропроводности при $C \rightarrow 0$	$1 > K \gg \sqrt{K_{SH}}$
III. Слабые	Малодиссоциированы в 0,1 М растворах, частично диссоциированы при $C \rightarrow 0$. Незаряженные кислоты и основания уже не подчиняются закону аддитивности электропроводности при $C \rightarrow 0$	K и $\sqrt{K_{SH}}$ соизмеримы или различаются не очень сильно
IV. Очень слабые	Практически не диссоциированы в 0,1 М растворах, малодиссоциированы при $C \rightarrow 0$ ($\alpha_0 \ll 1$)	$\sqrt{K_{SH}} \gg K > K_{SH}$
V. Чрезвычайно слабые	Практически не диссоциированы даже при $C \rightarrow 0$. Практически предел диссоциации достигается уже в области рабочих (разбавленных) растворов. pH 0,1 М раствора практически не изменяется при увеличении pK выше pK_{SH} . В 1 М растворах концентрация продуктов диссоциации меньше $\sqrt{K_{SH}}$	$K < K_{SH}$

Для большей определенности при пользовании системой классификации конкретизируем смысл приведенных в табл. 1 операторов «больше», «намного больше» и других. Ориентировочные границы трех групп кислот и оснований: средней силы – $0 < pK < 0,28pK_{SH}$, слабые – $0,28pK_{SH} < pK < 0,66pK_{SH}$, очень слабые – $0,66pK_{SH} < pK < pK_{SH}$.

В духе гибкой системы классификации в табл. 1 из группы V может быть дополнительно выделена группа под названием «практически не обладающие кислотно-основными свойствами» (при $K \ll 1$), являющаяся переходной к неэлектролитам, из группы «сильных» можно дополнительно выделить группу «очень сильных» (при $K \gg 1$), отличающихся полной диссоциацией даже в области больших концентраций. Больше потребности в выделении дополнительных групп на сегодня мы не видим. Группы V и IV можно объединить, при этом критерий объединенной группы «очень слабых» следует открыть с одной стороны: $K \ll \sqrt{K_{SH}}$, поскольку система не должна быть закрытой для всех более слабых кислот и оснований, включая переходящие в неэлектролиты.

Сравнение силы растворимых кислот (оснований) с силой малорастворимых соединений, равновесия которых описываются с помощью произведений растворимости, производили по принципу: соединения одинаковой электролитической силы, взятые по 0,1 моль/л, независимо от класса соединения и растворимости, создают в растворах равные общие концентрации ионов-продуктов диссоциации этого соединения. С целью получения простых и удобных по форме, но при этом обеспечивающих свое предназначение, критериев групп по силе при их обосновании мы допускали ряд упрощений. В частности, мы не учитывали

гидролиз. В данной работе, как и в предыдущих [1, 2], фигурируют концентрационные константы равновесия, значения которых зависят и от содержания индифферентных электролитов. При неполной диссоциации малорастворимого соединения концентрация недиссоциированных молекул (нейтральный комплекс) в насыщенном растворе обычно невелика и не превышает 2–3 % от общей растворимости [10]. В случае приближенного анализа равновесий ионных кристаллов с растворами в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью недиссоциированной частью можно пренебречь, как это обычно и делается при проведении приближенных расчетов равновесий с помощью произведений растворимости. В некоторых случаях применяли округление результатов до одной значащей цифры.

Для обоснования критериев использовали работающее с удовлетворительной точностью, не описанное, по-видимому, в литературе и позволяющее значительно упростить критерии групп соотношение (его погрешность по величине близка к поправке на ионную силу):

$$[X] \approx m+n \sqrt{PPP(Kt_m A_n)}, \text{ где } [X] = ([Kt^{n+}] + [A^{m-}]) / 2.$$

Аналогичное выражение будет справедливым и в случае, если соединение состоит не из двух, как это обычно бывает, а из большего числа видов ионов. Тогда $[X]$ – это среднее значение концентраций, например, трех видов ионов. В духе гибкой системы классификации вариант, представленный в табл. 2, при потребности также может быть трансформирован, как и в системе классификации растворимых кислот и оснований. Из «сильных» может быть дополнительно выделена группа «очень сильных», которые должны быть хорошо растворимыми (можно предложить критерий растворимости $S > 1$ М) и иметь константу диссоциации $K \gg 1$ и отличающиеся практически полной диссоциацией даже при больших концентрациях. Поскольку данные по константам электролитической диссоциации некоторых типов соединений (соли, щелочи) более дефицитны, во многих случаях можно опираться на произведения растворимости. Если заранее известна высокая степень ионизации вещества в растворе (в твердом состоянии оно находится в виде ионных кристаллов), тогда в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, в том числе в воде, и степень электролитической диссоциации будет высокой. Данные по значениям произведений растворимости многих хорошо растворимых соединений представлены в справочниках [11]. Хотя при высокой растворимости отклонения активности от концентрации становятся значительными, что необходимо учитывать в расчетах, мы считаем возможным для ориентировочной оценки силы электролитов использовать табличные данные по термодинамическим (истинным) значениям произведений растворимости хорошо растворимых веществ. Мы предлагаем следующий критерий принадлежности к «очень сильным» электролитам: $pPP / (m+n) < -1$.

Таблица 2

Классификация по электролитической силе растворимых и малорастворимых соединений через произведения растворимости

Группы малорастворимых соединений по силе	Отличительные особенности групп	Критерии принадлежности к группам
I. Сильные	Общая концентрация ионов соединения $Kt_m A_n$ в растворе больше, чем в 0,1 М HA при $\alpha = 0,9$	$\frac{pPP}{m+n} < 1$
II. Средней силы	Общая концентрация ионов соединения $Kt_m A_n$ такая же, как в 0,1 М HA при $\alpha = 0,03 - 0,9$	$1 < \frac{pPP}{m+n} < 2,5$
III. Слабые	Общая концентрация ионов соединения $Kt_m A_n$ такая же, как в 0,1 М HA при $\alpha = 1 \cdot 10^{-4} - 0,03$	$2,5 < \frac{pPP}{m+n} < 5$
IV. Очень слабые	Общая концентрация ионов соединения $Kt_m A_n$ меньше, чем в 0,1 М HA при $\alpha = 1 \cdot 10^{-4}$, но больше концентраций ионов в растворителе	$\frac{1}{2} pK_{SH} > \frac{pPP}{m+n} > 5$
V. Чрезвычайно слабые	В насыщенном растворе концентрация ионов соединения $Kt_m A_n$ меньше $\sqrt{K_{SH}}$	$\frac{pPP}{m+n} > \frac{1}{2} pK_{SH}$

Для дифференциации по силе растворимых солей в более широком плане можно применить подход такой, как к растворимым кислотам и основаниям, выражая критерии групп (соответствующие определенному диапазону степени диссоциации) через константы диссоциации.

Наиболее широкое применение, на наш взгляд, может найти классификация, полученная исключением последней группы из табл. 2; ставшую при этом крайней группу «очень слабых» следует открыть с одной стороны: $pPP / (m+n) > 5$. Возможны и другие варианты трансформации. При этом границы, указанные в табл. 2, по нашему мнению, не должны изменяться. Хотя при объединении групп некоторые

границы становятся внутренними и не актуальными, т. е. не высвечиваются. Укрупненное деление электролитов всего на две группы (сильные и слабые) выглядит и обосновывается проще, но оно менее информативно по сравнению с более подробной классификацией и уместно в ситуации, когда в более детальной информации о силе электролитов нет потребности.

Предложенный путь позволяет оперативно сравнивать электролитическую силу нейтрально заряженных соединений разных классов и растворимости и, прежде всего, растворимых кислот (оснований) и малорастворимых соединений, равновесия которых описываются произведением растворимости. Как и во всех предыдущих системах классификации, в нашей системе границы между группами являются приближенными, некоторые соединения с равными основаниями можно отнести к любой из соседних групп.

Кроме рассмотренного варианта с табл. 1 и табл. 2, сравнение электролитической силы возможно и удобно реализовать с помощью графика. Для этого найдем значение константы диссоциации (при концентрации 0,1 М) кислоты (основания) при определенном значении концентрации ионов-продуктов диссоциации растворенного вещества и значение произведения растворимости в расчете на один ион $pPP / (m+n)$ и получаем точку на графике. Для построения графика необходимо хотя бы 6–7 точек, такая зависимость приведена на рис. 1.

С помощью зависимости, приведенной на рис. 1, удобно экспрессно сравнивать электролитическую силу малорастворимых солей и соединений других классов с силой растворимых кислот и оснований: более сильному электролиту соответствует более левое положение проекции (с любой из двух осей) на графике. Например, из рисунка следует, что малорастворимое соединение с $pPP / (m+n) = 10$ имеет такую же электролитическую силу, как растворимые кислота или основание с $pK = 16$.

Предложенная система классификации с численными значениями некоторых констант непосредственно относится к растворителям водоподобным, т. е. с константами автопротолиза около 14 и высокой диэлектрической проницаемостью, или смесям таких растворителей. Для ряда других протолитических растворителей подобный подход имеет свои особенности и требует изменения некоторых численных соотношений. Можно надеяться, что предложенные нами принципы будут способствовать совершенствованию классификации электролитов по силе и искоренению элементов схоластики, присутствующих в современной классификации, когда к сильным электролитам причисляют и соединения, которые неспособны на практике проявить электролитическую силу с достаточной интенсивностью.

Выводы. Таким образом, в статье впервые разработан экспрессный метод сравнения электролитической силы соединений различных классов, формул и растворимости. Основной принцип согласованной классификации электролитов по силе состоит в том, что к одинаковой группе по силе в данном растворителе относятся соединения, создающие при диссоциации близкие общие концентрации (в пределах регламентированного для группы диапазона) ионов в растворе, если взято по 0,1 моль растворимого или малорастворимого соединения на литр раствора, независимо от его класса и растворимости.

Малорастворимые вещества (соли или другие классы) со значениями произведений растворимости $PP(Kt_m A_n) \ll (K_{SH})^{0,5(m+n)}$ показывают в растворах значения изотонического коэффициента, практически равные единице, что свидетельствует об их принадлежности к слабым электролитам.

Малорастворимые соли и другие типы соединений, не способные в растворах на практике проявить свойства, являющиеся атрибутом электролита, с достаточно высокой интенсивностью, не являются сильными электролитами в любой системе классификации.

К «очень сильным» электролитам относятся хорошо растворимые соединения, независимо от класса, с константами электролитической диссоциации $K \gg 1$. От просто «сильных» они отличаются практически полной диссоциацией даже при больших концентрациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стецик В. В. Принципы классификации кислот и оснований по силе / В. В. Стецик // Вісник Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2014. – № 1. – С. 176–180.
2. Стецик В. В. Расширенная классификация кислот и оснований по силе / В. В. Стецик // Украинский химич. журн. – 2014. – Т. 80, № 3. – С. 67–72.

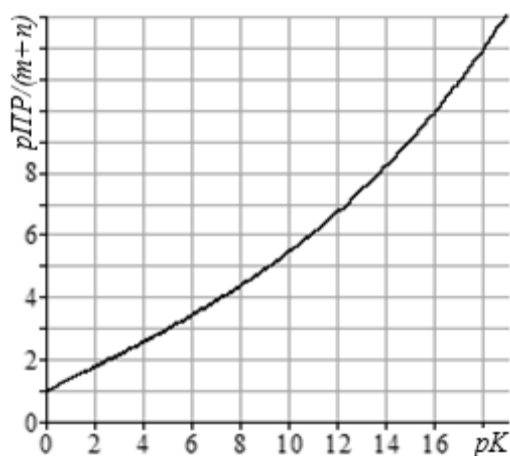


Рис. 1. Зависимость показателя произведения растворимости в расчете на один ион $pPP / (m+n)$ от показателя константы диссоциации кислоты (или основания) pK равной электролитической силы

3. Новиков Г. И. Общая и экспериментальная химия / Г. И. Новиков, И. М. Жарский. – Минск: Современ. шк., 2007. – 832 с.
4. Михалічко Б. М. Курс загальної хімії / Б. М. Михалічко. – К.: Знання, 2009. – 549 с.
5. Кристиан Г. Аналитическая химия / Г. Кристиан. Пер. с англ. – Т. 1. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 623 с.
6. Дробашева Т. И. Общая химия / Т. И. Дробашева. – Ростов н / Дону: Феникс, 2004. – 448 с.
7. Мустяца О. Н. Загальна хімія / О. Н. Мустяца, В. М. Янкович. – К.: Арістей, 2008. – 312 с.
8. Гольбрайх З. Е. Сборник задач и упражнений по химии / З. Е. Гольбрайх, Е. И. Маслов. – М.: АСТ: Астрель, 2007. – 383 с.
9. Стецик В. В. Уточнение значений предельных молярных электропроводностей слабых кислот и оснований / В. В. Стецик // Вісник Харківського нац. ун-ту. Хімія. – 2013. – № 1085, вип. 22 (45). – С. 134–139.
10. Васильев В. П. Аналитическая химия / В. П. Васильев. – Кн. 1. Титриметрические и гравиметрический методы анализа. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.
11. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов / Под ред. С. А. Симановой. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 998 с.

Поступила в редакцию 26.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Ступінь зв'язування катіонів і аніонів, взятих в концентраціях по 0,1 М, в осад характеризує силу електролітів нарівні із ступенем зв'язування іонів в молекули або асоціати в розчині, оскільки в обох випадках електроліт переходить з активної форми в розчині в малоактивну. Малорозчинні солі та інші типи сполук, не здатні в розчинах на практиці проявити властивості, що являються атрибутом електроліту, з достатньо високою інтенсивністю, не можуть вважатись сильними електролітами в будь якій системі класифікації.

Ключові слова: сила електролітів, класифікація електролітів, сила кислот, класифікація кислот.

SUMMARY

The binding into sediment degree of cations and anions (0.1 M) characterizes the electrolyte's strength along with binding into molecules or ion associates in solution because in both cases electrolyte turns from active form in solution into less active one. The slightly soluble salts and other types of compounds, which can't visualize special electrolyte features in solutions with a high intensity, are not strong electrolytes in any system of classification.

Keywords: the strength of electrolyte; classification of electrolyte; the strength of acids; classification of acids.

УДК 54-39:543.429.23:544.032.72

Н. А. Туровський, Ю. В. Берестнева, Е. В. Ракша, М. Ю. Зубрицький*

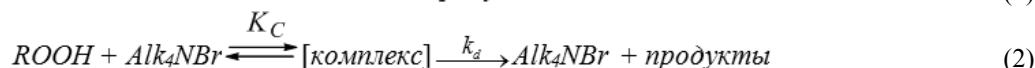
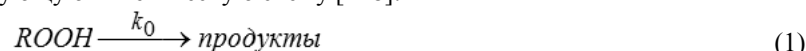
*Інститут фізико-органічної хімії та углехімії ім. Л. М. Литвиненко НАН України, г. Донецьк

ЯМР ¹H ІССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДА 1,1,3-ТРИМЕТИЛ-3-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)БУТИЛА С БРОМИДОМ ТЕТРАПРОПИЛАММОНИЯ

Методом ЯМР ¹H спектроскопії досліджено взаємодіє гідропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутила з бромідом тетрапропіламмонія (Pr₄NBr) в ацетонітрилі. Експериментально доведено утворення комплексу гідропероксид – Pr₄NBr. Визначено термодинамічні параметри комплексоутворення в досліджуваній системі.

Ключові слова: ЯМР ¹H спектроскопія, гідропероксид 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутила, бромід тетрапропіламмонія, комплексоутворення, термодинамічні параметри.

Введення. Гідропероксида широко використовуються в якості ініціаторів радикально-цепних процесів, джерел вільних радикалів в процесах полімеризації та окислення органічного сировини [1]. Наявність в системі четвертичної онієвої солі суттєво (в межах декількох порядків) збільшує швидкість реакції розпаду пероксидних сполучень [2–10]. Систематичні дослідження закономірностей протікання реакцій каталітичного розпаду органічних пероксидів (діацільних пероксидів [3, 4], пероксидів циклогексанона [5, 6], арилалкільних гідропероксидів [2, 7]) в присутності солей четвертичного аммонія показали, що на першій стадії реакції відбувається утворення проміжного комплексу. Саме утворення проміжного комплексу веде до підвищення реакційної спроможності пероксидів. В ряду робіт пропонується утворення асоціатів при співвідношенні реагентів 1:1 [2–8], хоча в умовах мицеллоутворення не можна виключити і більш складні комплекси [11]. Для аналізу експериментальних даних по кінетиці процесу каталітичного розпаду гідропероксидів (ROOH) використовують наступну кінетичну схему [2–8]:



де k_0 – константа швидкості термічного розпаду гідропероксида, с⁻¹;

K_C – константа рівноваги комплексоутворення, дм³·моль⁻¹;

k_d – константа розпаду зв'язаного в комплекс гідропероксида до продуктів, с⁻¹.

Дослідження термічного розпаду гідропероксидів в аналогічних умовах дозволяють в більшості випадків виключити з розгляду цю стадію (реакція 1) внаслідок низьких значень k_0 [12]. Розрив пероксидної зв'язі в комплексах гідропероксид – сіль четвертичного аммонія протікає гомолітично, каталізатор в системі не витрачається і не дезактивується [2, 5–7]. Кінетично показано, що величини ентальпії утворення таких комплексів ($\Delta_{\text{comp}}H$) складають (-15 ÷ -22) кДж·моль⁻¹ [2, 5, 7] і відповідають енергії водородної зв'язі при слабких взаємодіях [13]. Вільна енергія Гіббса ($\Delta_{\text{comp}}G$) має невисокі негативні значення, що говорить про низьку термодинамічну стабільність даних комплексів. Тому для ідентифікації та дослідження процесів асоціації гідропероксидних сполучень широко використовуються ЯМР-спектроскопія, що дозволяє вивчити навіть порівняно лабільні супрамолекулярні ансамблі, характеризувані низькоенергетичними нековалентними взаємодіями [14].

Метою даної роботи стало визначення термодинамічних параметрів взаємодії гідропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутила з бромідом тетрапропіламмонія методом ЯМР ¹H спектроскопії.

Експериментальна частина. Методика отримання гідропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутила (ROOH) та його основні характеристики наведені в роботі [15]. Гідропероксид очищали згідно [16], його чистоту (99,8 %) контролювали йодометрично. Бромід тетрапропіламмонія (Pr₄NBr) очищали подвійним переосадженням з ацетонітрильного розчину надлишком діетилового ефіру. Чистоту солі (99,8 %) визначали аргентометричним титруванням з потенціометричним фіксуванням точки еквівалентності. Pr₄NBr зберігали в боксі, осушеному Р₂О₅. Спектроскопічні дослідження розчинів гідропероксида та сумішей гідропероксид – Pr₄NBr виконані на приладі Bruker Avance II 400 (400 МГц) в температурному інтервалі 24–40 °С. (розчинитель – ацетонітрил-d₃, внутрішній стандарт – тетраметилсилан). Ацетонітрил-d₃ фірми SIGMA-ALDRICH використовували без

дополнительной очистки, но перед приготовлением растворов не менее трех суток выдерживали над молекулярными ситами.

Гидропероксид 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила ($4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_3)_2\text{C-O-OH}$) ЯМР ^1H (ацетонитрил- d_3 , 24 °С, δ , м.д., J , Гц): 0,86 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 1,33 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 2,28 (s, 3 H, $-\text{CH}_3$), 2,03 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 7,10 (d, 2 H, Ar, $J = 8,0$), 7,29 (d, 2 H, Ar, $J = 8,0$), 8,49 (s, 1 H, $-\text{CO-OH}$).

Тетрапропиламмоний бромид ($\text{Pr}_4\text{NBг}$) $t_{\text{разложения}} = 270$ °С, ЯМР ^1H (ацетонитрил- d_3 , 24 °С, δ , м.д., J , Гц): 0,94 (t, 12 H, $-\text{CH}_3$, $J = 8,0$), 1,66 (sec, 8 H, $-\text{CH}_2-$, $J = 8,0$), 3,10 (t, 8 H, $-\text{CH}_2-$, $J = 8,0$).

Обсуждение результатов. Для подтверждения образования комплекса гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила – бромид тетрапропиламмония исследовали влияние $\text{Pr}_4\text{NBг}$ на положение сигналов гидропероксида в спектре протонного магнитного резонанса в температурном интервале 24–40 °С. В этих условиях скорость распада ROOH пренебрежимо мала (константа скорости реакции термолита гидропероксида (ROOH) в ацетонитриле составляет $k_{\text{term}}^{313} = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$ [12]). В ЯМР ^1H спектре ROOH при 24 °С протонам метильных групп соответствуют сигналы 0,86, 1,33 и 2,28 м.д., метиленовым протонам – сигнал 2,03 м.д., протонам фенильного кольца – сигналы при 7,10 и 7,29 м.д. Протону гидропероксидной группы соответствует величина химического сдвига 8,49 м.д. Изменение концентрации гидропероксида в пределах 0,01–0,05 моль·дм $^{-3}$ не приводит к изменению положения сигналов в спектре. Введение в систему $\text{Pr}_4\text{NBг}$ приводит к смещению сигнала протона гидропероксидной группы в сторону слабых полей без его заметного уширения (рис. 1).

