

K06  
T132  
Kp



# УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТАВРИЧЕСКОГО  
НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА  
им. В. И. Вернадского

**№ 13 (52)**

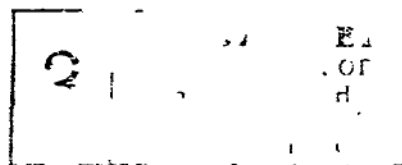
СИМФЕРОПОЛЬ  
2000

**УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ**  
**ТАВРИЧЕСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО**  
**УНИВЕРСИТЕТА им. В. И. ВЕРНАДСКОГО**

**№ 13 (52). Том 2:**

***Биология. Математика.***

***Физика. Химия.***



**Редакционная коллегия:**

Багров Н. В. – главный редактор  
Бержанский В. Н. – заместитель главного редактора  
Ена В. Г. – ответственный секретарь

**Редакционный совет:****Физические науки**

Бержанский В. Н. (редактор отдела)  
Воляр А. В.  
Мицай Ю. Н.  
Пономаренко В. И.  
Терез Э. И.

**Математические науки**

Донской В. И.  
Копачевский Н. Д. (редактор отдела)  
Кужель А. В.  
Персидский С. К.  
Чехов В. Н.

**Биологические науки**

Апостолов Л. Г. (редактор отдела)  
Коренюк И. И.  
Мананков М. К.  
Сидякин В. Г.  
Темурьянц Н. А.  
Юрахно М. В.

**Химические науки**

Дрюк В. Г.  
Коношенко С. В.  
Федоренко А. М.  
Чирва В. Я. (редактор отдела)  
Шульгин В. Ф.

**Экономические науки**

Ефремов А. В.  
Крамаренко В. И.  
Кудряшов А. П.  
Нагорская М. Н.  
Умковская Т. Я.  
Подсолонко В. А. (редактор отдела)

**Географические науки**

Боков В. А. (редактор отдела)  
Ломакин П. В.  
Олиферов А. Н.  
Пистун Н. Д.  
Позаченюк Е. А.  
Тарасенко В. С.  
Топчиев А. Г.

**Филологические науки**