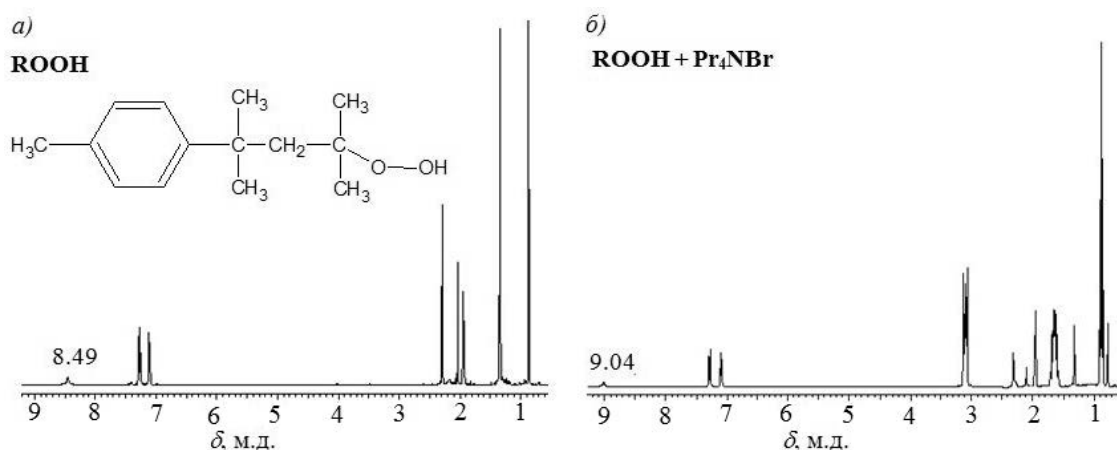


Рис. 1. ^1H NMR спектр $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_3)_2\text{C-O-OH}$ (а) и $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_3)_2\text{C-O-OH}$ в присутствии $\text{Pr}_4\text{NBг}$ (б) в CD_3CN , $[\text{ROOH}]_0 = 0,02$ моль·дм $^{-3}$, $[\text{Pr}_4\text{NBг}]_0 = 0,1$ моль·дм $^{-3}$, 24 °С

Дальнейшие ЯМР ^1H спектроскопические исследования проводили также в условиях избытка четвертичной аммониевой соли. Концентрация ROOH во всех опытах была постоянна и составляла 0,02 моль·дм $^{-3}$, а концентрацию $\text{Pr}_4\text{NBг}$ варьировали в пределах 0,1–0,6 моль·дм $^{-3}$. Увеличение концентрации $\text{Pr}_4\text{NBг}$ в системе ведет к монотонному смещению сигнала протона гидропероксидной ($-\text{CO-OH}$) группы в сторону слабых полей без заметного уширения. Такой характер изменения положения сигнала протона $-\text{CO-OH}$ группы в присутствии $\text{Pr}_4\text{NBг}$ и отсутствие дополнительных сигналов указывает на образование в системе комплекса гидропероксид – $\text{Pr}_4\text{NBг}$ и на выполнение условия быстрого обмена протонов свободной и связанной в комплекс $-\text{CO-OH}$ группы. Таким образом, величина химического сдвига $-\text{CO-OH}$ группы в спектре системы $\text{ROOH} - \text{Pr}_4\text{NBг}$ (δ , м.д.) является усредненным сигналом свободного (δ_{ROOH} , м.д.) и связанного в комплекс (δ_{comp} , м.д.) гидропероксида.

Изменение величины химического сдвига $-\text{CO-OH}$ группы от концентрации $\text{Pr}_4\text{NBг}$ может быть использовано для определения константы равновесия образования комплекса $\text{ROOH} - \text{Pr}_4\text{NBг}$. Наблюдаемая экспериментально величина химического сдвига протона $-\text{CO-OH}$ группы δ в присутствии $\text{Pr}_4\text{NBг}$ может быть выражена через величины δ_{ROOH} , δ_{comp} и долю связанного в комплекс гидропероксида (n) [14]:

$$\delta = (1-n)\delta_{\text{ROOH}} + \delta_{\text{comp}} \quad (3)$$

Доля комплекса в системе может быть представлена следующим образом:

$$n = [\text{комплекс}] / [\text{ROOH}]_0 \quad (4)$$

Равновесную концентрацию комплекса выразим через константу равновесия K_C с учетом материального баланса в системе в условиях образования комплекса 1:1 и избытка $\text{Pr}_4\text{NBг}$ по сравнению с концентрацией гидропероксида:

$$[\text{комплекс}] = \frac{K_C [\text{ROOH}]_0 [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0}{1 + K_C [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0} \quad (5)$$

С учетом уравнений (3)–(5) зависимость δ от концентрации Pr_4NBr примет следующий вид:

$$\delta - \delta_{\text{ROOH}} = \frac{(\delta_{\text{comp}} - \delta_{\text{ROOH}}) K_C [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0}{1 + K_C [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0} \quad \text{или:} \quad \Delta\delta = \frac{\Delta\delta_{\text{max}} K_C [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0}{1 + K_C [\text{Pr}_4\text{NBr}]_0} \quad (6)$$

где $\Delta\delta$ – разница между наблюдаемым экспериментально химическим сдвигом протона -CO-OH группы гидропероксида в присутствии Pr_4NBr и свободного гидропероксида ($\Delta\delta = \delta - \delta_{\text{ROOH}}$), м.д.; $\Delta\delta_{\text{max}}$ – разница между химическим сдвигом протона -CO-OH группы связанного в комплекс и свободного гидропероксида ($\Delta\delta_{\text{max}} = \delta_{\text{comp}} - \delta_{\text{ROOH}}$), м.д.

Данная зависимость величины $\Delta\delta$ от концентрации Pr_4NBr должна быть линейна в координатах уравнения Фостера–Файфа [14]:

$$\frac{\Delta\delta}{[\text{Pr}_4\text{NBr}]_0} = K_C \Delta\delta_{\text{max}} - K_C \Delta\delta \quad (7)$$

Получена нелинейная зависимость величины изменения химического сдвига протона гидропероксидной группы $\Delta\delta$ от концентрации Pr_4NBr в системе (рис. 2). Она линеаризуется (рис. 2) в координатах уравнения (7). Величина константы равновесия образования комплекса гидропероксид – Pr_4NBr и химический сдвиг протона -CO-OH группы связанного в комплекс гидропероксида представлены в таблице. Ошибка определения термодинамических параметров составляла менее 10 %.

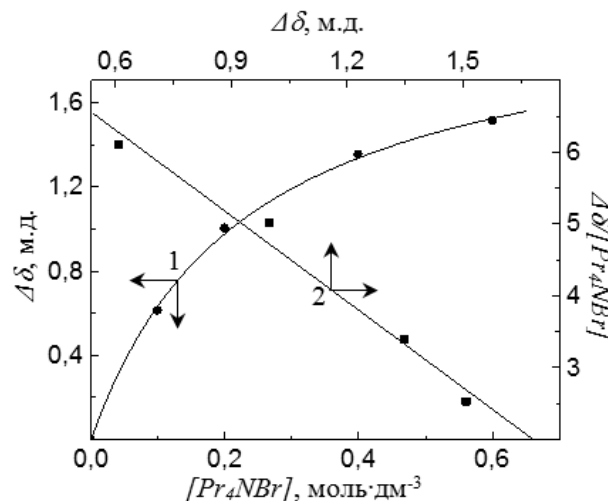


Рис. 2. Зависимость изменения химического сдвига протона гидропероксидной группы гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила от концентрации Pr_4NBr в прямых координатах (1) и в координатах уравнения Фостера–Файфа (2) ($[\text{ROOH}]_0 = 0,02$ моль·дм⁻³, 24 °С, ацетонитрил – d₃)

Таблица

Термодинамические параметры реакции образования комплекса ROOH– Pr_4NBr

T , °С	K_C , дм ³ ·моль ⁻¹	δ_{comp} , м.д.	$\Delta_{\text{comp}}H$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{comp}}S$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_{\text{comp}}G$, кДж·моль ⁻¹
24	3,98	10,61	-11	-24	-3,9
30	3,59	10,74			
40	3,19	10,77			

Невысокие значения констант равновесия комплексообразования (K_C) в пределах 3,98–3,19 дм³·моль⁻¹, характеризующие стабильность комплекса ROOH – Pr_4NBr , согласуются с величинами констант связывания гидропероксидных соединений при образовании каталитически активных комплексов с солями металлов [17, 18], комплексами металлов [19] и бромиды тетраалкиламмония [20, 21]. Величина химического сдвига связанного в комплекс гидропероксида δ_{comp} слабо зависит от температуры и лежит в пределах 10,61–10,77 м.д. (таблица). Энтальпия образования комплекса гидропероксид – Pr_4NBr составляет -11 кДж·моль⁻¹. Величина свободной энергии Гиббса комплексообразования имеет невысокое отрицательное значение.

Выводы. Методом ЯМР ¹H спектроскопии показано образование комплекса при взаимодействии гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила и Pr_4NBr в условиях избытка четвертичной аммониевой соли. Характер изменения сигнала протона гидропероксидной группы в присутствии Pr_4NBr указывает на образование в системе комплекса гидропероксид – Pr_4NBr и на выполнение условия быстрого обмена протонов свободной и связанной в комплекс гидропероксидной группы. Определены термодинамические параметры данного процесса: значения констант равновесия образования комплекса в интервале 24–40 °С, величины энтальпии и энтропии комплексообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антоновский В. Л. Термолиз органических пероксидов в растворе / В. Л. Антоновский, С. Л. Хурсан // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, вып. 11. – С. 1055–1080.
2. Влияние оневых солей на кинетику распада гидропероксида кумола / Н. А. Туровский, В. Л. Антоновский, И. А. Опейда и др. // Химическая физика. – 2001. – Т. 20, № 2. – С. 41–45.

3. Supramolecular reaction of lauroyl peroxide with tetraalkylammonium bromides / N. A. Turovskij, E. N. Pasternak, E. V. Raksha et al. // *Oxid. Commun.* – 2010. – Vol. 33, No 3. – P. 485–501.
4. Катализ бензоатами тетраалкиламмония распада пероксида бензоила / Н. А. Туровский, Н. А. Голубицкая, Е. В. Ракша, Е. Н. Пастернак // *Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки.* – 2010. – Вип. 2. – С. 219–223.
5. Kinetics of Activated by Et₄NBr α -Oxycyclohexylperoxides Decomposition: Supramolecular Model / M. A. Turovskiy, I. O. Opeida O. M. Turovskaya et. al. // *Order and Disorder in Polymer Reactivity.* – Howell New York: Nova Science Publishers, Inc, 2006. – P. 37–51.
6. Туровский Н. А. Влияние катиона в реакции активированного распада гидропероксида 1-оксициклогексила в присутствии Alk₄NBr / Н. А. Туровский, Е. В. Ракша, Е. Н. Туровская // *Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки.* – 2006. – Вип. 2. – С. 218–221.
7. Supramolecular Decomposition of the Aralkyl Hydroperoxides in the Presence of Et₄NBr / N. A. Turovskij, E. V. Raksha, Yu. V. Berestneva et al. // in: *Polymer Products and Chemical Processes. Techniques, Analysis, and Applications*, Editors: R. A. Pethrick, E. M. Pearce, G. E. Zaikov. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2013. – 323 p. – P. 269–284.
8. Туровский Н. А. Влияние катиона в реакции активированного распада гидропероксида 1-оксициклогексила в присутствии Alk₄NBr / Н. А. Туровский, Е. В. Ракша, Е. Н. Туровская // *Химическая и биологическая кинетика.* – 2005. – С. 163–172.
9. Писаренко Л. М. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на окисление лимонена / Л. М. Писаренко, В. Г. Кондратович, О. Т. Касаикина // *Изв. РАН. Сер. Хим.* – 2004. – № 10. – С. 2110–2113.
10. Писаренко Л. М. Образование свободных радикалов при распаде гидропероксидов, катализированном бромидом цетилтриметиламмония / Л. М. Писаренко, О. Т. Касаикина // *Изв. РАН. Сер. Хим.* – 2002. – № 3. – С. 419–425.
11. Мицеллярные инициаторы свободных радикалов / Н. А. Трунова, Д. А. Круговов, Ю. Г. Богданова, О. Т. Касаикина // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия* – 2008. – Т. 49, № 4. – С. 259–263.
12. Molecular modelling of aralkyl hydroperoxides homolysis / M. A. Turovsky, O. V. Raksha, I. O. Opeida, O. M. Turovskaya // *Oxid. Commun.* – 2007. – Vol. 30, No 3. – P. 504–512.
13. Williams D. H. Aspects of weak interactions / D. H. Williams, M. S. Westwell // *Chem. Soc. Rev.* – 1998. – Vol. 27, Iss. 1. – P. 57.
14. Fielding L. Determination of Association Constants (K_a) from Solution NMR Data / L. Fielding // *Tetrahedron.* – 2000. – Vol. 56, Iss. 34. – P. 6151–6170.
15. Кінаш Н. І. Особливості реакції одержання дитретинних γ -арильмісних пероксидів / Н. І. Кінаш, В. Б. Вострес // *Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка"* – 2005. – № 529. – С. 124–128.
16. Hock H. Autoxydation von Kohlenwasserstoffen, IX. Mitteil.: Über Peroxyde von Benzol-Derivaten (Autoxidation of hydrocarbons IX. Msgs. About peroxides of benzene derivatives) / H. Hock, S. Lang // *Chem. Ber.* – 1944. – Vol. 77. – P. 257–264.
17. Доказательство образования промежуточных комплексов в системе гидроперекись – катализатор методом ЯМР / Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик, И. П. Скибида и др. // *Докл. АН СССР.* – 1971. – Т. 199, № 4. – С. 376–380.
18. Изучение методом ЯМР строения комплексов гидроперекиси кумила с хелатными соединениями Со (II) и Ni (II) / Г. М. Булгакова, А. Н. Шупик, И. П. Скибида и др. // *Докл. СССР.* – 1972. – Т. 203, № 2. – С. 863–867.
19. Stereoselective oxidation of linalool with tert-butyl hydroperoxide, catalyzed by a vanadium (V) complex with a chiral terpenoid ligand / K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, S. N. Stas'ko et al. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2003. – Vol. 194. – P. 79–88.
20. Комплексообразование гидропероксида 1,1,3-триметил-3-(4-метилфенил)бутила с бромидом тетрабутиламмония / Н. А. Туровский, Е. В. Ракша, Ю. В. Берестнева, М. Ю. Зубрицкий // *Журнал общей химии.* – 2014. – Т. 84, Вып. 1. – С. 18–19.
21. ¹H NMR study of the tert-butyl hydroperoxide interaction with tetraalkylammonium bromides / N. A. Turovskij, Yu. V. Berestneva, E. V. Raksha et al. // *Polymers Research Journal.* – 2014. – Vol. 8, No 2. – P. 85–90.

Поступила в редакцию 30.04.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Методом ЯМР ¹H спектроскопії досліджено взаємодію гідропероксиду 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл) бутилу з бромідом тетрапропіламонію (Pr₄NBr) в ацетонітрилі. Експериментально доведено утворення комплексу гідропероксид - Pr₄NBr. Визначено термодинамічні параметри комплексоутворення в досліджуваній системі.

Ключові слова: ЯМР ¹H спектроскопія, гідропероксид 1,1,3-триметил-3-(4-метилфеніл)бутилу, бромід тетрапропіламонію, комплексоутворення, термодинамічні параметри.

SUMMARY

The interaction between 1,1,3-trimethyl-3-(4-methylphenyl)butyl hydroperoxide and tetrapropylammonium bromide (Pr₄NBr) has been studied by NMR ¹H spectroscopy in acetonitrile. Formation of the hydroperoxide - Pr₄NBr complex has been experimentally proved. The thermodynamic parameters of the complex formation in the system have been determined.

Keywords: NMR ¹H spectroscopy, 1,1,3-trimethyl-3-(4-methylphenyl)butyl hydroperoxide, tetrapropylammonium bromide, complexation, thermodynamic parameters.

УДК 546.65.77.548.4.73

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$

К. А. Чебышев, Д. В. Коротина, Л. В. Пасечник, Л. И. Арданова*

*Факультет химии и геологии, Государственный университет Миннесоты, г. Манкато, штат Миннесота, США

Методом рентгенофазового анализа изучено замещение неодима на иттербий в соединении $Nd_5Mo_3O_{16}$. Показано, что твердый раствор $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ с кубической флюоритоподобной структурой образуется в области до $x = 0,7$. По перегибу параметра a кубической фазы и методом «исчезающей фазы» установлен предел замещения неодима на иттербий, который составляет около 3 ат. %. Зависимость удельной электропроводности от состава не линейна и имеет минимум при $x = 0,05$.

Ключевые слова: молибдаты редкоземельных элементов, рентгенофазовый анализ, твердые растворы, пределы замещения, электропроводность.

Введение. Ионный транспорт в твердых телах является интересным функциональным свойством целой группы веществ с различным составом и структурой – твердых электролитов или супериоников. На сегодняшний день нет общей теории, полностью описывающей ионную проводимость в твердых электролитах. Можно выделить лишь общие сходные характеристики кристаллической решетки всех супериоников, такие, как наличие полостей, каналов и вакансий в структуре. Размер и поляризуемость входящих в структуру ионов также имеют большое влияние на транспортные свойства. Изучение этого влияния является актуальным вопросом в исследовании супериоников.

Несмотря на то, что наиболее часто используемый твердый электролит – модифицированный диоксид циркония – известен более ста лет, его практическое использование ограничено. Причиной этого являются высокие температуры синтеза и спекания (~ 1500 °С), а также рабочие температуры (~ 1000 °С), что требует применения дорогих конструкционных материалов и уменьшает срок их эксплуатации.

В то же время, молибдаты редкоземельных элементов состава $Ln_5Mo_3O_{16}$ со структурой флюорита обладают высокой проводимостью при более низких температурах со значительной долей кислородной составляющей, которая достигает 90 % при 700 °С для $Nd_5Mo_3O_{16}$. По данным [1, 2] анионная составляющая в нем достигает 90 % при 700 °С, однако она уступает электропроводности других молибдатов, например $La_2Mo_2O_9$. Попытки увеличения проводимости путем гетеровалентного замещения высокозарядных катионов на низкозарядные с образованием кислородных вакансий, как это происходит в случае с ZrO_2 или $La_2Mo_2O_9$, в данном случае вряд ли будут успешными. Это обусловлено тем, что в структуре $Nd_5Mo_3O_{16}$ молибден имеет различные степени окисления (Mo^{5+} и Mo^{6+}) [3, 4], вследствие чего при гетеровалентном замещении может происходить компенсация заряда не за счет удаления кислорода и образования вакансий, а вследствие перераспределения количества разнозарядных ионов молибдена.

Однако не исключен и другой путь повышения проводимости за счет повышения подвижности ионов кислорода. Среди молибдатов состава $Ln_5Mo_3O_{16}$ наиболее устойчивым является $Nd_5Mo_3O_{16}$. Его можно получить твердофазной реакцией на воздухе и он сохраняется до 1100 °С [5]. Молибдаты других редкоземельных элементов не синтезируются в этих условиях. Их можно получить только в восстановительной атмосфере. Они окисляются даже при хранении на воздухе, самопроизвольно изменяя свой состав [4]. По-видимому, соотношение размеров структурных единиц в случае неодима наиболее благоприятное для образования флюоритоподобной структуры $Ln_5Mo_3O_{16}$ и неблагоприятное для других РЗЭ. Можно предположить, что, введя в структуру $Nd_5Mo_3O_{16}$ вместо неодима частично другие редкоземельные элементы в таком количестве, чтобы флюоритоподобная структура еще сохранилась, но стала менее стабильной, можно добиться большей проводимости за счет возможного увеличения подвижности ионов кислорода. Поэтому нами было выбрано замещение неодима на иттербий, который существенно меньше неодима, что должно привести к увеличению электропроводности.

Экспериментальная часть. Молибдаты состава $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$, получали твердофазным методом из смесей оксидов Nd_2O_3 , Yb_2O_3 , и MoO_3 квалификации, соответственно, НдО-2, ИтО-1 и «ч.д.а» при $x = 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 2; 3; 4; 5$. Исходная масса смеси составляла 1 г. Предварительно реактивы прокаливали 1 ч при 1000 °С (Nd_2O_3 и Yb_2O_3) и 4 ч при 500 °С (MoO_3) в течи. После взвешивания шихту с добавлением спирта гомогенизировали в агатовой ступке в течение 30 минут и прокаливали на воздухе при 500, 800 и 1050 °С в течение 10, 20 и 40 ч с промежуточной гомогенизацией. Прокаливание при 500 и 800 °С проводилось для предотвращения возгонки MoO_3 . Методом рентгенофазового ана-

лиза (РФА) установлено, что постоянство фазового состава в системе $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ достигается после прокаливания при $1050\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 ч.

Для получения керамики после прокаливания при $800\text{ }^\circ\text{C}$ из порошка с добавкой 5 % раствора поливинилового спирта прессовали таблетки диаметром 8 мм. Заготовки сушили при $75\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ и для удаления поливинилового спирта прокаливали 1 ч при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ и 3 ч при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Спекание керамики проводили при $1050\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 40 ч. Относительная плотность полученной таким путем керамики составляла 88,9–90,1 %. На таблетки наносили электроды путем вжигания серебросодержащей пасты при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$. Электрическую проводимость измеряли на приборе LCR DE-5000 при частоте 1 кГц в диапазоне температур $300\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом 10° при скорости нагревания 2 град./мин . Из полученных зависимостей рассчитывали энергию активации для прямолинейных участков.

Рентгенофазовый анализ проводили на модернизированном дифрактометре с электронным управлением ДРОН-3 на CuK_α -излучении и обработкой результатов с применением программы Match и базы данных PDF-2 (ICCD). Для фазового анализа использовали массив данных, полученный из порошковых рентгенограмм, снятых в интервале углов от 25° до 60° (2θ) со скоростью 2 град./мин .

Результаты и их обсуждение. Согласно результатам РФА, кубические флюоритоподобные твердые растворы $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ существуют в области составов с $x = 0 \div 0,7$ (рис. 1). Тем не менее, однофазными являются только образцы до $x = 0,15$. На рентгенограмме образца состава с $x = 0,3$ обнаруживаются следы линий моноклинной фазы со структурой Yb_2MoO_6 . Их интенсивность существенно возрастает в образцах составов с $x = 0,5$ и $0,7$, а область с $x = 1 \div 5$ соответствует области существования моноклинной фазы.

На рис. 2 представлена зависимость параметра a элементарной ячейки кубической флюоритоподобной фазы от содержания иттербия. Уменьшение параметров элементарных ячеек при увеличении содержания иттербия свидетельствует о вхождении иттербия в структуру $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ вместо неодима. Также по перегибу на зависимости параметра a кубической флюоритоподобной фазы определен предел растворимости, который составляет $x \approx 0,17$, что соответствует около 3 ат. %.

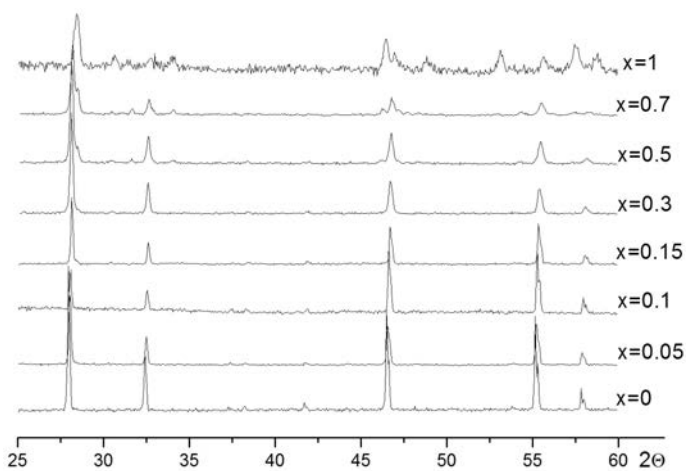


Рис. 1. Рентгенограммы образцов системы $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

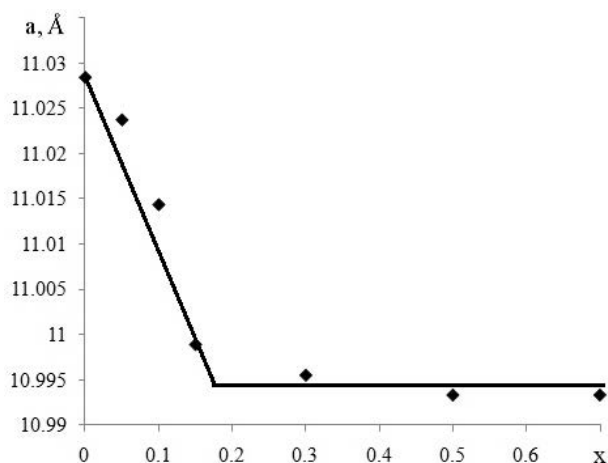


Рис. 2. Зависимость параметра a элементарной ячейки кубической флюоритоподобной фазы $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ от состава

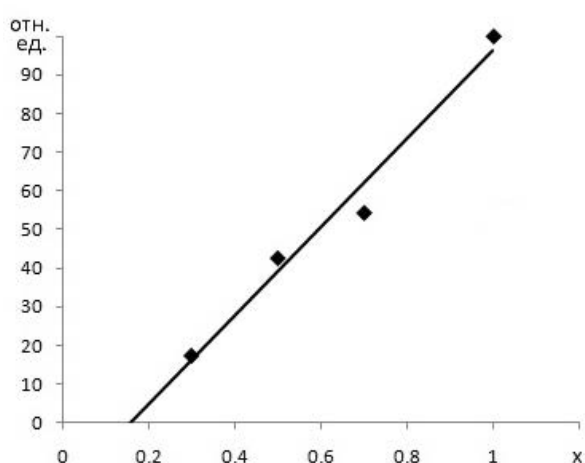


Рис. 3. Зависимость интенсивности рефлекса 040 фазы Yb_2MoO_6 от содержания иттербия в $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$

Уточнение предела замещения неодима иттербием в $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ было проведено также методом «исчезающей фазы» по относительной интенсивности рефлекса 040 моноклинной фазы со структурой Yb_2MoO_6 (рис. 3). Предел замещения составил $x = 0,16$, что согласуется с результатом, полученным из зависимости параметра ячеек от состава.

Температурні залежності провідності образців системи $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ досліджували в однофазній області існування кубічної фази. Характер залежності провідності від температури підчиняється рівнянню Аррениуса і спрямовується в координатах $\lg \sigma - 1/T$ (рис. 4).

Ісходя з виду температурної залежності $\lg \sigma - 1/T$ образців системи $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ в однофазній області можна виділити два лінійних участка. Перший в температурному діапазоні 300–400 °С, відповідає примісній провідності, і вторий – в інтервалі 400–700 °С відповідає власній провідності образців.

Значення провідності для складу $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$, а також енергія активації власної і примісної провідності представлені в таблиці.

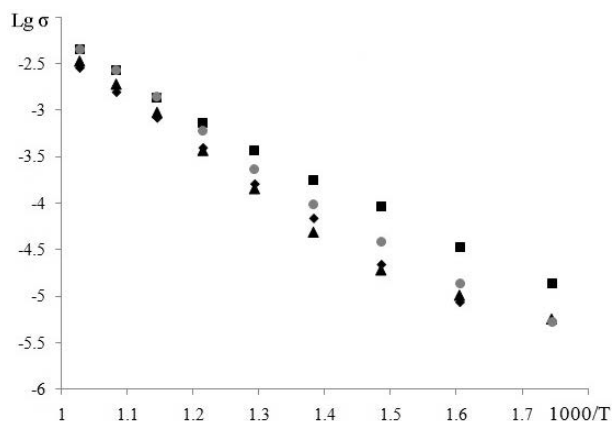


Рис. 4. Температурна залежність логарифма провідності образців системи $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ від складу (▲ – $x = 0$; ◆ – $x = 0,05$; ■ – $x = 0,1$; ● – $x = 0,15$)

Таблиця

Провідність і енергія активації кераміки системи $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$

T, °C	Провідність і енергія активації для різних складів.							
	x = 0		x = 0,05		x = 0,10		x = 0,15	
	$\sigma \cdot 10^5$, См·см ⁻¹	E _a , эВ	$\sigma \cdot 10^5$, См·см ⁻¹	E _a , эВ	$\sigma \cdot 10^5$, См·см ⁻¹	E _a , эВ	$\sigma \cdot 10^5$, См·см ⁻¹	E _a , эВ
300	0,537	0,46	0,0157	0,91	0,102	0,61	0,568	0,58
350	0,851		0,0440		0,1598		1,27	
400	2,17		0,186		0,479		2,89	
450	6,82	0,91	0,460	1,26	1,71	1,3	7,99	0,95
500	15,9		1,19		5,42		20,8	
550	39,1		2,77		15,3		50,5	
600	82,0		9,44		36,6		113	
650	155		19,8		84,2		254	
700	283		41,1		164		404	

Величина провідності має мінімум, який в більшості випадків відповідає $x = 0,05$. С подальшим введенням іттербія величина провідності зростає.

Максимальна провідність спостерігається для образців $x = 0,15$, що відповідає межі заміщення Nd на Yb. Енергія активації власної провідності знаходиться в області, характерній для іонних провідників (0,9–1,3 эВ).

Висновки. Из анализа экспериментальных данных следует, что образование однофазных твердых растворов $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$ с кубической флюоритоподобной структурой происходит в области составов x от 0 до 0,15. Методом исчезающей фазы установлен предел замещения неодима иттербием в $Nd_{5-x}Yb_xMo_3O_{16}$, который составляет 3,2 ат. %. Наибольшая провідність спостерігається для образців з максимальним вмістом іттербія в однофазній області. Отриманий результат може бути корисним при пошуку нових твердих електролітів в подібних сполученнях.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Oxygen ion and electron conductivity in fluorite-like molybdates $Nd_5Mo_3O_{16}$ and $Pr_5Mo_3O_{16}$ / V. Voronkova, I. Leonidov, E. Kharitonova et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 615. – P. 395–400.
- Synthesis, structure and properties of the $Nd_5Mo_3O_{16}$ fluorite-like compound / H. Sorokina, O. Alekseeva, H. Bolotina et al. // Acta Cryst. – 2011. – Vol. A67. – P. 713–714.
- Hubert P.-H. Structure du molybdate de neodyme $Nd_5Mo_3O_{16}$ / P.-H. Hubert, P. Michel, A. Thozet // Compt Rend. Acad. Sc. Paris. – 1973. – Vol. 276. – P. 1779–1781.
- Tsai M. Oxide Ion Conductivity in $Ln_5Mo_3O_{16-x}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$; $x \sim 0,5$) with a Fluorite-Related Structure / M. Tsai, M. Greenblatt, W. McCarroll // Chem. Mater. – 1989. – Vol. 1 (2). – P. 253–259.
- Мохосоев М. Молибдаты неодима / М. Мохосоев, Е. Гетьман // Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы. – 1969. – Т. 5. – С. 908–913.

Поступила в редакцию 27.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Методом рентгенофазового аналізу вивчено заміщення неодиму на ітербій у сполучі $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Показано, що твердий розчин $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ з кубічною флюоритоподібною структурою утворюється в області до $x = 0,7$. За перегином параметра a кубічної фази та методом «зникаючої фази» встановлена межа заміщення неодиму на ітербій, який складає біля 3 ат. %. Залежність питомої електропровідності від складу не лінійна і має мінімум при $x = 0,05$.

Ключові слова: молібдати рідкісноземельних елементів, рентгенофазовий аналіз, тверді розчини, межі заміщення, електропровідність.

SUMMARY

The substitution neodymium for ytterbium in compounds $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ was investigated by X-ray diffraction. Solid solution $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ with cubic fluorite-related structure is formed in the composition range up to $x = 0,7$. The substitution limit was determined by inflection of parameter a of cubic phase and by disappearing-phase method. It is near 3 at. %. The dependence of specific conductivity on composition is non-linear and has the minimum on $x = 0,05$.

Keywords: molybdates of rare earth elements, X-ray powder diffraction, solid solution, limits of substitution, conductivity.

УДК: 581.522+581.84

И. И. Стрельников**СВЯЗЬ ПОТЕНЦИАЛА АККЛИМАТИЗАЦИИ ВИДОВ РОДА *FICUS* L. С ПЛАСТИЧНОСТЬЮ АНАТОМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ЛИСТОВЫХ ПЛАСТИНОК**

Фенотипическая изменчивость является одной из центральных тем экологии растений и требует дальнейшего развития. В работе проведена оценка связи успешности акклиматизации 15 видов рода *Ficus* L. с различиями в анатомическом строении их теневых и световых листьев. Установлено, что амплитуда пластичности негативно связана с приспособительным потенциалом растений в большинстве случаев. Наиболее вероятно, что наблюдаемая анатомическая изменчивость является пассивной и не имеет адаптивного значения. Взаимное изменение размеров столбчатого мезофилла и адаксиального эпидермиса может положительно влиять на эффективность поглощения световой энергии листом в вариабельной среде.

Ключевые слова: *Ficus* L., фенотипическая изменчивость, акклиматизация.

Введение. Фенотипическая пластичность – это способность организма изменять свою физиологию, морфологию или направление развития в ответ на изменение окружающей среды. Способность к формированию вариабельного фенотипа является важным механизмом, благодаря которому растение может подстраиваться под гетерогенность среды [1, 2]. В связи с этим адаптивная изменчивость играет главенствующую роль, как в экологическом распространении организма, так и в его эволюционной специализации [3]. В последние десятилетия проблематика фенотипической изменчивости заняла одну из центральных позиций в экологии растений. Изучения значимой пластичности планируются с целью тестирования генотипов в диапазоне естественно встречающейся вариации факторов. Целью таких исследований является выделение качеств растительного организма значимых для функционирования в данной градации условий, а следовательно значимых для устойчивости организма [4].

Среди актуальных задач в рамках концепции фенотипической изменчивости выделяется необходимость разработки системы взглядов, в рамках которой будет возможным провести классификацию разных типов пластических ответов [5]. Подчеркивается важность определения лимитов потенциального адаптивного эффекта от вариабельности фенотипа [3, 6, 7]. Интерес вызывают исследования на базе ботанических садов, в условиях которых, появляется возможность исследовать экологическую пластичность растений разного географического происхождения в рамках одинакового комплекса факторов [8, 9].

С учетом вышесказанного, основной целью работы стало изучение связи между адаптивным потенциалом и изменчивостью анатомического строения листовых пластинок в разных условиях освещенности представителей рода *Ficus* L. Фактор доступности световой энергии выбран, как наиболее значимый параметр, детерминирующий пластические реакции у растений тропической зоны. Специфика адаптаций таких растений заключается в том, что они достигают верхнего, освещенного яруса леса, только после длительного пребывания под пологом, где освещение формируется из чередующихся во времени просветов между кронами взрослых деревьев. Подобная гетерогенность условий в течение жизненного цикла растений дает повод предположить наличие у них высокой физиологической и морфологической пластичности [10]. В пределах рода *Ficus* наблюдается широкий спектр пластических реакций разной амплитуды, связанных с абиотическими факторами среды [8]. Многие виды проявляют высокую успешность акклиматизации в условиях защищенного грунта [11]. Род имеет пантропическое распространение, что обуславливает высокую вариабельность условий, из которых происходят отдельные виды [12]. Все это делает представителей рода *Ficus* удобными модельными организмами для изучения связи фенотипической изменчивости с устойчивостью растений.

Для достижения поставленной цели запланировано решение следующих задач: оценить связи амплитуд изменчивости отдельных анатомических структур с показателями устойчивости растений. Определить возможные функциональные основы таких связей. Выявить общие тенденции в пластичности разных анатомических элементов.

Материалы и методы. Работа проводилась на базе оранжерейного коллекционного фонда Донецкого ботанического сада. Объектами исследования стали 15 видов рода *Ficus*: *F. benjamina* L., *F. craterostoma* Warb. ex Mildbr., *F. cyathistipula* Warb., *F. elastica* Roxb. ex Hornem., *F. lyrata* Warb., *F. macrophylla* Roxb., *F. microcarpa* L., *F. natalensis* subsp. *leprieurii* (Miq.) C.C.Berg., *F. pumila* L., *F. religiosa* L., *F. rubiginosa* Desf. ex Vent., *F. sycomorus* L., *F. thonningii* Blume, *F. vallis-choudae* Delile, *F. watkinsiana* F.M. Bailey.

Показатели пластичности анатомического строения определяли на основе исследования поперечных срезов листовых пластинок. Для этого с каждого вида собирали по 6 листьев с затененных и освещенных

участков кроны. Из срединной части листовой пластинки между центральной жилкой и краем вырезали квадраты со стороной 5 мм, так, чтобы в секции не попадали крупные сосуды. Из полученного материала готовили постоянные микропрепараты. Руководствовались общими рекомендациями [13]. Использовали метод парафиновых блоков. Резку препаратов проводили с помощью санного микротомы. Толщина срезов составляла 7 и 15 мкм. С каждого листа отбирали по 2 препарата для дальнейшего исследования. Микрофотографии срезов листовых пластинок получали на микроскопе CZM 45M на увеличении 400х. Изображения анализировали в программной среде FIJI [14]. Фиксировали присутствие основных типов тканей, для палисадного мезофилла, дорзальной и вентральной гиподермы определяли количество слоев ткани. На каждом изображении случайным образом выбирали по три клетки каждого слоя каждого типа ткани в случае их наличия. Измеряли высоту и ширину отобранных клеток. Определяли толщину листа, слоев столбчатой и губчатой хлоренхимы, так же в трехкратной повторности. Пластичность каждого из параметров определяли, как отношения средних значений теневых листьев к световым.

Критерием устойчивости и адаптированности растений в условиях защищенного грунта считали показатель индекса успешности интродукции [9]. Согласно методике, интегральная оценка этого параметра производится на основе многолетних наблюдений с использованием балльных шкал. Индекс успешности интродукции рассчитывали по результатам фенологических наблюдений за растениями в период с 2001 по 2012 гг. Интервал между наблюдений составляла в среднем 7 дней. Методология учета фенологических событий основана на [15]. Для добавления дискретности в оценке параметра успешности интродукции, разделили все виды на три класса: с высокой, средней и низкой успешностью интродукции. В дальнейшем эти группы видов будут обозначаться как класс акклиматизации 1, 2 и 3 соответственно. Разделение проводили с помощью иерархического кластерного анализа. Количество выделяющихся групп определяли по индексу Тибширани [16]. Статистический анализ проводили в среде языка программирования R. Для получения показателей пластичности анатомических параметров сначала проводили тест Уэлча, для проверки значимости различий между теневыми и световыми листьями. В случае, если выборки значений параметров имели распределение отличное от нормального, проводили логарифмическую или Бокса-Кокса трансформации. Если вариации выборок отличались более, чем в 2 раза, их исключали из дальнейшего анализа. Для выявления связей между индексом успешности интродукции и показателями изменчивости применяли ранговую корреляцию Спирмена. Тестирование зависимости проявляемой пластичности от принадлежности к одному из классов акклиматизации проводили с помощью дисперсионного анализа. В некоторых случаях использовали тест Крускала-Уоллиса [17]. Апостериорный анализ включал тест Тьюки или тест Уилкса [17] с коррекцией р-значений [18].

Результаты и их обсуждение. На основании многолетних фенологических наблюдений установили показатели индекса успешности интродукции для отобранных видов. Получены следующие значения: *F. benjamina* – 60, *F. craterostoma* – 24, *F. cyathistipula* – 44, *F. elastica* – 33, *F. lyrata* – 27, *F. macrophylla* – 27, *F. microcarpa* – 27, *F. natalensis* – 37, *F. pumila* – 56, *F. religiosa* – 37, *F. rubiginosa* – 38, *F. sycomorus* – 26, *F. thonningii* – 17, *F. vallis-choudae* – 55, *F. watkinsiana* – 24. На основе этих данных провели кластерный анализ, который позволил выявить объединение видов в три различимых группы (рис. 1). На рис. 1 и далее приняты следующие сокращения: Benj – *F. benjamina*, Crat – *F. craterostoma*, Cya – *F. cyathistipula*, Elas – *F. elastica*, Lyr – *F. lyrata*, Mac – *F. macrophylla*, Micr – *F. microcarpa*, Nat – *F. natalensis*, Pum – *F. pumila*, Rel – *F. religiosa*, Rub – *F. rubiginosa*, Syc – *F. sycomorus*, Thon – *F. thonningii*, Val – *F. vallis-choudae*, Wat – *F. watkinsiana*.

Путем анализа цифровых микрофотографий установили размеры основных анатомических параметров. Для обозначения анатомических структур использованы следующие обозначения: a1, b1 – клетки первых слоев адаксиального эпидермиса и столбчатого мезофилла, соответственно; c1 – клетки губчатой паренхимы, d3 – клетки наружного слоя абаксиального эпидермиса, thick – толщина листа; a, b, c, d – толщина слоев адаксиального эпидермиса, столбчатого мезофилла, губчатого мезофилла, абаксиального эпидермиса, соответственно. Буквы h и w обозначают высоту и ширину клеток. Для дальнейшей обработки использовали только те показатели, которые наблюдались у всех изучаемых видов. В общую выборку не вошли размеры клеток вторых и последующих слоев обоих эпидермисов и палисадного мезофилла. Если различия между аналогичными параметрами теневых и световых листьев подтверждались статистически, то находили их отношения в долях единицы и принимали в качестве показателя пластичности. Иначе, считали, что изменчивость отсутствует, и задавали параметр единичным значением. Результаты первичной обработки представлены в табл. 1.

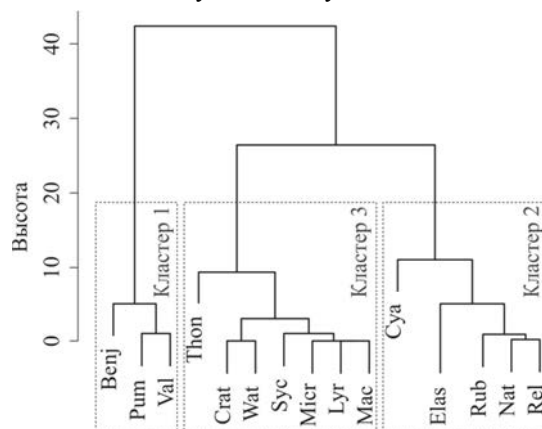


Рис. 1. Дендрограмма кластерного анализа исследованных видов по показателю успешности интродукции

Таблица 1

Отношение соответствующих анатомических параметров теневых и световых листьев

Вид	a1h	alw	b1h	b1w	cl	d3h	d3w	thick	a	b	c	d
Benj	1,19	1	1	1,25	1	1,42	1	1,09	1,13	1	1,13	1,24
Crat	1	1	0,71	1	0,84	1	1	0,81	1	0,60	0,80	1
Cya	1	1	0,81	1	нд*	0,88	1	1	1	0,90	1	1
Elas	1	1,16	0,82	нд	1,12	1	1,18	0,89	0,90	0,75	1	1
Lyr	1	1	0,62	1	0,82	1	1,24	0,74	0,83	0,62	0,70	1
Mac	1	1	0,76	1	0,87	1,32	1	0,76	0,78	0,78	0,67	1,45
Micr	1	1	0,91	1	1	1	1	0,91	1,09	0,87	0,83	1
Nat	1	0,90	0,82	1	1	1	1	0,94	1	0,78	1	1
Pum	1	1	0,61	нд	0,67	1	1	0,74	0,83	0,63	0,68	1
Rel	1	1	0,86	1	1	1	1	0,88	1	0,81	0,87	1
Rub	1	нд	1	нд	1	1	нд	1	1	0,88	0,75	1
Syc	1	нд	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Thon	1	1	0,84	1	1	1,53	1	0,75	0,86	0,78	0,67	1,38
Val	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Wat	0,81	0,87	1	0,85	нд	1	1	0,87	0,77	1	1	1

*нд – выборки значений признаков не удалось привести к нормальному распределению или их вариации существенно отличались

На первом этапе обработки данных проверяли наличие статистических связей между показателями успешности акклиматизации и различиями отдельных анатомических параметров теневых и световых листьев. Присутствие связей оценивали по показателю ранговой корреляции Спирмана. Формально, изменчивость толщины листа и толщины столбчатой паренхимы достоверно коррелируют с индексом успешности интродукции. Показатели корреляции составляют 0,48 и 0,54 с р-значениями 0,021 и 0,047, соответственно, при количестве наблюдений $n = 15$. Подобный анализ подпадает под определение множественного сравнения, следовательно, р-значения должны быть скорректированы. После применения теста уровня ложных открытий (FDR) [18], обнаружили, что ни одна из проверенных корреляций не является статистически значимой. Это может быть следствием, как малого размера выборки, так и большого количества единичных значений, т.е. отсутствия различий между теневыми и световыми листьями по некоторым параметрам.

На следующем этапе проверяли предположение о том, что наблюдаемая пластичность анатомических признаков может быть объяснена через принадлежность вида к одному из трех акклиматизационных классов. Использовали дисперсионный анализ, группирующим параметром выступало взаимодействие факторов класса акклиматизации и типа освещенности листьев. Зависимыми переменными были полные выборки анатомических параметров. Для оценки значимости различий между средними значениями групп использовали критерий достоверной разницы групповых средних Тьюки.

Результаты дисперсионного анализа зависимости толщины адаксиального эпидермиса от принадлежности к классу акклиматизации и условий освещения выявили значимые различия при $p < 0,05$. Количество степеней свободы ($Df = 5$, $F = 109$, $p < 2e-16$). Для выяснения источников различий провели апостериорный анализ. Результаты представлены на рис. 2.

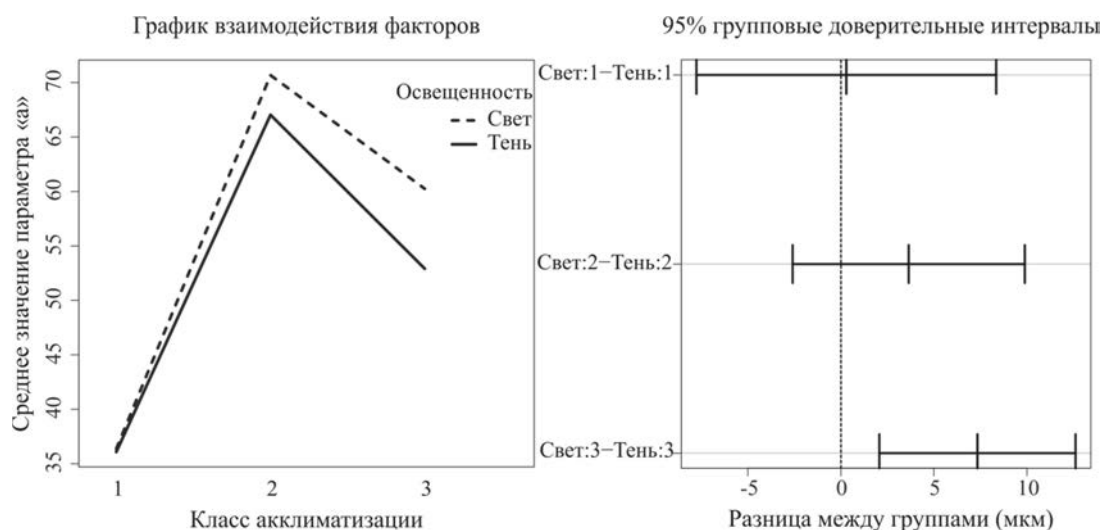


Рис. 2. Результаты апостериорной оценки дисперсионного анализа – график взаимодействия факторов и отображение критерия Тьюки

Согласно результатам тестов можно предположить тенденцию увеличения различий между теневыми и световыми листьями в направлении от 1 до 3 классов. При этом только разницу между типами освещенности третьего класса акклиматизации можно считать статистически значимой. Толщина адаксиального эпидермиса в среднем больше у световых листьев. Следует отметить, что абсолютные групповые значения не формируют линейной зависимости с показателями успешности интродукции. Возможно, толщина дорсального эпидермиса, сама по себе, в малой степени связана с адаптивными способностями интродуцентов. Тогда как изменение относительных размеров этих слоев у теневых и световых листьев может быть частью приспособительного ответа. Важной особенностью является увеличение пластичности менее акклиматизированных видов. Это противоречит общепринятым представлениям о преимуществе пластического ответа растительного организма.

Анализ различий в размерах клеток отдельных эпидермальных слоев не проводился. Обобщенные выборки первого и второго классов акклиматизации имели распределение существенно отличное от нормального. Подобрать подходящие параметры трансформации не удалось.

Оценка средних показателей толщины палисадной паренхимы в группах освещенность – класс акклиматизации подтвердила присутствие значимых при $p < 0.05$ различий ($Df = 5$, $F = 121$, $p < 2.2^{-16}$). Согласно апостериорному анализу, наибольшие отличия в разных условиях освещенности наблюдаются у второго и третьего классов акклиматизации. Для первого класса разница между группами находится на крайней границе достоверности при 95 % уровне значимости. Толщина палисадной ткани имеет тенденцию к увеличению у световых листьев по отношению к теневым, что может служить подтверждением развития гелиоморфности. Как и в предыдущем случае, связь между способностью к акклиматизации и абсолютными значениями толщины гистологического слоя имеет криволинейный характер.

Характер соотношений средних групповых значений высоты клеток первого слоя столбчатого мезофилла отличался от вышеописанных случаев. Исходные законы распределения выборок этого параметра отличались от нормального. Для соблюдения условий дисперсионного анализа все значения прологарифмировали по натуральному основанию. Подтверждено значимое влияние класса акклиматизации и уровня освещенности на высоту клеток ($Df = 5$, $F = 40.84$, $p < 2.2^{-16}$). Все три пары групп имеют достоверные отличия. Наиболее выраженная разница характерна для третьего класса, то есть для наименее акклиматизированных видов. В отличие от предыдущих случаев, абсолютные значения параметра почти линейно соотносятся с уменьшением адаптационного потенциала растений. Наблюдается тенденция к тому, что высота клеток, с наибольшей фотосинтетической активностью снижается по мере увеличения устойчивости вида. Следует отметить, что во всех классах акклиматизации присутствуют как светолюбивые, так и теневыносливые виды, что не позволяет объяснить наблюдаемые особенности филогенетическими предпочтениями к тому или иному уровню освещенности. Более вероятно, что в выделенных группах реализуются разные по эффективности стратегии захвата светового потока. Более длинные столбчатые клетки, предположительно, способны утилизировать большую часть поступающей солнечной радиации. В таком случае, преимущество может иметь рассредоточение зоны фотосинтеза в толще листа. Еще одним объяснением может быть приспособленность видов в группах к поглощению преимущественно прямой или рассеянной солнечной радиации. В условиях оранжерейного комплекса преобладает рассеянный свет. Если растения с относительно короткими клетками столбчатой паренхимы могут более эффективно использовать такое освещение, то они должны иметь экологические преимущества перед видами с более длинными столбчатыми клетками. Это предположение косвенно подтверждается оптическими свойствами палисадной хлоренхимы. В столбчатой ткани, площадь клеточных стенок параллельных поверхности листа существенно уступает площади перпендикулярных стенок. В таких условиях, чем ближе направление луча к направлению длинной оси клетки, тем меньше вероятность его рассеивания и поглощения целлюлозными оболочками или апопластом. Из этого следует, что в условиях диффузного света, более короткие клетки предпочтительнее. С удлинением палисадных клеток, разница между площадями продольных и поперечных стенок возрастает, как следствие понижается и потенциальная доля утилизируемой радиации. Эта гипотеза требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Для теневых листьев может быть характерным выраженное развитие защитных и запасающих тканей [7, 10]. Это предположение не подтвердилось для адаксиального эпидермиса. Но, отчасти, верно для абаксиальных покровов. Выборки значений параметра имели отличное от нормального распределение. Это свойство не удалось изменить применением трансформаций. В результате для анализа использовали непараметрические методы. Присутствие влияния взаимодействия факторов определяли с помощью теста Крускала-Уоллиса. Установили, что между группами видов по освещенности – классу акклиматизации имеются значимые различия: p -значение $< 2.2^{-16}$, количество классов равно 6, количество наблюдений $n = 1080$. Различия между интересующими парами групп проверяли тестом Уилкса с последующей коррекцией p -значений. График различий между медианными значениями групп представлен на рис. 3.

Анализ показал, что значимо отличаются только теневые и световые листья третьего класса акклиматизации: р-значение равно 0.003 при $n = 432$. В отличие от предыдущих случаев, параметр был больше у теневых листьев. Это подтверждает предположение о том, что у листьев с меньшей фотосинтетической активностью увеличивается доля защитных структур. Различия наблюдаются только у наименее устойчивых видов. Можно предположить, что некоторые факторы в условиях выращивания являются медиаторами такой изменчивости, но сама изменчивость не является выгодной.

Схема постановки опыта позволяет оценить различия между отношениями анатомических параметров. Наибольший интерес могут представлять взаимные пропорции разных функциональных групп. На первом этапе проверили отличия между теневыми и световыми листьями трех классов акклиматизации по соотношению толщин суммы эпидермальных слоев и суммы фотосинтезирующих паренхим. Результаты дисперсионного анализа не подтвердили предположение о различиях групповых средних. Значимые при $p < 0.05$ результаты получены для комбинации параметров «b/a» ($Df = 5$, $F = 4.72$, $p = 0.0003$). Характер взаимодействия соотношения параметров определяли методами апостериорных оценок – рис. 4.

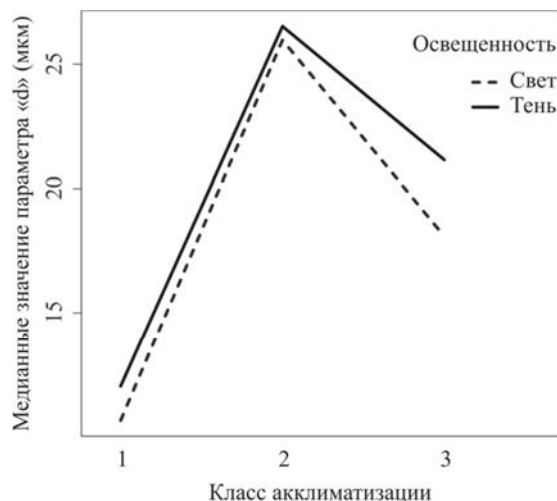


Рис. 3. Групповые медианные значения параметра «d», световых и теневых листьев в разных классах акклиматизации

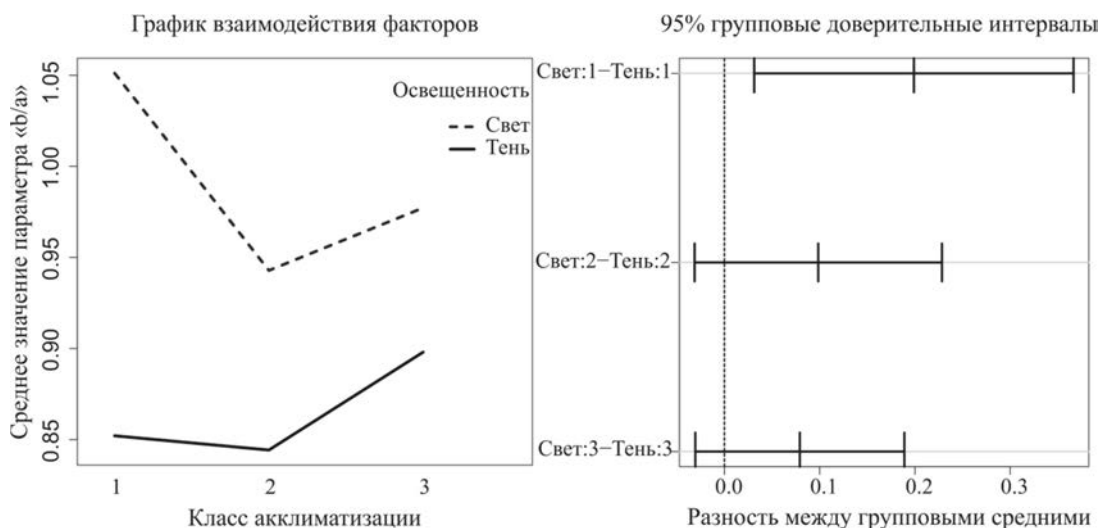


Рис. 4. Результаты апостериорной оценки дисперсионного анализа – график взаимодействия факторов и отображение критерия Тьюки

Значимые различия обнаружены только между теневыми и световыми листьями первого класса акклиматизации. Соотношение этих параметров, является единственным признаком из рассмотренных, который был больше у акклиматизированных видов. Следует отметить, что предыдущие тесты, в которых параметры рассматривались по-отдельности, не выявили разницы в первом классе растений. Соотношение возрастает у световых листьев, то есть доля фотосинтезирующей ткани прирастает относительно толщины эпидермального слоя. Можно предположить, что у более адаптированных видов происходит функциональный сдвиг в сторону продуктивности за счет снижения защитных качеств. Но отсутствие различий при индивидуальном рассмотрении параметров скорее свидетельствует о присутствии некоторой функциональной связи между ними. Согласно [19] у большинства растений клетки адаксиального эпидермиса, в той или иной степени, выполняют функцию фокусировки света и оттого особенности их развития оказывают значительное воздействие на фотосинтетическую активность листа. Выше отмечалось, что в условиях оранжереи преобладает рассеянная солнечная радиация. Возможно, способность видов приспосабливаться к действию этого фактора, может вносить вклад в успешность акклиматизации.

Обнаружены значимые различия при сравнении групповых средних соотношения суммы фотосинтезирующих тканей и абаксиального эпидермиса. Выборки параметра «d» в группах не удовлетворяют

требованиям дисперсионного анализа, поэтому использовали тест Крускала-Уоллиса, разница между группами подтвердилась с p -значением = $3.2 \cdot 10^{-5}$ при количестве классов равно 6 и количестве наблюдений $n = 1080$. Графическое отображение медиан по классам и типам освещенности представлено на рис. 5.

Значимые различия между парами освещенные – теневые листья выявлены только для третьего класса акклиматизации. Скорректированное p -значение теста Уилкса составило 0.002 при количестве наблюдений $n = 432$. Сдвиг распределения равен 4.1, то есть толщина абаксиального эпидермиса относится к толщине фотосинтезирующих слоев, как 1/10 у теневых листьев и как 1/14 у световых. Обнаруженные различия согласуются с результатами анализов индивидуальных параметров: столбчатая паренхима увеличивается у световых листьев, а вентральный эпидермис у теневых.

В ходе исследования не обнаружены значимые различия между группами световых и теневых листьев по отношению отдельных параметров к толщине листа. Наиболее вероятно, что такой результат свидетельствует не об отсутствии различий, а о нестабильности показателя, так как выборки имели высокую вариацию.

Гистологический анализ листовых пластинок показал, что в большинстве случаев пластический ответ на интенсивность освещения наблюдается у менее акклиматизированных видов. Обнаруженная тенденция не укладывается в классические представления об экологическом преимуществе переменных ответов. Объяснение может быть дано с позиций концепции затрат на изменчивость [20]. Базовая гомогенность признаков, в пределах особи, происходит из однозначности наследственной информации. Отклонение от однородности приводит к затратам энергии, но выгодно в переменной среде. В результате амплитуда изменчивости контролируется противоположно направленными мотивами затраты и прибыли энергии. В случае, когда реализуемая пластичность по тем или иным причинам не адекватна комплексу условий, потери на ее обеспечение не компенсируются. Как результат, такая маладаптивная пластичность снижает общий виталитет организма. Второе правдоподобное объяснение вытекает из рассматриваемого явления изменчивости, как суммы активной и пассивной пластичности. Согласно [21] наблюдаемое варьирование параметров организма в ответ на действие разных уровней фактора, может быть следствием, как целенаправленной адаптивной реакции, так и недостаточного или избыточного развития подсистем вследствие разных уровней доступной энергии или веществ. В рамках данной концепции, наблюдаемая высокая пластичность у менее адаптированных видов рода *Ficus* может быть следствием превалирования процессов пассивной изменчивости. Это предположение подтверждается уменьшением размеров гистологических элементов теневых листьев у плохо акклиматизированных растений. Наиболее вероятно, имеющиеся уровни освещения недостаточны для полного развития таких видов. В результате, наблюдается вариация признаков между типами листьев, которая не является следствием адаптивных изменений и оттого не повышает жизнеспособность растений. Низкая пластичность более акклиматизированных видов, в этом случае, возникает вследствие взаимной компенсации активного и пассивного типов изменчивости.

Выводы. Изменчивость анатомического строения листовых пластинок имеет статистически значимую связь со способностью изученных видов акклиматизироваться в несвойственных условиях. Зависимости между приспособительным потенциалом и изменчивостью анатомических структур теневых и световых листьев обнаружены только при сравнении групп видов по способности к акклиматизации, но не на индивидуальном уровне. В большинстве установленных зависимостей, амплитуда пластического ответа имела отрицательную связь с успешностью акклиматизации. Наиболее вероятно, что у представителей рода *Ficus* L. в условиях интродукции, основная доля наблюдаемой анатомической вариабельности по отношению к фактору освещенности носит характер пассивной изменчивости, и контролируется доступностью ресурсов. В этом случае способность растений формировать статический фенотип в критических условиях, может рассматриваться, как положительное явление. Амплитуда вариации соотношения размеров клеток столбчатого мезофилла и абаксиального эпидермиса имеет прямую связь с приспособительным потенциалом видов. Вероятно, что через взаимную изменчивость этих двух структур устойчивые растения способны оптимизировать поглощение света при разных уровнях его доступности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coleman J. S. Interpreting phenotypic variation in plants / J. S. Coleman, K. D. McConnaughay, D. D. Ackerly // Trends in ecology & evolution. – 1994. – Vol. 9(5). – P. 187–191.

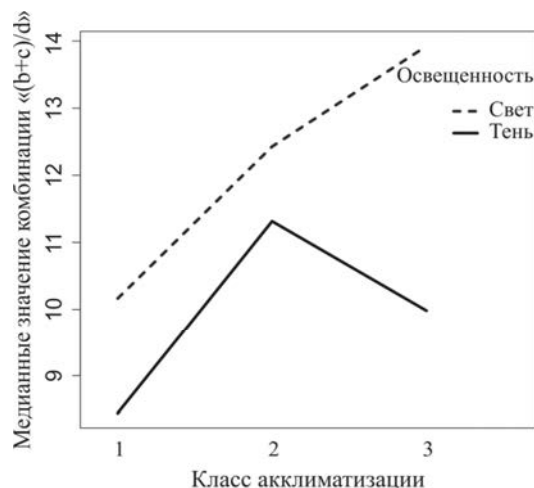


Рис. 5. Групові медіанні значення вираження параметра «(b+c)/d», світлових та теневих листків у різних класах акліматизації

2. González A. V. Morphological plasticity in response to shading in three *Convolvulus* species of different ecological breadth / A. V. González, E. Gianoli // *Acta Oecologica*. – 2004. – Vol. 26(3). – P. 185–190.
3. Sultan S. E. Phenotypic plasticity in plants: a case study in ecological development / S. E. Sultan // *Evolution and Development*. – 2003. – Vol. 5(1). – P. 25–33.
4. Givnish T. J. Ecological constraints on the evolution of plasticity in plants / T. J. Givnish // *Evolutionary Ecology*. – 2002. – Vol. 16. – P. 213–242.
5. Grime J. P. The role of plasticity in resource capture by plants / J. P. Grime, J. M. L. Mackey // *Evolutionary Ecology*. – 2002. – Vol. 16. – P. 299–307.
6. Hendry A. P. Costs and limits of phenotypic plasticity / A. P. Hendry, M. T. Kinnison, T. J. Dewitt // *TREE*. – 1998. – Vol. 5347(97). – P. 77–81.
7. Oguchi R. Leaf anatomy as a constraint for photosynthetic acclimation: differential responses in leaf anatomy to increasing growth irradiance among three deciduous trees / R. Oguchi, K. Hikosaka, T. Hirose // *Plant, Cell Environ.* – 2005. – Vol. 28, No 7. – P. 916–927.
8. Glukhov A. Z. Lamina shape variability in species of the genus *Ficus* L. in different ecological conditions / A. Z. Glukhov, I. I. Strel'nikov // *Contemp. Probl. Ecol.* – 2014. – Vol. 7, No 2. – P. 210–220.
9. Горницкая И. П. Итоги интродукции тропических и субтропических растений в Донецком ботаническом саду НАН Украины / И. П. Горницкая, Л. П. Ткачук. – Донецк: Донбасс, 1999. – 288 с.
10. Strauss-Debenedetti S. Plasticity and acclimation to light in tropical *Moraceae* of different successional positions / S. Strauss-Debenedetti, F. A. Bazzaz // *Oecologia*. – 1991. – Vol. 87. – P. 377–387.
11. Глухов А. З. Фитонцидная эффективность и морфометрическая изменчивость видов рода *Ficus* L. / А. З. Глухов, И. И. Стрельников // *Проблеми екології та охорони природи техногенного регіону*. – 2012. – № 13. – С. 37–48.
12. Synopsis of the genus *Ficus* L. (*Moraceae*) in India / L. B. Chaudhary, J. V. Sudhakar, A. Kumar et al. // *Taiwania*. – 2012. – Vol. 57(2). – P. 193–216.
13. Справочник по ботанической микротехнике. Основы и методы / Р. П. Барыкина, Т. Д. Веселова, А. Г. Девятков и др. – Москва: Издательство МГУ, 2004. – 312 с.
14. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis / J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise et al. // *Nature Methods*. – 2012. – Vol. 9(7). – P. 676–682
15. Александрова М. С. Методика фенологических наблюдений в ботанических садах СССР / М. С. Александрова, Н. Е. Булыгин, В. Н. Ворошилов. – М.: ГБС АН СССР, 1975. – 28 с.
16. Tibshirani R. Estimating the number of clusters in a data set via the gap statistic / R. Tibshirani, G. Walther, T. Hastie // *J. R. Stat. Soc. Ser. B (Statistical Methodol.)*. – 2001. – Vol. 63, No 2. – P. 411–423.
17. Mixed effects models and extensions in ecology with R. / A. F. Zuur et al. – New York.: Springer New York, 2009. – 574 p.
18. Benjamini Y. Discovering the false discovery rate / Y. Benjamini // *J. R. Stat. Soc. Ser. B (Statistical Methodol.)*. – 2010. – Vol. 72, No 4. – P. 405–416.
19. Vogelmann T. C. Focusing of light by leaf epidermal cells / T. C. Vogelmann, J. F. Bornman, D. J. Yates // *Physiol. Plant*. – 1996. – Vol. 98, No 1. – P. 43–56.
20. Valladares F. Ecological limits to plant phenotypic plasticity / F. Valladares, E. Gianoli, J. M. Gómez // *The New phytologist*. – 2007. – Vol. 176(4). – P. 749–63.
21. Grassein F. Plant resource-use strategies: the importance of phenotypic plasticity in response to a productivity gradient for two subalpine species / F. Grassein, I. Till-Bottraud, S. Lavorel // *Annals of botany*. – 2010. – Vol. 106(4). – P. 637–645.

Поступила в редакцію 28.05.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Фенотипічна мінливість є однією з центральних тем екології рослин та потребує подальшого розвитку. У роботі проведено оцінку зв'язку успіху акліматизації 15 видів роду *Ficus* L. з відмінностями у анатомічній будові їх тінювих та світлових листків. Встановлено, що амплітуда пластичності негативно пов'язана з потенціалом пристосування рослин у більшості випадків. Найімовірніше анатомічна мінливість, що спостерігається, є пасивною і не має адаптивного значення. Взаємне змінення розмірів стовпчастого мезофілу й адаксального епідермісу може позитивно впливати на ефективність поглинання світлової енергії листом у варіабельному середовищі.

Ключові слова: *Ficus* L., фенотипічна мінливість, акліматизація.

SUMMARY

The phenotypic plasticity is one of plant ecology central themes. It requires further development. An estimation of connection between acclimatization successes of 15 *Ficus* L. species and differences in anatomical construction of their sun and shade leaves was performed in this work. It was evaluated that plasticity amplitudes are connected negatively with adaptive potentials in most cases. It is most likely that observed anatomical variability is passive and it has not adaptive value. Reciprocal resizing of palisade mesophyll and adaxial epidermis can have a positive influence on effectiveness of a light energy capture by leaf in the variable environment.

Keywords: *Ficus* L., phenotypic changeability, acclimatization.

УДК 581.1+582.284:582.288

П. А. Сычев, Н. П. Ткаченко

ЯДЕРНЫЙ СТАТУС БАЗИДИОСПОР В СУТОЧНЫХ СПОРОВЫХ ОТПЕЧАТКАХ НЕКОТОРЫХ СЪЕДОБНЫХ ГРИБОВ

Количество ядер в клетках базидиоспор в суточных споровых отпечатках съедобных базидиомицетов и их локализация видоспецифичны. Одноядерные базидиоспоры характерны для *Pleurotus ostreatus* Kuum, *Pleurotus cornuconie* Pers, *Pleurotus floridae* Favose. Ядра локализованы в геометрических центрах клеток. Двухядерность свойственна базидиоспорам *Agaricus bisporus* Imbach, *Lentinus edodes* Berk, *Flamulina velutipes* Sing, *Macrolepiota procera* Sing, *Macrolepiota rhacodes* Sing, *Russula decolorans* Sing, *Hericicola auriculare* Jude Gull Sing. В эллипсоидных клетках рода *Macrolepiota* ядра локализованы на одном из полюсов большой оси эллипса.

Ключевые слова: суточные споровые отпечатки, базидиоспоры ядра, расположение (локализация), геометрический центр, один из полюсов, большая ось эллипса, одноядерные и двухядерные базидиоспоры, видовоспецифичность.

Введение. Сведения об общем количестве видов в царстве грибов в литературе весьма противоречивы. Большинство микологов свидетельствует о ста тысячах видов микро- и макромицетов [1–3]. В публикациях последних лет [4] число видов полезных для человека превышает 1,5 млн и сопоставимо с численностью насекомых. Подобной точки зрения придерживается Ю.Т. Дьяков и сотрудники [5].

Belova N. [6] и Chang S.T. [7] существенное значение придают лекарственным базидиомицетам, характерной особенностью обмена веществ у которых являются серосодержащие аминокислоты и другие сульфосоединения.

Труды Pavlic M. [8] и наши публикации, например, [9] посвящены биоразнообразию высших базидиомицетов и интродукции их в промышленную культуру, плантационному и промышленному грибоводству.

Chang S.T. [10], Бухало А.С. [2] и Ю.Т. Дьяков затрагивают проблемы клеточного строения мицелия – вегетативной стадии развития высших базидиомицетов – объектов экстенсивного и интенсивного грибоводства.

Chang S.T. [10], Ю.Т. Дьяков [5] и др. считают, что онтогенез высших съедобных базидиомицетов протекает по гаплоиднодикариотическому типу, причем, диплоидная фаза у них скоротечна. Она начинается с плазмогамии и заканчивается мейозом, охватывая только один из девяти этапов жизненного цикла. В тоже время данные о ядерном статусе базидиоспор в суточных споровых отпечатках пластинчатых базидиомицетов в литературе, по существу отсутствуют. В современных журнальных и монографических научных работах вопросы ядерного статуса съедобных базидиомицетов вовсе не затрагивались.

Целью настоящей работы было изучение количества ядер и их локализация в базидиоспорах, полученных из суточных споровых отпечатков 13 штаммов из 8 родов культивируемых и интродуцированных в промышленную культуру съедобных грибов. В связи с этим можно судить о ядерном статусе высших съедобных грибов, да и то не о всем их многообразии именно в суточных споровых отпечатках.

Объекты и методы исследований. Объектами избраны штаммы культивируемых и дикорастущих съедобных пластинчатых базидиомицетов. Шампиньон двуспоровый *Agaricus bisporus* Imbach представлен штаммами РС-17 и А-15. Вешенка обыкновенная *Pleurotus ostreatus* (Jag:Fr) Kummer представлена штаммами Дон 112 и БП-8. Вешенка обильная *Pleurotus cornuconie* Pers штаммом ИБК, зимний гриб (зимний опенок) *Flamulina velutipes* (Fr.) Karst. Sing собран с деревьев г. Донецка. Сии-таке (шиитаке) *Lentinus edodes* Berk (штамм 453) выращен в лаборатории биотехнологии съедобных грибов Донецкого национального университета. Гриб-зонтик большой пестрый *Macrolepiota procera* S. F. Gray собран на территории Донецкого ботанического сада национальной академии наук Украины. Гриб – зонтик краснеющий *Macrolepiota rhacodes* S. F. Gray – получен из плодовых тел, выросших в весенней оранжерее под кустами растений томата. Из чистой культуры на специально подобранном субстрате в последствии получены плодовые тела, от которых приготовлены отпечатки базидиоспор. Сыроежка сыреющая *Russula decolorans* Sing собрана в парковой зоне г. Донецка. Там же собраны плодовые тела иудина уха *Hericicola auriculare* Jude Sing.

Для получения споровых отпечатков плодовые тела культивируемых и дикорастущих штаммов разных видов помещали в стерильные чашки Петри с чистыми предметными стеклами. Адгезия базидиоспор на предметных стеклах обеспечивала прочное их закрепление и, таким образом, позволяла получить хорошие цитологические препараты. Материал фиксировали по Карнуа (хлороформ, этанол, уксусная кислота ледяная, в соотношении 6:3:1 по нижеследующей схеме:

- 1) фиксация по Карнуа – 10 мин.;
- 2) промывка в 96 % этаноле – 10 мин.;

- 3) выдерживание в 70 % этаноле 30 мин.;
- 4) промывка в дистиллированной воде – 10 мин.;
- 5) выдерживание в холодной 1N HCl – 6 мин.;
- 6) гидролиз в горячей 1N HCl (при 60 °С) – 6 мин.;
- 7) промывка холодной 1N HCl – 5 мин.;
- 8) промывка в дистиллированной воде – 10 мин.;
- 9) проводка через спирты возрастающих концентраций (70–96 %);
- 10) выдерживание в фосфатном буфере 1:1 с pH 6,9 – 15 мин.;
- 11) окрашивание препаратов гематоксилином Делафильда – 30 мин.;
- 12) промывка дистиллированной водой;
- 13) проводка через спирты возрастающей концентрации 70–96 %;
- 14) проводка через 2 смены бутанола – по 10 мин.;
- 15) проводка через 2 смены ортоксилола;
- 16) заключение в канадский бальзам под покровными стёклами 24×24 мм;
- 17) микроскопические исследования при увеличениях×600, 1350 микроскопа «Эргаваль» фирмы Карл-Цейсс (Германия).

Все упомянутые выше процедуры выполняли в соответствии со справочником «Методы экспериментальной микологии» [11]

Результаты экспериментов и их обсуждения. Данные о количестве ядер и их локализации в клетках приведены в таблице.

Таблица

Количество ядер и их локализация в базидиоспорах суточных спорных отпечатков некоторых съедобных базидиомицетов

№ п/п	Наименование видов и штаммов грибов	Количество ядер в базидиоспоре	Локализация ядер в базидиоспоре
1	Вешенка обыкновенная Дон-112	Чаще 1, реже 2	в центре
2	Вешенка обыкновенная Дон-103	Чаще 1, реже 2	в центре
3	Вешенка обыкновенная, штамм БП-8	Чаще 1, реже 2	в центре
4	Вешенка обильная, ИБК 458	1, реже 2	в центре
5	Вешенка флоридская	1, реже 2	в центре
6	Шампиньон двуспоровый штамм РС 17 (коричневой расы)	1, 2 и более	в центре
7	Шампиньон двуспоровый А-15 (белая раса)	1, 2 и более	в центре
8	Зимний гриб	2 и более	в центре
9	Гриб зонтик большой пестрый	2 и более	на одном из полюсов эллипсоидной споры
10	Гриб зонтик краснеющий	2-4 и более	на одном из полюсов эллипсоидной споры
11	Сии-таке	2-4	чаще в центре
12	Сыроежка сереющая	2 и более	на одном из полюсов эллипсоидной споры
13	Иудино ухо	2 и более	на концах большой оси эллипсоидной споры

Из таблицы следует идентичность количества ядер и их локализации в клетках у исследованных штаммов вешенки обыкновенной, обильной и флоридской.

Количество ядер у них в подавляющем большинстве случаев равно одному, по два ядра встречаются реже. Наличие двух ядер может говорить о том, что в течение суток у отдельных базидиоспор произошло постмейотическое деление.

Вешенку отличает преимущественная одноядерность в течение суток. Грибы данного рода перспективны для создания гибридов и мутантов с полезными хозяйственно-биологическими признаками. В течение суток спорные отпечатки вешенок можно обрабатывать физическими или химическими мутагенами. Они удобны также для получения монокариотического мицелия, определения генетической структуры дикорастущих штаммов, отбора пар для скрещивания.

У исследованных штаммов шампиньона двуспорового коричневой и белой рас суточные базидиоспоры содержат по 1, 2 и более ядер. В базидиоспорах зимнего гриба содержится по 2 и более ядер, расположенных в центре клеток. Споры зонтика большого и зонтика краснеющего, сыроежки сереющей имеют эллипсоидную форму.

У зонтиков ядра локализованы на одном из полюсов эллипсоидной споры, а в базидиоспорах иудина уха ядра расположены на концах большой оси эллипса-клетки.

Базидиоспоры сии-таке содержат по 2 и более ядер, расположенных в центре клеток.

Таким образом, суточные базидиоспоры штаммов исследованных видов вешенок содержат преимущественно по одному ядру. У шампиньонов, зимнего гриба, сии-таке суточные базидиоспоры содержат 2 и более ядер, локализованных в центре клеток. Ядра в спорах грибов – зонтиков и сыроежки сероющей локализованы на одном из полюсов клетки, у иудина уха на концах большой оси клетки.

В приведенном во введении обзоре литературы лишь подтверждается актуальность. Однако в обзорах Н.А. Бисько и соавторов [1], М.М. Сухомлин [2] и Ю.Т. Дьякова [5] имеются свидетельства общего микологического характера.

Обсуждая результаты кариологических исследований необходимо коснуться гетероталлизма. Это явление заключается в следующем: фертильный дикариотический мицелий возникает только в результате плазмогамии при скрещивании различных гомокариотических мицелиев. Гетероталлические виды характеризуются тем, что каждая возникающая на базидии спора получает после мейоза одно ядро. В числе генетических факторов, которые контролируют процесс скрещивания двух гомокариотических мицелиев, у них преобладает система несовместимости двух типов: первая из них представляет собой двухфакторную систему, при которой возможность скрещивания двух разных мицелиев определяется одним генетическим фактором А с множественными аллелями. Вторая представляет собой двухфакторную систему, которая зависит от двух несвязанных между собой генетических факторов А и В, каждый из которых имеет множественные аллели. Кроме того, принято различать первичный и вторичный гомоталлизм.

Первичный гомоталлизм установлен у немногих видов базидиомицетов. Это явление предполагает отсутствие факторов несовместимости и развитие из каждой прорастающей базидиоспоры самофертильного мицелия, который способен образовывать плодоношения без перекрестных слияний с другими мицелиями. Вторичный гомоталлизм отличается от первичного по ряду признаков и, в первую очередь, по наличию факторов несовместимости и механизма ядерного распределения. Отличительной чертой гомоталлических видов является образование двух базидиоспор на базидии.

У *P. ostreatus* вторичный гомоталлизм изучен путем анализа образования пряжек в больших количествах при перекрестных скрещиваниях. Для *P. ostreatus* характерен тетраполярный механизм взаимодействия пар при скрещиваниях. По нашим данным у *P. florida* и базидиоспоры в суточных отпечатках тоже содержат по одному, реже – по 2 ядра.

A. bisporus – единственный культивируемый базидиомицет, для которого характерен вторичный гомоталлизм. Между мицелиями моноспорового и многоспорового происхождения нет постоянных отличий. Оба типа мицелия образуют плодовые тела. Моноспоровые мицелии являются самофертильными.

Явления двухфакторного гомоталлизма установлено у сии-таке *L. edodes*. Для *F. velutipes* характерен гетероталлизм с двухфакторным контролем совместимости.

Следовательно, *P. ostreatus* и *F. velutipes* относятся к высшим съедобным грибам, для которых характерен двухфакторный гетероталлизм.

Таким образом, впервые цитологическими методами получены постоянные препараты с ярко окрашенными ядрами 13 штаммов, 9 видов, 6 родов высших съедобных базидиомицетов.

Выводы.

- По одному, реже по 2 ядра содержат базидиоспоры *P. ostreatus*, *P. cornucopiae*, *P. florida* и *A. bisporus*. Ядра расположены в геометрическом центре базидиоспор.
- Двухядерность и большее число ядер свойственна базидиоспорам, *L. edodes*, *F. velutipes*, *M. procera*, *M. rhacodes*, *R. decolorans*, *Hericicola auriculare* Jude.
- В базидиоспорах *M. procera*, *M. rhacodes*, *R. decolorans* ядра локализованы на одном из полюсов большой оси эллипса. Базидиоспоры *H. auriculare* Jude содержат по 2 ядра, локализованных на двух полюсах оси эллипса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Высшие базидиомицеты в поверхностной и глубинной культуре / Н. А. Бисько, А. С. Бухало, С. П. Вассер и др.; под общ. ред. И. А. Дудки. – Киев: Наукова думка, 1983 – 312 с.
2. Бухало А. С. Высшие съедобные базидиомицеты в чистой культуре / А. С. Бухало. – К.: Наукова думка, 1982. – 168 с.
3. Сухомлин М. М. Статеве розмноження вищих базидіомицетів / М. М. Сухомлин. – Донецьк: ДонНУ, 2001 – 175 с.
4. Хаухсворт М. Общее количество грибов и их значение для человека / М. Хаухсворт // Микология и фитопатология. – 2011. – Т. 45, вып. 3. – С. 201–205.
5. Дьяков Ю.Т. Введение в генетику грибов / Ю. Т. Дьяков, А. В. Шнарева, А. В. Сергеев; Под ред. Ю. Т. Дьякова. – М: издательский центр «Академия», 2005. – 304 с.
6. Belova N. Sulphameta bolite and their biological activiti in the Macromycetes / N. Belova // Proc of V intern. Medicinal Muchroom Conference (5-8 September 2009, Nanlung, China). – 2009. – P. 207–211.
7. Chang S. T. Medicinal Muchroomproduct: Nutricepting and Pharmacelang Conference (5-8 September, 2009, Nanlung, China). – 2009. – P. 212–225.
8. Pavlic M. Cyrowing of Pleurotus ostreatus Woods. Acta edible Fungi / M. Pavlic. – Cobit, 2008. – P. 305–312.

9. Сычев П.А. Грибы и грибоводство / П. А. Сычев, Н.П. Ткаченко. – Донецк – Москва «Сталкер», 2003 – 512 с.
10. Chang S. T. Nuclear behavior utilizing light microscopy / S. T. Chang // In the Biologie and cultivation of edible mushrooms. – New York: Academpress, 1978. – P. 35–51
11. Методы экспериментальной микологии. Справочник / И. А. Дудка, С. П. Вассер, И. А. Элланская и др. / Под общей ред. И.А. Дудки. – К.: Наукова думка, 1982 – 550 с.

Поступила в редакцию 28.11.2012 г.

РЕЗЮМЕ

Встановлено що кількість ядер та їх локалізація в клітинах базидіоспор видовоспецифічні. Одноядерні базидіоспори *P. ostreatus*, *P. cornucopiae*, *P. florida*. Ядра розташовані у геометричному центрі клітин. Двоядерність властива *A. bisporus*, *L. edodes*, *F. velutipes*, *M. procera*, *M. rhacodes*, *R. decolorans*, *Hernicola auriculare* Jude. У базидіоспорах *M. procera*, *M. rhacodes*, *R. decolorans*, *Hernicola auriculare* Jude ядра розташовані на одному з полюсів великої осі еліпсу. У більшості видів ядра локалізовані в геометричному центрі.

Ключові слова: добові спорові відбитки, базидіоспори ядра, розташування (локалізація), геометричний центр, один з полюсів, велика вісь еліпса, одноядерні і двоядерні базидіоспори, видовоспецифічність

SUMMARY

The number of nuclei and their localization in basidiospore cells in daily markings have been specified. *P. ostreatus*, *P. cornucopiae*, *P. florida* are one-cored basidiospores. Nuclei are situated in the geometrical center of cells. *A. bisporus*, *L. edodes*, *F. velutipes*, *M. procera*, *M. rhacodes*, *R. decolorans*, *Hernicola auriculare* Jude have two spores. Nuclei in *M. procera*, *M. rhacodes*, *R. decolorans*, *Hernicola auriculare* Jude are situated in one of poles of large axis ellipse and cores are localized in geometrical center of cells in larger species.

Keywords: daily spore prints, core basidiospores, location (localization), geometric center, one of the poles, major axis of ellipse, single-core and dual-core basidiospores, species-specific.

УДК 582.998.2:633.853.478:575.827

И. В. Тоцкий, В. А. Лях

Запорожский национальный университет, г. Запорожье

ГАМЕТОФИТНЫЙ ОТБОР НА ЖАРСТОЙКОСТЬ У ПОДСОЛНЕЧНИКА КУЛЬТУРНОГО

Целью данного исследования было изучить влияние отбора жаростойкой пыльцы у гибридов F_1 подсолнечника культурного на жаростойкость и адаптационные способности популяций F_2 и их генетическую структуру. Для проведения гаметофитного отбора часть свежесобранной пыльцы гибридов F_1 прогревали при температуре 60 °С в течение 1-го и 3-х часов. Затем кастрированные растения гибридов F_1 опыляли прогретой (опыт) и непрогретой (контроль) пыльцой. Для оценки жаростойкости популяций F_2 половину семян прогревали при температуре 60 °С в течение 15 минут перед посевом, тогда как вторая половина семян не была подвержена действию высокой температуры. В период цветения проводили учёт выживших растений. Прогревание пыльцы увеличивает жаростойкость и в отдельных случаях адаптационные способности популяций спорофитов F_2 . Гаметофитный отбор на жаростойкость у гибридов F_1 не повлиял на генетическую структуру популяций F_2 по маркерным признакам «virescent» и «дихотомическое жилкование».

Ключевые слова: Helianthus, жаростойкость, гибриды F_1 , пыльцевая селекция, спорофитное поколение F_2 .

Введение. В условиях юга Украины подсолнечник постоянно сталкивается с засушливыми условиями среды и повышенной температурой. В силу этого наличие толерантности к указанным факторам внешней среды является неотъемлемым условием реализации потенциальной продуктивности современных генотипов подсолнечника.

Создание высокоурожайных сортов и гибридов растений, способных противостоять стрессовым факторам, обычно ведётся на стадии их вегетации традиционными методами. Отбор растений по засухоустойчивости и жаростойкости может проводиться и на других стадиях развития спорофита, в том числе на уровне семян и проростков.

Однако существует также возможность проведения отбора ценных генотипов и на уровне гаметофита. Чаще для этих целей используется микрогаметофит. В естественных условиях пыльцевая селекция обуславливает адаптацию потомства к эконше выращивания [1, 2]. Внутренний гаметофитный отбор происходит уже в периоды образования пыльцы, а внешний – при переносе микрогамет, их прорастании и росте пыльцевых трубок [3].

Установлено, что большая часть структурных генов, которые экспрессируются в пыльце, экспрессируются также и в спорофите. Это позволяет проводить отбор ценных генотипов на уровне гамет. Успех проведения микрогаметофитного отбора зависит также от наличия генетически разнокачественной пыльцы [4].

Преимуществом микрогаметофитного отбора является микроскопический размер пыльцы и гаплоидное состояние её генотипа, обеспечивающее экспрессию рецессивных генов, многие из которых как раз и обуславливают хозяйственную ценность культурных растений. К числу безусловных преимуществ пыльцевой селекции следует отнести не только вовлечение в искусственный отбор огромного количества генотипов, но и возможность регулировать «жесткость» отбора в условиях, которые строго контролируются [3].

Сейчас уже сформировано ряд направлений отбора по пыльце: экотипическая селекция по микрогаметофиту на устойчивость к абиотическим факторам внешней среды и фитопатогенам; использование популяций пыльцевых зёрен как тест-системы для исследования адаптивности к эконше выращивания; обработка пыльцевых зёрен перед опылением фрагментами ДНК с целью расширения фонда отбора при межвидовой гибридизации; коррекция мейоза при помощи влияния на пыльцу БАВ для сохранения ценных рекомбинантных гамет на постмейотических этапах комбинационной селекции [5].

Спектр культур, на которых показана возможность отбора ценных генотипов на микрогаметофитном уровне, достаточно широкий. Достаточно большим является и перечень факторов среды (как абиотических, так и биотических), по которым можно успешно вести микрогаметофитную (пыльцевую) селекцию [6–10]. Также существуют работы по изучению совместного действия гаметофитного и спорофитного отборов [11].

Уже существуют сорта растений, полученные с использованием микрогаметофитного отбора, например, сорт репы японской «Снегурочка» [5] и сорт сладкого перца Памяти Жигалова [12]. Также с помощью прогревания пыльцы получен хорошо приспособленный к засушливым условиям юга Украины сорт льна масличного «Південна ніч» [13].

Информация о возможности отбора ценных генотипов на гаметофитном уровне у подсолнечника крайне ограничена [14]. Целью наших исследований было изучить влияние отбора жаростойкой пыльцы у гибридов F_1 подсолнечника культурного на жаростойкость популяций F_2 и их генетическую структуру.

Матеріали і методи. Гібриди F_1 «*virescent*» × «*xantha*», «дихотомічне жилкування» × «обожжений лист», «дихотомічне жилкування» × «*xantha*» використовувалися як експериментальний матеріал. Исходним матеріалом для отримання гібридів були контрастні по жаростійкості мутантні лінії підсопличника культурного, отримані в Інституті масличних культур НААНУ.

Лінія «*xantha*» – мутантний зразок, який характеризується жовто-зеленими всходами і яро-жовто-зеленими плямами на листках, перетворюючись в некротическі сектори в кінці вегетації. Растения увядають в засушливих умовах року. Мутантний зразок «обожжений лист» має некротическі частини на верхніх листках. Растения характеризуються ознаками увядання в засушливих умовах року. Відмінною особливістю лінії «дихотомічне жилкування» є слабе розв'язання центральної жилки листа, жилки першого порядку в більшості відходять від черешка, а не від центральної жилки. Мутант «*virescent*» характеризується яро-жовтими верхніми листками в перші тижні свого розвитку, хоча в дальнішому растения почти возвращают себе нормальную зеленую окраску, сохраняя признаки угнетенности [15].

Для проведення експерименту використовували техніку примусового переопилення. Кастріацію цвітков гібридних растений проводили, удаляя недорозвиті пильники з послідуєчою ізоляцією соцветів [16]. Перед проведенням опилення в пергаментні пакети збирали зрілу пильцу з некастрірваних соцветів гібридних растений той же комбінації скрещивання. Для проведення гаметофитного відбору часті свіжесобранної пильци в відкритих пергаментних пакетиках поміщали в термостат і прогрівали в двох режимах при температурі 60 °С в течение 1-го і 3-х годин. В контролі для опилення використовували свіжесобранну пильцу.

Для оцінки впливу прогрівання пильци на жаростійкість популяцій F_2 часті насіння опытных і контрольних варіантів підвергали прогріванню при температурі 60 °С в течение 15 хвилин в водній бані. Другу часті насіння не підвергали температурній обробці і використовували для оцінки впливу пильцевого відбору на адаптивність рашепляючихся популяцій. Зatem насіння висівали в поле. В період цвітіння проводили учёт выживших растений, а также анализировали рашепление по маркерным признакам, используя метод χ^2 [17].

Результаты и обсуждение. Во всех вариантах скрещивания, как у контрольних популяцій, так і у популяцій, створених з використанням гаметофитного відбору, наблюдалось существенное уменьшение выживаемости растений после прогрівання насіння (табл. 1). Такие результаты, по-видимому, связаны с тем, что при прогрівании насіння выживали наиболее жаростійкі генотипы, а их концентрация в популяціях F_2 достаточна мала. Так, например, в комбінації скрещивання «дихотомічне жилкування» × «*xantha*» выживаемость растений после прогрівання насіння снижалась в 3–10 раз в зависимости от варианта эксперимента.

Таблиця 1

Выживаемость растений F_2 после прогрівання насіння в различных вариантах експерименту по пильцевому відбору

Вариант експерименту	Обработка насіння	Насіння F_2 посеяно, шт.	Насіння проросло, шт.	Выживаемость, %
F_2 « <i>virescent</i> » × « <i>xantha</i> »				
Контроль	без прогрівання	168	75	44,6 ± 3,84
	прогрівання	414	15	3,6 ± 0,92***
Прогрівання пильци 1 час	без прогрівання	105	55	52,4 ± 4,87
	прогрівання	144	42	29,2 ± 3,79***
F_2 «дихотомічне жилкування» × «обожжений лист»				
Контроль	без прогрівання	137	81	59,1 ± 4,20
	прогрівання	884	31	3,5 ± 0,62***
Прогрівання пильци 1 час	без прогрівання	540	395	73,1 ± 1,91
	прогрівання	912	43	4,7 ± 0,70***
Прогрівання пильци 3 годин	без прогрівання	154	103	66,9 ± 3,79
	прогрівання	605	113	18,7 ± 1,59***
F_2 «дихотомічне жилкування» × « <i>xantha</i> »				
Контроль	без прогрівання	250	167	66,8 ± 2,98
	прогрівання	864	56	6,5 ± 0,84***
Прогрівання пильци 1 час	без прогрівання	514	469	91,2 ± 1,25
	прогрівання	827	243	29,4 ± 1,58***
Прогрівання пильци 3 годин	без прогрівання	18	14	77,8 ± 9,80
	прогрівання	543	128	23,6 ± 1,82***

Примечание: *, **, *** – відміння між варіантами з непрогретими і прогретими насіннями суттєвими при $p \leq 0,05; 0,01; 0,001$ відповідно.

Для порівняння жаростійкості популяцій F_2 , отриманих як з використанням (опытные варианты), так і без використання (контроль) гаметофитного відбору, учитывали выживаемость растений после температурної обробки насіння. Дані порівняння показані в табл. 2.

Таблиця 2

Влияние прогревания пыльцы гибридов F₁ на жаростойкость популяций спорофитов F₂

Комбинация скрещивания	Вариант	Прогретых семян F ₂ посеяно, шт.	Семян взошло, шт.	Выживаемость, %
F ₂ «virescent» × «xantha»	Контроль	414	15	3,6 ± 0,92
	60 °C / 1 час	144	42	29,2 ± 3,79***
F ₂ «дихотомическое жилкование» × «обожжённый лист»	Контроль	884	31	3,5 ± 0,62
	60 °C / 1 час	912	43	4,7 ± 0,70
	60 °C / 3 часа	605	113	18,7 ± 1,59***,###
F ₂ «дихотомическое жилкование» × «xantha»	Контроль	864	56	6,5 ± 0,84
	60 °C / 1 час	827	243	29,4 ± 1,58***
	60 °C / 3 часа	543	128	23,6 ± 1,82***,#

Примечание: *, **, *** – отличия от контроля существенны при p ≤ 0,05; 0,01; 0,001 соответственно;
#, ##, ### – отличия между опытными вариантами существенны при p ≤ 0,05; 0,01; 0,001 соответственно.

Как видно из табл. 2, в комбинациях скрещиваний «virescent» × «xantha» и «дихотомическое жилкование» × «xantha» в результате прогревания пыльцы гибридов F₁ в течение 1 часа выживаемость растений популяций F₂ была существенно выше, чем в контроле, где для опыления гибридов F₁ использовалась непрогретая пыльца. Примером может служить увеличение более чем в 8 раз выживаемости растений в опытной популяции F₂ по сравнению с контролем в комбинации скрещивания «virescent» × «xantha» и в 4,5 раза в комбинации скрещивания «дихотомическое жилкование» × «xantha». Такая же закономерность обнаружена и при использовании в опылении пыльцы, прогретой в течение 3 часов. Так, например, выживаемость растений в опытной популяции F₂ «дихотомическое жилкование» × «обожжённый лист» превосходила контрольный вариант более чем в 5 раз, а в комбинации скрещивания «дихотомическое жилкование» × «xantha» выживаемость растений опытной популяции F₂ была более чем в 3,5 раза выше, чем в контроле. Это указывает на увеличение количества жаростойких генотипов в популяциях F₂, полученных при использовании гаметофитного отбора. Вместе с тем, в комбинации скрещивания «дихотомическое жилкование» × «обожжённый лист» прогревание пыльцы в течение 1 часа было не эффективным и обесценивало результат только при использовании 3-часового температурного воздействия на пыльцу. Очевидно, что для наиболее эффективного отбора генотипов, устойчивых к неблагоприятным факторам, следует к каждой комбинации скрещивания подбирать свою жесткость отбора пыльцы.

Для изучения влияния пыльцевого отбора на адаптационные возможности популяций спорофитов F₂ было проведено сравнение в них количества растений, полученных в результате температурной обработки пыльцы (опыт) и без её прогревания (контроль). При этом прогревание семян в обоих случаях не проводили (табл. 3).

Таблиця 3

Влияние прогревания пыльцы гибридов F₁ на адаптационные способности популяций спорофитов F₂

Комбинация скрещивания	Вариант	Семян F ₂ посеяно, шт.	Семян взошло, шт.	Количество растений, %
F ₂ «virescent» × «xantha»	Контроль	168	75	44,6 ± 3,84
	60 °C / 1 час	105	55	52,4 ± 4,87
F ₂ «дихотомическое жилкование» × «обожжённый лист»	Контроль	137	81	59,1 ± 4,20
	60 °C / 1 час	540	395	73,1 ± 1,91**
	60 °C / 3 часа	154	103	66,9 ± 3,79
F ₂ «дихотомическое жилкование» × «xantha»	Контроль	250	167	66,8 ± 2,98
	60 °C / 1 час	514	469	91,2 ± 1,25***
	60 °C / 3 часа	18	14	77,8 ± 9,80

Примечание: *, **, *** – отличия от контроля существенны при p ≤ 0,05; 0,01; 0,001 соответственно.

Из табл. 3 видно, что в комбинациях скрещивания «дихотомическое жилкование» × «обожжённый лист» и «дихотомическое жилкование» × «xantha» количество растений в популяциях F₂, полученных после прогревания пыльцы гибридов F₁ в течение 1 часа, было значительно выше, чем в контрольных популяциях. Это указывает на увеличение адаптационных способностей растений соответствующих популяций F₂ в данных вариантах температурной обработки пыльцы.

Доказательством генетической активности гамет может служить изменение генетической структуры популяции F₂ после температурного воздействия на микрогаметофит гибридов F₁. Изменение соотношения растений по маркерному гену в результате воздействия на гетерогенную популяцию пыльцы не доказывает обязательность его экспрессии в гаметофите, поскольку это изменение может быть обусловлено также сцеплением маркерного гена с геном или генами, детерминирующими чувствительность гаметофита к используемому фактору отбора [18].

Для определения существенности изменений генетической структуры популяций F_2 , полученных путём гаметофитного отбора, рассчитывали χ^2 , где в качестве модельного использовали расщепление, наблюдаемое в контрольной популяции F_2 , полученной без прогревания пыльцы. Анализ расщепляющихся популяций F_2 , полученных от опыления растений F_1 прогретой при 60 °С пыльцой, показал, что температурная обработка не приводила к изменению генетической структуры последних ни по одному из изученных маркерных признаков ни в одной из исследованных комбинациях скрещивания (табл. 4). Так, в комбинации скрещивания «*virescent*» × «*xantha*», где популяция растений F_2 анализировалась по маркерному признаку «*virescent*», значение χ^2 равнялось 2 и было недостаточным для подтверждения изменений в генетической структуре популяции при прогревании пыльцы. Аналогичную картину наблюдали и в двух других комбинациях скрещивания с маркерным признаком «дихотомическое жилкование». Таким образом, можно говорить о том, что изученные маркерные признаки, очевидно, не сцеплены с генами, отвечающими за устойчивость растений к повышенной температуре.

Таблица 4

Влияние прогревания пыльцы гибридов F_1 на структуру популяций F_2 по маркерным признакам «*virescent*» и «дихотомическое жилкование»

Вариант эксперимента	Растения без маркерного признака	Растения с маркерным признаком	Соотношение	χ^2
F_2 « <i>virescent</i> » × « <i>xantha</i> » (маркерный признак « <i>virescent</i> »)				
Контроль	55	20	2,75:1	–
Прогревание пыльцы 1 час	45	10	4,5:1	2,0
F_2 «дихотомическое жилкование» × «обожжённый лист» (маркерный признак «дихотомическое жилкование»)				
Контроль	61	20	3,05:1	–
Прогревание пыльцы 1 час	297	98	3,03:1	0,003
Прогревание пыльцы 3 часа	84	19	4,42:1	2,2
F_2 «дихотомическое жилкование» × « <i>xantha</i> » (маркерный признак «дихотомическое жилкование»)				
Контроль	131	36	3,64:1	–
Прогревание пыльцы 1 час	362	107	3,4:1	0,4
Прогревание пыльцы 3 часа	12	2	6:1	0,4

Примечание: $\chi^2_{0,05} (df = 1) = 3,84$.

Существуют данные об успешном проведении гаметного отбора на жаростойкость у других культур. У томатов, используя прогретую в термостате пыльцу, увеличили жаростойкость сортовых и расщепляющихся популяций на 3–10 %. Также у томатов эффективным методом пыльцевой селекции оказался отбор жаростойких гамет на стадии прорастания и роста пыльцевых трубок. Новые устойчивые к повышенной температуре формы и линии томата были получены при отборе жаростойких генотипов и с использованием женского гаметофита [3].

Ранее были проведены исследования, показывающие изменение структуры популяции BC_1 подсолнечника после прогревания пыльцы гибридов F_1 , полученных от скрещивания ряда диких видов и культурных сортов. Гаметофитный отбор вызывал гибель пыльцевых зерен преимущественно «дикого» типа, приводя к значительному увеличению в опытных популяциях спорофитов с признаками культурных сортов [14].

Выводы. Прогревание пыльцы в течение 1–3 часов при температуре 60 °С в гетерогенной популяции пыльцы гибридов F_1 подсолнечника увеличивает жаростойкость популяций спорофитов F_2 , однако режим обработки пыльцы необходимо подбирать для каждой комбинации скрещивания индивидуально.

Микрогаметофитный отбор на жаростойкость в отдельных случаях увеличивает адаптационные способности растений популяций F_2 .

При прогревании семян выживаемость растений популяций F_2 , полученных как с использованием (опытные варианты), так и без использования (контроль) гаметофитного отбора, существенно уменьшается из-за относительно низкой частоты жаростойких генотипов в расщепляющихся популяциях.

Изученные в ходе исследования маркерные признаки «*virescent*» и «дихотомическое жилкование» не сцеплены с генами, детерминирующими устойчивость к повышенной температуре.

В дальнейшем планируется изучение совместного действия спорофитного и гаметофитного отбора и его сравнение с действием каждого типа отбора отдельно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Evolutionary stasis in *Euphorbiaceae* pollen: selection and constraints / A. Matamoro-vidal, C. A. Furness, P.-H. Gouyon et al. // Journal of Evolutionary Biology. – 2012. – Vol. 25, Iss. 6. – P. 1077–1096.
2. К вопросу об адаптации микрогаметофита овощного гороха к различным условиям освещения / Л. В. Сулова, Н. Н. Балашова, В. А. Епихов и др. // Научн. тр. по селекции и семеноводству (к 75-летию ВНИИССОК). – М., 1995. – Т. 1. – С. 255–261.

3. Методические указания по гаметной селекции сельскохозяйственных растений (методология, результаты и перспективы) / под ред. В. Ф. Пивоварова. – М.: ВНИИССОК, 2001. – 386 с.
4. Mulcahy D. L. The rise of angiosperms: a genecological factor / D. L. Mulcahy // Science. – 1979. – Vol. 206, Iss. 4414. – P. 20–23.
5. Пивоваров В. Ф. Перспективы развития приоритетных направлений в селекции и семеноводстве овощных культур / В. Ф. Пивоваров, Н. Н. Балашова, И. Т. Балашова // Сельскохозяйственная биология. – 2003. – № 3. – С. 3–10.
6. Effect of temperature on gametophytic selection in a *Phalaenopsis* F₁ population / Yeun-Kyung Chang, Leslie A. Blischak, Richard E. Veilleux, Muhammad J. Iqbal // Euphytica. – 2010. – Vol. 171, Iss. 2. – P. 251–261.
7. Patil B. S. Effect of pollen selection for moisture stress tolerance on progeny performance in *Sorghum* / B. S. Patil, R. L. Ravikumar, P. M. Salimath // Journal of Food, Agriculture & Environment. – 2006. – Vol. 4, Iss. 1. – P. 201–204.
8. Dominguez E. Breeding tomato for pollen tolerance to low temperatures by gametophytic selection / E. Dominguez, J. Cuartero, R. Fernandez-Munoz // Euphytica. – 2005. – Vol. 142, Iss. 3. – P. 253–263.
9. Gametophytic selection for wilt resistance and its impact on the segregation of wilt resistance alleles in chickpea (*Cicer arietinum* L.) / R. L. Ravikumar, G. N. Chaitra, M. Choukimath Anilkumar, C. D. Soregaon // Euphytica. – 2013. – Vol. 189, Iss. 2. – P. 173–181.
10. Anokhina V. The use of gametophytic selection for differentiation of lupin tolerance to stresses / V. Anokhina, V. Dukšina, I. Sauk // Lupin crops: an opportunity for today, a promise for the future. Proceedings of the 13th International Lupin Conference (Poznan', Poland, 6–10 June 2011). – 2011. – P. 285–287.
11. Кильчевский А. В. Результаты циклической гаметофитной и спорофитной селекции томата на холодостойкость и продуктивность / А. В. Кильчевский, Н. Ю. Антропенко, И. Г. Пугачева // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя аграрных навук. – 2007. – № 2. – С. 53–57.
12. Пивоваров В. Ф. Современные тенденции в селекции овощных культур. Доклад на I Международной научно-практической конференции «Современные тенденции в селекции и семеноводстве овощных культур. Традиции и перспективы», ВНИИССОК, август 2008 / В. Ф. Пивоваров // Овощи России. – 2008. – № 1–2. – С. 26–29.
13. Лях В. А. Ботанические и цитогенетические особенности видов рода *Linum* и биотехнологические пути работы с ними: монография / В. А. Лях, А. И. Сорока. – Запорожье: ЗНУ, 2008. – 182 с.
14. Lyakh V. A. Influence of pollen heating on the quality of resulting sporophyte generation in sunflower / V. A. Lyakh, N. V. Gasenko, A. I. Soroka // Helia. – 1998. – Vol. 21, Iss. 29. – P. 103–108.
15. Лях В. А. Индуцированный мутагенез масличных культур / В. А. Лях, И. А. Полякова, А. И. Сорока. – Запорожье: ЗНУ, 2009. – 266 с.
16. Гуляев Г. В. Селекция и семеноводство полевых культур с основами генетики / Г. В. Гуляев, А. П. Дубинин. – М.: Колос, 1974. – 479 с.
17. Лакин Г. В. Биометрия: Учеб. пособие для биол. спец. вузов / Г. В. Лакин. – М.: Высшая школа, 1990. – 352 с.
18. Лях В. А. Эффективность микрогаметофитного отбора на устойчивость кукурузы к температурному фактору / В. А. Лях, А. И. Сорока // Сельхоз. биол. – 1993. – № 3. – С. 38–44.

Поступила в редакцию 03.04.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Ціллю даного дослідження було вивчити вплив добору жаростійкого пилку у гібридів F₁ соняшника культурного на жаростійкість та адаптаційні здатності популяцій F₂ та їх генетичну структуру. Для проведення гаметофітного добору частину свіжозібраного пилку гібридів F₁ прогрівали при температурі 60 °C протягом 1-ї та 3-ох годин. Потім кастровані рослини гібридів F₁ запилювали прогрітим (дослід) та непрогрітим (контроль) пилком. Для оцінки жаростійкості популяцій F₂ половину насіння прогрівали при температурі 60 °C протягом 15 хвилин перед посівом, тоді як друга половина насіння не піддавалась дії високої температури. В період цвітіння проводили підрахунок рослин, що вижили. Прогрівання пилку збільшує жаростійкість та в окремих випадках адаптаційні здатності популяцій спорофітів F₂. Гаметофітний добір на жаростійкість у гібридів F₁ не вплинув на генетичну структуру популяцій F₂ за маркерними ознаками «*virescent*» та «дихотомічне жилкування».

Ключові слова: Helianthus, жаростійкість, гібриди F₁, пилкова селекція, спорофітне покоління F₂.

SUMMARY

The heat resistance and adaptative capacity of F₂ sporophytic populations and its genetic structure after F₁ sunflower pollen heating have been studied. To carry out the gametophytic selection freshly collected pollen was heated at the temperature of 60 °C during 1 and 3 hours. Then emasculated F₁ plants were pollinated with the heated-up (experiment) and not heated-up (control) pollen. Half of F₂ seeds was treated with the temperature of 60 °C during 15 min before sowing while another half of seeds was not subjected to high temperature. The number of F₂ flowering plants was counted. Pollen heating increased the heat resistance and in some cases the adaptative capacity of F₂ sporophytic populations. Gametophytic selection for heat resistance in F₁ hybrids did not influence the genetic structure of F₂ populations for marker traits “*virescent*” and “dichotomous venation”.

Keywords: Helianthus, F₁ hybrids, pollen selection, F₂ sporophytic generation, heat resistance.

UDC 574:504.75:504.064.2:581.4:581.9:(477.60)

A. I. Safonov

**INDICATIVE ROLE OF PLANTS IN THE SYSTEM OF CITY MANAGEMENT
IN AN INDUSTRIAL REGION**

Based on the experiment of 2004-2013 the possibility of using plants in the information and the managerial apparatus of the city have been analyzed (on the example of Donetsk). Aspects of the urban environment where the plants in their indicative properties can optimize analytical measures in addressing environmental programs have been highlighted: functional zoning of the urban environment, the efficiency of public services, the level of contamination of soil and air pollution, predictive planning of new urban areas. Signs of plants for the implementation of the monitoring study have been shown.

Keywords: bioindication, monitoring, urban environment, the environmental situation.

Introduction. Plant organisms are integral part of the urban landscape. Flowering plants have an attached lifestyle, their structure and functions are entirely dependent on environmental conditions and environmental factors. This dependence allows us to consider any sign of plant structure as a response to environmental factors: stability or dynamics parameters of the environment, toxicity and suitability for life. People consciously or unconsciously always use indicative botany. In the conditions of unstable, aggressive and often transformed urban environment in the industrial region of Donbass the use of indicator plants can be part of the managerial decision-making for more efficient operation of urban systems.

The relevance of biomonitoring studies are highlighted in numerous publications [1–4]. In previous papers we described different results of phytoindicational experiment [5–13]. We have studied various aspects of the use of plants in the industrial region for monitoring experiment: diagnostic criteria of complex phytoindication for approbation in Donbass [6], phyto-qualimetry of toxic pressure and the degree of ecotopes transformation in Donetsk region [7], initial screening of seed bank of phytoindicators of technogenic pressure on edaphotopes in Donbass [8], phytoecological characteristics of industrial urban environment [9], approbation of ecosystem standardization criteria according to phytoindication component [10].

The environment condition at urban territories is of the highest importance for all people living there, furthermore, it is the pressing issue for almost half of countries population. State authorities are responsible for chemical and physical components of environmental monitoring giving information about composition of urban air, waters and soils in relation to the presence of pollutants and their concentrations as compared to the existing standards [3, 14]. The obtained results give discrete or deducted reflection of environment condition. It is not able to produce integrated understanding or clear picture of the current situation, thus leaving the urban ecosystem health out of comprehension.

But urban ecosystems are able to reflect their condition itself and the main task is to detect and interpret these signs. All environment components are deeply fragmented at urban areas and they are very often isolated from each other so, that they cannot give reliable information about their natural neighbors. But there is all-in-one element of urban ecosystem which is directly connected with all others, actively reactive and clearly visible to human observers – biological objects and green plantations on the whole [15, 16]. They are small natural or artificial ecosystems – united organisms, which face all those negative factors of cities as humans do or even more [17–23]. Increasing gaseous and dust pollution of air, special temperature and water conditions of air and soil, presence of stone, concrete and metallic surfaces, asphalt coverage of streets and areas, presence of underground communications and buildings in the area of root, additional illumination of plants in night-time, intensive mode of plantations usage cause specificity of urban environment and its dramatic difference from natural situation, where plants develop under the influence of biological and ecological factors [24–31]. So, by detecting differences and changes of biota parameters it is possible to study the resulted state of the environment, assess potential risks and make further prognosis or develop some recommendations and take certain measures.

Research methodologies. In previous publications, we describe the nature of phytoindicational experiment [5, 6, 10–13]. All methodological approaches can be divided into geobotanical, structural and botanical, and chemical and analytical methods for assessing the quality of the environment [7, 10, 16–18, 23, 27]. The investigation was aimed at analysis of available bioindication methods in order to choose the most appropriate for urban conditions. Based on methods chosen, the multicomponent assessment scale is to be developed to provide the integral assessment of urban environment condition. These scale must include various indicators to provide as much information as possible about diverse biotic components state and, what is also of high importance, to verify the obtained results by each parameter against the rest.

The assessment of environment quality and anthropogenic changes within ecosystems of different levels can be carried out based on various biotic parameters (bioindicator monitoring). Advantages of biotic parameters

usage include reliability and objectivity. The being of biota is determined by the condition of environment in its unity and expressly reacts to negative influences of any origin, regardless of our knowledge about them. Finally, the reaction of ecosystem substantially depends not only on composition of factors, but also on their interaction. But adequately reflecting the degree of negative influence on the whole, the bioindicators do not explain, which factor has created the response.

Biological indicators are species used to monitor the health of environment or ecosystem. They are any biological species or group of species whose function, population, or status can be used to determine ecosystem or environmental integrity. A good biomonitor will indicate the presence of the pollutant and give rough evaluation of the amount and intensity of the exposure. Bioindicators can tell about the cumulative effects of different pollutants in the eco-system and about how long a problem may have been present, which physical and chemical testing cannot tell. These organisms (or communities of organisms) deliver information on alterations in the environment or the quantity of environmental pollutants by changing in one of the following ways: physiologically, chemically or behaviourally. The information can be deduced through the study of the content of certain elements or compounds, their morphological or cellular structure, metabolic-biochemical processes, behaviour, or population structure(s). Biomonitoring can be passive or active. Passive methods observe plants growing naturally within the area of interest. Active methods detect the presence of pollutants by placing test plants of known response and genotype into the study area. Depending on the organism selected and their use, there are several types of bioindicators: plant, animal, microbial and macroinvertebrate indicators.

Urban territories are not rich in fauna, therefore this type of bioindicators cannot be well applied in this case. An increase or decrease in birds population may indicate damage to the ecosystem caused by pollution. For example, if pollution causes the depletion of important food sources, some species dependent upon these food sources will also be reduced in number. Overpopulation, can be the result of opportunistic species growth. In addition, size and rate of deformities or diseases, which arise in bird populations, may be of great use. But more sophisticated methods, which involve study of other animal species, as well as macroinvertebrates or microbial indicators, lead to overcomplicated preparation and research techniques to be applied in order to receive clear results. Therefore, the most appropriate group of indicators, which should be used at urban areas, is plants. The presence or absence of certain plant or other vegetative life in an ecosystem can provide important clues to the environment health assessment.

We have studied the local monitoring points of spontaneous transformation of the surface layer of soil. This occurs as a result of industrial and domestic activities, laying or repair of underground utilities, road construction and agronomic activities in cities.

Results and discussion. To summarize our experimental data, we have compiled lists of species (or signs of species) of plants, which may be involved in a successful environmental management of the city (Donetsk).

To determine the zones (areas) of the city, suitable for residential development, we recommend the following plants: *Atriplex patula* L., *Berteroa incana* (L.) DC., *Brassica campestris* L., *Bromopsis inermis* (Leyss.) Holub, *Bromus arvensis* L., *Dactylis glomerata* L., *Daucus carota* L., *Deschampsia caespitosa* (L.) Beauv., *Gnaphalium uliginosum* L., *Lactuca tatarica* (L.) C. A. Mey., *Melilotus albus* Medik., *Melilotus officinalis* (L.) Pall.

For the formation of industrial zones or zones of municipal landfills the following indications of plants will be useful: *Achillea collina* J. Becker ex Rchb., *Achillea nobilis* L., *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle, *Ambrosia artemisiifolia* L., *Anthoxanthum odoratum* L., *Arrhenaterum elatius* (L.) J. et C. Presl., *Artemisia absinthium* L., *Artemisia vulgaris* L., *Atriplex hortensis* L., *Atriplex micrantha* C.A. Mey., *Atriplex patens* (Litv.) Iljin, *Calamagrostis epigeios* (L.) Roth, *Cirsium arvense* (L.) Scop., *Coniza Canadensis* (L.) Cronq., *Convolvulus arvensis* L., *Cyclachaena xanthiifolia* (Nutt.) Fresen., *Cynoglossum officinale* L., *Digitalis purpurea* L., *Echium vulgare* L., *Elytrigia repens* (L.) Nevski, *Grindelia squarrosa* (Purch) Dunal, *Hyoscyamus niger* L., *Kochia laniflora* (S. G. Gmel.) Borb., *Oberna behen* (L.) Ikonn., *Otites media* (Litv.) Klokov, *Plantago major* L., *Polygonum aviculare* L., *Reseda lutea* L., *Rumex crispus* L., *Salsola australis* R. Br., *Senecio vulgaris* L., *Sinapis alba* L., *Sinapis arvensis* L., *Sisymbrium polymorphum* (Murray) Roth, *Sonchus arvensis* L., *Stenactis annua* Nees, *Swida alba* Opiz, *Thlaspi arvense* L., *Xanthium albinum* (Widd.) H. Scholz.

To create recreational areas presence of the following plants should be identified: *Agrostis stolonifera* L., *Amaranthus albus* L., *Amaranthus retroflexus* L., *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik., *Capsella orientalis* Klokov, *Centaurea diffusa* Lam., *Chelidonium majus* L., *Chenopodium album* L., *Cichorium intybus* L., *Digitaria sanguinalis* (L.) Scop., *Diplotaxis muralis* (L.) DC., *Diplotaxis tenuifolia* (L.) DC., *Erucastrum armoracioides* (Czern. ex Turcz.), *Eupatorium cannabinum* L., *Euphorbia seguieriana* Neck., *Fallopia convolvulus* (L.) A. Löve, *Galinsoga parviflora* Cav., *Galium mollugo* L., *Papaver rhoeas* L., *Persicaria maculata* (Rafin.) A. & D. Löve, *Plantago lanceolata* L., *Polygonum patulum* M. Bieb., *Tragopogon major* Jacq., *Tripleurospermum inodorum* (L.) Sch. Bip.

We have found that for toxicological monitoring it is informative to use indicational indices of plants (*Berteroa incana*, *Echium vulgare*, *Reseda lutea*, *Brassica campestris*, *Capsella orientalis*, *Diplotaxis muralis*,

D. tenuifolia, *Tripleurospermum inodorum* (appearance of the structure of plants, the life form), *Capsella bursa-pastoris*, *R. lutea*, *E. vulgare*, *Calamagrostis epigeios*, *Daucus carota*, *Elytrigia repens* (transformation in the root tip terminals), *B. incana*, *C. bursa-pastoris*, *R. lutea*, *E. vulgare*, *Atriplex patula*, *Cichorium intybus*, *Melilotus albus*, *M. officinalis*, *Tragopogon major*, *T. inodorum* (variability in shoot formation, inflorescence formation), *E. vulgare*, *Convolvulus arvensis*, *Oberna behen*, *R. lutea*, *Agrostis stolonifera*, *C. intybus*, *Cirsium arvense*, *Grindelia squarrosa*, *T. major* (teratological manifestations in the flower), *Ambrosia artemisiifolia*, *Achillea nobilis*, *Ailanthus altissima*, *Amaranthus albus*, *A. retroflexus* (genetic heterogeneity of seeds), *B. incana*, *Kochia laniflora*, *C. bursa-pastoris*, *Cyclachaena xanthiifolia*, *E. vulgare*, *Deschampsia caespitosa*, *Galium mollugo*, *R. lutea*, *Digitaria sanguinalis* (general generative transformation subpopulations) to determine the mechanical transformation - presence of plant species: *Bromopsis inermis*, *Calamagrostis epigeios* (1), *Achillea collina*, *Artemisia vulgaris*, *Dactylis glomerata*, *Eupatorium cannabinum*, *Otites media*, *Rumex crispus* (3-4), *Anthoxanthum odoratum*, *Arrhenaterum elatius*, *Convolvulus arvensis*, *Deschampsia caespitosa*, *Diplotaxis tenuifolia*, *Elytrigia repens*, *Euphorbia seguieriana*, *Fallopia convolvulus*, *Galium mollugo*, *Kochia laniflora*, *Lactuca tatarica*, *Melilotus officinalis*, *Polygonum patulum*, *Reseda lutea*, *Senecio vulgaris*, *Sinapis arvensis*, *Stenactis annua*, *Thlaspi arvense*, *Tragopogon major* (8), *Amaranthus albus*, *Atriplex micrantha*, *Brassica campestris*, *Capsella bursa-pastoris*, *Capsella orientalis*, *Cichorium intybus*, *Cyclachaena xanthiifolia*, *Diplotaxis muralis*, *Echium vulgare*, *Elytrigia repens*, *Melilotus albus*, *Oberna behen*, *Plantago major*, *Sinapis alba*, *Sisymbrium polymorphum*, *Sonchus arvensis* (9), *Atriplex patens*, *Atriplex patula*, *Berteroa incana*, *Capsella bursa-pastoris*, *Diplotaxis muralis*, *Echium vulgare*, *Tragopogon major* (10), and for integrated pollution – indices of universal phytoindicators (*Atriplex patula*, *Berteroa incana*, *Capsella bursa-pastoris*, *Cichorium intybus*, *Dactylis glomerata*, *Diplotaxis muralis*, *Echium vulgare*, *Plantago major*, *Reseda lutea*, *Tragopogon major*, *Tripleurospermum inodorum*) for industrial ecotopes of Donbass.

Areas of constant transformation, mixing of surface soil horizons in Donetsk are accompanied by the following plants: *Atriplex hortensis*, *Coniza canadensis*, *Gnaphalium uliginosum*, *Grindelia squarrosa*, *Thlaspi arvense*, *Tragopogon major*, *Tripleurospermum inodorum*, *Atriplex patens*, *Atriplex patula*, *Berteroa incana*, *Capsella bursa-pastoris*, *Diplotaxis muralis*, *Echium vulgare*, *Tragopogon major*, *Amaranthus retroflexus*, *Ambrosia artemisiifolia*, *Centaurea diffusa*, *Polygonum aviculare*, *Reseda lutea*.

Availability of some plants (*Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle, *Calamagrostis epigeios* (L.) Roth, *Melilotus albus* Medik., *Stenactis annua* Nees, *Swida alba* Opiz.), above lines of groundwater communications may indicate chronic disturbances in the system of water supply, in such places repairs are needed.

Cd contamination of soil causes the following symptoms in plants: *B. incana*, *E. vulgare*, *R. lutea*, *B. campestris*, *C. orientalis*, *D. muralis*, *D. tenuifolia*, *T. inodorum* (appearance of the structure of plants, the life form – correlation coefficient – 0.94); *B. incana*, *C. bursa-pastoris*, *R. lutea*, *E. vulgare*, *A. patula*, *C. intybus*, *M. albus*, *M. officinalis*, *T. major*, *T. inodorum* (variability in shoot formation, inflorescence formation – correlation coefficient – 0.74); *A. artemisiifolia*, *A. nobilis*, *A. altissima*, *A. albus*, *A. retroflexus* (genetic heterogeneity of seeds – correlation coefficient – 0.55); *B. incana*, *K. laniflora*, *C. bursa-pastoris*, *C. xanthiifolia*, *E. vulgare*, *D. caespitosa*, *G. mollugo*, *R. lutea*, *D. sanguinalis* (general generative transformation subpopulations – correlation coefficient – 0.88).

Pb contamination of soil causes the following symptoms in plants: *B. incana*, *E. seguieriana*, *R. lutea*, *E. cannabinum*, *C. album*, *K. laniflora*, *A. artemisiifolia*, *A. hortensis*, *A. micrantha*, *A. patens*, *H. niger*, *P. lanceolata*, *P. major*, *S. polymorphum*, *S. annua* (conformational variability of the internal tissues of the leaf – correlation coefficient – 0.69); *B. incana*, *E. vulgare*, *R. lutea*, *B. campestris*, *C. orientalis*, *D. muralis*, *D. tenuifolia*, *T. inodorum* (appearance of the structure of plants, the life form – correlation coefficient – 0.78); *B. incana*, *C. bursa-pastoris*, *A. retroflexus*, *A. absinthium*, *A. odoratum*, *C. officinale*, *D. tenuifolia*, *A. vulgaris*, *A. collina*, *A. elatius*, *G. parviflora*, *G. uliginosum*, *L. tatarica*, *P. rhoeas*, *R. crispus*, *S. alba*, *S. arvensis*, *T. arvense*, *T. major*, *T. inodorum*, *X. albinum* (morphological heterogeneity of fruit – correlation coefficient – 0.90).

Cr contamination of soil causes the following symptoms in plants: *B. incana*, *E. vulgare*, *R. lutea*, *B. campestris*, *C. orientalis*, *D. muralis*, *D. tenuifolia*, *T. inodorum* (appearance of the structure of plants, the life form – correlation coefficient – 0.90); *B. incana*, *E. seguieriana*, *R. lutea*, *E. cannabinum*, *C. album*, *K. laniflora*, *A. artemisiifolia*, *A. hortensis*, *A. micrantha*, *A. patens*, *H. niger*, *P. lanceolata*, *P. major*, *S. polymorphum*, *S. annua* (conformational variability of the internal tissues of the leaf – correlation coefficient – 0.68); *A. artemisiifolia*, *A. nobilis*, *A. altissima*, *A. albus*, *A. retroflexus* (genetic heterogeneity of seeds – correlation coefficient – 0.84).

Zn contamination of soil causes the following symptoms in plants: *C. bursa-pastoris*, *R. lutea*, *E. vulgare*, *C. epigeios*, *D. carota*, *E. repens* (transformation in the root tip terminals – correlation coefficient – 0.91); *D. glomerata*, *B. incana*, *D. purpurea*, *P. aviculare*, *B. inermis*, *B. arvensis*, *C. diffusa*, *P. maculata*, *S. australis*, *S. vulgaris*, *T. inodorum* (variability in the male generative sphere – defective pollen – correlation coefficient – 0.90); *B. incana*, *K. laniflora*, *C. bursa-pastoris*, *C. xanthiifolia*, *E. vulgare*, *D. caespitosa*, *G. mollugo*, *R. lutea*, *D. sanguinalis* (general generative transformation subpopulations – correlation coefficient – 0.87).

Hg contamination of soil causes the following symptoms in plants: *E. vulgare*, *C. arvensis*, *O. behen*, *R. lutea*, *A. stolonifera*, *C. intybus*, *C. arvensis*, *G. squarrosa*, *T. major* (teratological manifestations in the flower – correlation coefficient – 0.93); *B. incana*, *C. bursa-pastoris*, *R. lutea*, *E. vulgare*, *A. patula*, *C. intybus*, *M. albus*, *M. officinalis*, *T. major*, *T. inodorum* (variability in shoot formation, inflorescence formation – correlation coefficient – 0.94); *C. bursa-pastoris*, *R. lutea*, *E. vulgare*, *C. epigeios*, *D. carota*, *E. repens* (transformation in the root tip terminals – correlation coefficient – 0.90).

Ni contamination of soil causes the following symptoms in plants: *B. incana*, *C. bursa-pastoris*, *R. lutea*, *E. vulgare*, *A. patula*, *C. intybus*, *M. albus*, *M. officinalis*, *T. major*, *T. inodorum* (variability in shoot formation, inflorescence formation – correlation coefficient – 0.88); *D. glomerata*, *B. incana*, *D. purpurea*, *P. aviculare*, *B. inermis*, *B. arvensis*, *C. diffusa*, *P. maculata*, *S. australis*, *S. vulgaris*, *T. inodorum* (variability in the male generative sphere – defective pollen – correlation coefficient – 0.97).

Co contamination of soil causes the following symptoms in plants: *B. incana*, *E. seguieriana*, *R. lutea*, *E. cannabinum*, *C. album*, *K. laniflora*, *A. artemisiifolia*, *A. hortensis*, *A. micrantha*, *A. patens*, *H. niger*, *P. lanceolata*, *P. major*, *S. polymorphum*, *S. annua* (conformational variability of the internal tissues of the leaf – correlation coefficient – 0.90).

Cu contamination of soil causes the following symptoms in plants: *B. incana*, *E. seguieriana*, *R. lutea*, *E. cannabinum*, *C. album*, *K. laniflora*, *A. artemisiifolia*, *A. hortensis*, *A. micrantha*, *A. patens*, *H. niger*, *P. lanceolata*, *P. major*, *S. polymorphum*, *S. annua* (conformational variability of the internal tissues of the leaf – correlation coefficient – 0.84); *B. incana*, *C. bursa-pastoris*, *A. retroflexus*, *A. absinthium.*, *A. odoratum*, *C. officinale*, *D. tenuifolia*, *A. vulgaris*, *A. collina*, *A. elatius*, *G. parviflora*, *G. uliginosum*, *L. tatarica*, *P. rhoeas*, *R. crispus*, *S. alba*, *S. arvensis*, *T. arvensis*, *T. major*, *T. inodorum*, *X. albinum* (morphological heterogeneity of fruit – correlation coefficient – 0.84); *B. incana*, *K. laniflora.*, *C. bursa-pastoris*, *C. xanthiifolia*, *E. vulgare*, *D. caespitosa*, *G. mollugo*, *R. lutea*, *D. sanguinalis* (general generative transformation subpopulations – correlation coefficient – 0.71).

Mn contamination of soil causes the following symptoms in plants: *E. vulgare*, *C. arvensis*, *O. behen*, *R. lutea*, *A. stolonifera*, *C. intybus*, *C. arvensis*, *G. squarrosa*, *T. major* (teratological manifestations in the flower – correlation coefficient – 0.95); *B. incana*, *C. bursa-pastoris*, *A. retroflexus*, *A. absinthium.*, *A. odoratum*, *C. officinale*, *D. tenuifolia*, *A. vulgaris*, *A. collina*, *A. elatius*, *G. parviflora*, *G. uliginosum*, *L. tatarica*, *P. rhoeas*, *R. crispus*, *S. alba*, *S. arvensis*, *T. arvensis*, *T. major*, *T. inodorum*, *X. albinum* (morphological heterogeneity of fruit – correlation coefficient – 0.94).

If plants are to be used as bioindicators, some measure of what are ‘normal’ concentrations of material within plant tissue is required. This can be acquired by comparison with supposed pristine conditions, but care must be taken to ensure that confounding factors are accounted for. If using plants in situ, some estimate has to be made for intrinsic genetic variation in uptake and accumulation; if using active biomonitoring with standardised plants it may be necessary to account for changed growth rates in different situations, as well as changed uptake rates as a direct result of pollutant exposure. Any answer to the ‘normal’ question assumes that temporal variability is understood, and also the spatial variation within the plant, for example whether to use standardised leaf ages, or standardised positions on a plant when sampling. Different scenarios can be constructed that illustrate how material may accumulate as a plant grows, and not all of these are amenable to the use of the particular plant/pollutant combination for biomonitoring.

Inferences from field sampling can be profoundly wrong if the spatial heterogeneity of the area under study is not well characterised. Often, biomonitoring is used to target a suspected pollutant source, to gain a better understanding of the spatial extent of any effects. However, because the response of plants is often interpreted only in terms of spatial correlations, with no knowledge of causal relationships, the influence of other spatial factors (soil type, exposure, water relations etc.) has to be excluded, or at least investigated. Although an obvious issue for in situ studies, active biomonitoring with standardised plants can also be prone to such spatial correlations. Moreover, the ‘normal’ variation in plant material may swamp any response, so the lack of spatial correlation with the presumed source should not necessarily be used to infer the lack of any effect.

Plant bioindicators at urban territories and their investigation. There are several types of plant bioindicators, including mosses, lichens, tree bark, bark pockets, treerings, leaves, and fungi. By the increase of plants tolerance to the impacts of pollutants, they can be ranged as follows: lichens – coniferous – grassy – deciduous. The choice of bioindicators depends on the following organism properties or qualities: living indicators must not be too sensible and too tolerant to contamination; living indicators must have a prolonged life cycle; living indicators must be wide-spread, thus every species must be linked to certain locality. Lichens and mosses meet all this requirements. They respond to the pollution of atmosphere with the oxides of sulfur and nitrogen. They react on contamination differently, if compared with higher plants.

Long-term influence of low concentrations of pollutants causes such damages to lichens and mosses, which do not disappear up to their death. This happens due to very slow process of dead cell substitution in lichens and mosses. The fact is that lichens react on pollutants in two ways: gradually disappear under the

influence of acid oxides and, at the same time, accumulate heavy metals in thallus, which also leads to their gradual disappearance.

This process can be divided into 4 stages: specific variety of lichens, mosses goes down, quantity of lichens, mosses goes down, size of lichen thallome and mosses bodies diminishes and losses color, concentration of heavy metals in the body grows constantly.

The methods of lichen- and bryophytaindication can be divided into three groups: the methods based on identification of changes, which take place in the structure and vital functions of lichens under the influence of lichens; the methods based on description of lichen species dwelling in districts with different level of atmosphere pollution; the third group includes the methods of study of whole lichens associations in polluted areas and making special maps.

In relation to air pollution, the types of lichens and mosses can be divided into three categories: 1) most sensible, vanishing at the first signs of pollution; 2) medium sensitive, which substitute the most sensible vanished species, which they could not compete with, while the air was clean; 3) resistible, tolerant to pollution.

Based on individual features of lichens special scales of pollution, which allow defining the level of pollution based on presence or absence of certain species of lichens, are developed. In general, fruticose lichens are the most sensible to air pollution, crustose lichen are the most resistible, and foliose lichens are moderately sensitive. Arboreal plants due to their spread, long life term, accessibility and variety are still the most efficient bioindicators.

The condition of trees is determined visually by the sum of basic biomorphological signs: crown density, foliage or level of defoliation, size and color of leaves (needles), presence or absence of deviations and deformations in the structure of trunk, crown and sprout, presence and share of dry sprouts in the crown or dry top, integrity and state of bark and oak. All these signs are produced by negative natural and anthropogenic environmental factors. The integration of all those mentioned above parameters can be used for integral trees condition and environment quality assessment.

Evaluation of trees condition is conducted by two methods, supplementing each other. First, trees are divided into three quality groups in city planting regulations: 1 – good, 2 – satisfactory and 3 – unsatisfactory conditions. Secondly, on the basis of the operating "Sanitary rules in the forests of Ukraine" there are 6 categories of trees viability: 1 – trees without the signs of weakening, 2 – weak, 3 – extremely weak, 4 m drying, 5 m dead trees of current year (dried in the current year), 6 – dead trees of past years. This type of assessment can be conducted for big territories and accompanied with sampling for further investigations.

As it was said, coniferous trees are more sensitive to environment pollution. The characteristic signs of environment deterioration and especially air pollution are the appearance of different sorts of chlorosis and necroses, diminishing of organs sizes (length of pine-needle, sprouts of current and past years, their thickness, size of cones, reduction of size and number of final buds). The last is pre-condition of branching diminishing. Due to slowed growth of sprouts and needles at polluted areas the distance between needles is reduced (there are more needles per 10 cm of a sprout at polluted areas comparing to those of clean areas). Duration of needles life also diminishes (1–3 year at polluted area and 6–7 years at clean). Influence of pollutants also causes sterility of seed (reduction of their germination). All these signs are not specific; however, their sum gives the objective picture. The biggest advantage of coniferous is that they could be used as bioindicators during the whole year. They are also very often found in the composition of protecting green belts and therefore may be used to assess environmental impacts of industrial enterprises or highways.

Deciduous trees have their own advantage: they change their leaves every year, so deviations from normal environment state detected with their help will be related to very specific period of time. Leaves are also good object for further investigation in lab, namely the investigation of their condition based on the phenomena of asymmetry. In this case, any species, for which bilateral symmetry is typical, can be chosen as a test-object. Differences in width of left and right halves of leaf, length of vein of the second order, distance between the bases of the first and second veins of the second order, distance between the ends of the same veins and angle between the main vein and the second order vein of the leaf. These values could be converted into numbers and thus quantitative assessment of bioindicators will be performed and the results will look more reliable and could be easily compared. Further it is possible to evaluate the level of technogenic pressure at the area of investigations by studying signs of leaves damage.

The thing is that tissues of arboreal plants leaves, damaged as a result of anthropogenic pollution of air, do not take part in photosynthesis and stop to execute the basic functions: synthesis of organic substances, oxygen and phytoncydes production. The dust retaining role of urban plant is also weakened, as dust settles down on slightly moist surface of living leaves. The photosynthesis function highly depends on the area of leaf surface (leaf index). So, the area of leaves is an important bioindicating parameter, which can be easily compared with that of background trees.

The visual methods of leaves area estimation and percent of damages of leaf tissues are not very exact, although on the whole they reflect the general picture of damages and green plantations condition. Application of

simple reagents (acids) gives possibility to distinguish really dead tissues from others and thus increases accuracy of the results. Also it is possible to apply lab techniques for the investigation of tree leaves resistance to high and low temperatures, dusting and salinization, which gradually deteriorate under the influence of anthropogenic pressure at urban territories.

Finally, number of species and condition of grasses is also important for the assessment of environment quality of cities. The most important parameter would be diversity of grasses, their average height and average length of leaves. These should be also compared with the corresponding parameters of grasses, grown in natural conditions. All the results obtained in the course of biomonitoring at certain territory will be subjected to certain criticism due to mostly qualitative character and absence of strong theoretical grounds for their interpretation.

However, if the investigation is based on a range of methods applied and indicators studied, then the result will have higher credibility. The fragment of the complex biomonitoring scheme for urban territory and interpretation of the obtained results is presented below.

The results obtained in the course of the offered sequence of urban biomonitoring must be evaluated based on comparative scale, which could be supplemented with point scores. The scale ranges the values of studied parameters to reflect the level of environmental disbalance in the following order – minor, low, medium, high, catastrophic. The corresponding score is made of points obtained for each parameter, if minor level is equal to 0 or 1, low – 2, medium – 3, high – 5, catastrophic – 7. Depending on the number of parameters evaluated, the environmental situation at the study area will be interpreted. The proposed biomonitoring scheme includes 20 parameters, consequently, the most favorable environmental conditions will be at urban areas with the score below 20, 21–40 stand for normal conditions, 41–60 corresponds acceptable situation, 61–80 marks the disturbed condition, 80–100 means that the environment condition imposed high risks for population and if the score is over 100, then the eco-system is ruined and dangerous for population. Thus, based on combination of various parameters of living bioindicators it is possible to define the level of environmental disbalance and develop a range of recommendations for further degradation prevention.

The protection and management of ecological resources generally focus on responses measured at higher levels of organization. Thus, the success of biomarkers in supporting ecological risk assessment depends importantly on the identification of valid biomarkers and the establishment of process-level linkages between biomarkers and higher-level responses, for example, bioindicators. A basic premise underlying the use of biomarkers and bioindicators in ecological risk assessment is that responses to chemical stress manifest initially as disruptions of normal molecular, biochemical, or physiological structure and function. If the accumulation of a toxic chemical is sufficient in magnitude and/or duration to overwhelm the normal homeostatic capacity or repair mechanisms of these biological systems, deleterious effects might be observed for individual organisms. If a sufficient number of organisms are impacted, the response to stress might be subsequently measured as changes in population size or alterations in community structure. In the vernacular of hierarchy theory, the expression of stress has its explanation in levels of biological organization below its observation, and significance in levels above. Therefore, studies that characterize ecological responses to chemical stressors across several levels of biological and ecological organization are particularly valuable in that such studies might identify mechanistic linkages between lower-level responses (biomarkers) and relevant individual-, population-, or community-level assessment endpoints.

Uses of biomarkers in support of ecological risk assessment identified: characterize mechanisms of toxicity involved in biological responses at higher levels of organization; help establish causal relationships between stressors and response; indicate presence of specific groups of contaminants; establish absence of significant effects at population, community, or ecosystem level; predict higher-level responses; signal the exceedance of critical physiological thresholds or tolerance limits; provide biological responses for use in weight-of-evidence approach to ecological risk assessment; monitor changes in environmental health in relation to mitigation or risk management.

A second set of recommendations focused on the use of biomarkers and bioindicators in risk management and assessment: biomarkers and bioindicators should be incorporated into risk assessment frameworks using a weight-of-evidence approach based on sensitive short-term responses and longer-term ecologically relevant endpoints; biomarkers need to be related to responses of concern and then used to evaluate the safety of pesticides and other chemicals; suites of biomarkers and bioindicators that address exposure and effects should be used to characterize risks posed by multiple stressors; field studies should be designed to rigorously link cause (i.e., stressors) and effects measured for endpoints chosen *a priori* to represent different levels of organization; novel measures that identify thresholds for environmental tolerances should be developed and incorporated into regulatory and experimental toxicology; biomarkers and bioindicators should be used in assessing risks posed by agrochemicals in the context of sustainable agriculture. To the extent that the preceding recommendations can be implemented, biomarkers and bioindicators will likely increase in their usefulness for assessing ecological risk. In addition to fulfilling the preceding recommendations, risk assessors must become increasingly knowledgeable concerning the selection and application of biomarkers and bioindicators. Assessors with formal training and

professional experience in more traditional ecotoxicology (e.g., acute and chronic toxicity benchmarks, effects on populations, community structure) require additional training to become more familiar with the concepts, methods, and interpretation of indicators of exposure and effects measured at suborganism levels of organization: *classical ecotoxicologists need to become better biochemists*. The suggested previously could facilitate this extension of environmental toxicology to further embrace biochemistry that is relevant to risk assessment.

Conclusions. Intensive development of urban infrastructure and residential construction leads to the growth of competition for available land resources as well as access to the residuals of natural ecosystems within the city. This way green islands of cities become both needed element for normal life and physical obstacle for urban expansion. But the essence of green plantations role for urban settlements and residence is far beyond provision of visual attraction and free space. These green objects form appearance of the city, have sanitary-hygienic, recreational, landscape-architectural, cultural and scientific value. The latter means, that they can provide valuable information about the environment quality and level of anthropogenic pressure at urban area. The proposed combination of bioindication methods is an efficient instrument simple to use and reliable to interpret, which gives possibility to obtain information about environmental situation, define sources of negative impacts and develop activities for relevant consequences mitigation.

Thus, the presented lists of plant species and their life signs can form the basis for long-term monitoring of environmental quality in the industrial city. In such cases, the Executive Board should have a profile specialization and hold botanical and environmental qualifications to implement the program of "clean city".

REFERENCES

1. Bartell S. M. Biomarkers, bioindicators, and ecological risk assessment – a brief review and evaluation / S. M. Bartell // *Environmental Bioindicators*. – 2006. – Vol. 1. – P. 60–73.
2. Franzle O. Complex bioindication and environmental stress assessment / O. Franzle // *Ecological Indicators*. – 2006. – Vol. 6. – P. 114–136.
3. Radomska M. Complex assessment of urban landscapes condition based on bioindication methods / M. Radomska // *Science-Based Technologies*. – 2013. – Vol. 2, No 18. – P. 236–241.
4. Kiurski J. S. Multivariate Statistical interpretation of fountain solutions as indicator of environmental pollution / J. S. Kiurski // *Journal of Environmental Indicators*. – 2012. – Vol. 7. – P. 11–19.
5. Глухов О. 3. Фітоіндикація металопресингу в антропогенно трансформованому середовищі / О. 3. Глухов, А. І. Сафонов, Н. А. Хижняк. – Донецьк: Вид-во Норд-Прес, 2006. – 360 с.
6. Safonov A. I. New diagnostic criteria of complex phytoindication for approbation in Donbass / A. I. Safonov // *Problems of ecology and nature protection of technogenic region*. – 2008. – Vol. 8, No 1. – P. 91–96.
7. Safonov A. I. Phyto-qualimetry of toxic pressure and the degree of ecotopes transformation in Donetsk region / A. I. Safonov // *Problems of ecology and nature protection of technogenic region*. – 2013. – Vol. 13, No 1. – P. 52–59.
8. Safonov A. I. Initial screening of seed bank of phytoindicators of technogenic pressure on edaphotopes in Donbass / A. I. Safonov // *Problems of ecology and nature protection of technogenic region*. – 2010. – Vol. 10, No 1. – P. 92–96.
9. Safonov A. I. Phytoecological characteristics of industrial urban environment / A. I. Safonov, Y. S. Safonova // *Problems of ecology and nature protection of technogenic region*. – 2007. – Vol. 7, No 1. – P. 70–76.
10. Safonov A. I. Approbation of ecosystem standardization criteria according to phytoindication component / A. I. Safonov // *Problems of ecology and nature protection of technogenic region*. – 2012. – Vol. 12, No 1. – P. 108–114.
11. Сафонов А. І. Фітоіндикаційна експертиза техногенних екотопів Донбасу / А. І. Сафонов // *Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А. Природн. науки*. – 2007. – № 1. – С. 272–276.
12. Сафонов А. І. Інтегральний показник структурної фітоіндикації рівня токсичного навантаження на природні та техногенні екотопи / А. І. Сафонов // *Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А. Природн. науки*. – 2007. – № 2. – С. 281–285.
13. Сафонов А. І. Фітоіндикаційна інформативність *Ehium vulgare* L. в промисловому регіоні / А. І. Сафонов // *Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А. Природн. науки*. – 2009. – № 1. – С. 340–345.
14. Burger J. Bioindicators: a review of their use in the environmental literature 1970–2005 / J. Burger // *Environmental Bioindicators*. – 2006. – Vol. 1. – P. 136–144.
15. Giesy J. P. Monitoring of exposure to and potential effects of contaminants in the environment / J. P. Giesy // *Environmental Bioindicators*. – 2007. – Vol. 2. – P. 129–130.
16. Hof L. Biomonitoring of air quality with plants, animals and humans / Belgium Book of abstracts. – Antwerp: 2012. – 97 p.
17. Ambo-Rappe R. Translational fluctuating asymmetry and leaf dimension in seagrass, *Zostera capricorni* aschers in a gradient of heavy metals / R. Ambo-Rappe // *Environmental Bioindicators*. – 2007. – Vol. 2. – P. 99–116.
18. Cox R. D. Composition of soil seed banks in southern California coastal sage scrub and adjacent exotic grassland / R. D. Cox, E. B. Allen // *Plant Ecology*. – 2008. – Vol. 198. – P. 37–46.
19. Gibson D. J. Grasses and Grassland Ecology / D. J. Gibson. – Oxford, New York: Oxford University Press, 2009. – 306 p.
20. Klimkowska A. Species trait shifts in vegetation and soil seed bank during fen degradation / A. Klimkowska, R. Bekker // *Plant Ecology*. – 2010. – Vol. 206. – P. 59–82.
21. Krueger T. The role of expert opinion in environmental modeling / T. Krueger // *Environmental Modelling & Software*. – 2012. – Vol. 36. – P. 4–18.
22. Honda Y. Ecological correlations between the persistence of the soil seed bank and several plant traits, including seed dormancy / Y. Honda // *Plant Ecology*. – 2008. – Vol. 196. – P. 301–309.

23. Butler C. D. Reference module in earth systems and environmental sciences, from climate vulnerability / C. D. Butler, L. Hanna // *Ecosystems, Biodiversity, Climate, and Health*. – 2013. – Vol. 1. – P. 69–78.
24. Characteristics of the soil seed bank in Mediterranean temporary ponds and its role in ecosystem dynamics / C. Aponte, G. Kazakis, D. Ghosn, V. Papanastasis // *Wetlands Ecol. Manage.* – 2010. – Vol. 18. – P. 243–253.
25. Brophy C. A modelling framework for analysing the reproductive output of individual plants grown in monoculture / C. Brophy // *Ecol. Model.* – 2007. – Vol. 207. – P. 99–108.
26. Burger J. Bioindicators: types, development, and use in ecological assessment and research / J. Burger // *Environmental Bioindicators*. – 2007. – Vol. 1. – P. 22–39.
27. Kumar S. Assessment of the status of municipal solid waste management in metro cities, state capitals, class I cities, and class II towns in India: an insight / S. Kumar // *Waste Management*. – 2009. – Vol. 29. – P. 883–895.
28. A comparison of seed banks across a sand dune successional gradient at Lake Michigan dunes (Indiana, USA) / S. A. Leicht-Young, N. B. Pavlovic, R. Grundel, K. J. Frohnapple // *Plant Ecology*. – 2009. – Vol. 202. – P. 299–308.
29. Reinl' R. Spatial patterns in seed bank and vegetation of semi-natural mountain meadows / R. Reinl', C. Chocarro, F. Fillat // *Plant Ecology*. – 2006. – Vol. 186. – P. 151–160.
30. Schamineel H. J. Vegetation-plot data and databases in Europe: an overview / H. J. Schamineel // *Preslia*. – 2009. – Vol. 81. – P. 173–185.
31. Zurlini G. Indicating retrospective resilience of multi-scale patterns of real habitats in a landscape / G. Zurlini // *Ecological Indicators*. – 2006. – Vol. 6. – P. 184–204.

Received May 29, 2014

РЕЗЮМЕ

На основани експеримента 2004–2013 гг. проведен анализ возможности использования растений в информационном и управленческом аппарате функционирования города (на примере г. Донецка). Выделены аспекты деятельности в урбанистической среде, в которых растения по своим индикаторным признакам могут оптимизировать систему аналитических мероприятий в решении экологических программ: функциональное зонирование городской среды, эффективность работы коммунальных служб, уровень загрязнения почвенной и воздушных сред, прогнозное планирование новых территорий городской застройки. Указаны признаки растений для реализации мониторингового исследования.

Ключевые слова: биоиндикация, мониторинг, городская среда, экологическая обстановка.

РЕЗЮМЕ

На підставі експерименту 2004–2013 рр. проведений аналіз можливості використання рослин у інформаційному та управлінському апараті функціонування міста (на прикладі м. Донецька). Виділено аспекти діяльності в урбаністичному середовищі, в яких рослини за своїми індикаційними показниками можуть оптимізувати систему аналітичних заходів у вирішенні екологічних програм: функціональне зонування міського середовища, ефективність роботи комунальних служб, рівень забруднення ґрунтового та повітряного середовища, прогнозне планування нових територій міської забудовлі. Наведено ознаки рослин для реалізації моніторингового дослідження.

Ключові слова: біоіндикація, моніторинг, міське середовище, екологічний стан.

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, Office 97-2010). 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 5.0–6.0; текст та змінна – курсивом, матриця і вектор – полужирним курсивом; розмір: 11 пт., 9 пт., 7 пт., 18 пт., 12 пт. (звичайний, крупний індекс, дрібний індекс, крупний символ, дрібний символ – відповідно); поля дзеркальні: верхнє – 28 мм, нижнє – 27 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: *ініціали та прізвище авторів*, жирний, курсив, по лівому краю (для тих, хто не є співробітником університету, наводиться повна назва організації, яку представляє автор); **назва** – жирний, посередині (прописними літерами без перенесення слів); **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); **список літератури**. Прізвища та ініціали авторів (*курсивом*), назва статті (малими літерами, перша – прописна), текст резюме і ключові слова українською, російською і англійською мовами розміщуються у кінці рукопису. Для авторів – не громадян України – надання україномовного перекладу резюме обов'язкове. Сторінки рукопису повинні бути послідовно пронумеровані. Всі значення фізичних величин виражаються в системі СІ. Для текстового матеріалу використовується теперішній час (за виключенням звернення до попередніх статей).

4. Рисунки і таблиці оформляються відповідно ДСТУ 3008-95 та розташовуються по тексту строго в межах друкованого поля книжкової орієнтації сторінок після першої згадки. Уся текстова інформація на рисунках повинна бути чіткою та розбірливою і не мати зайвих деталей (наприклад на графіках не допускаються «вторинні» відмітки на координатних осях та ін.). Необхідно слідкувати за тим, щоб після можливого зменшення до розміру 80 мм висота літер та цифр на рисунку залишалась не меншою 2 мм. Кожний рисунок має підпис (не поєднаний з малюнком), а таблиця – заголовок (вирівнювання по центру). Всі рисунки і таблиці повинні бути послідовно пронумеровані арабськими цифрами. Бажано додавати ілюстративний матеріал в графічному форматі JPG, TIFF, BMP та ін. (графіки – чорно-білі, 300 dpi; фотографії – у відтінках сірого, 300 dpi) у вигляді окремих файлів з назвами ris1, ris2, Формули мають наскрізну нумерацію з правого поля (необхідно посилання в тексті на пронумеровану формулу).

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, науковий ступень, вчене звання, 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. (062) 302-92-23, 302-92-93

E-mail: res.pro-rector@donnu.edu.ua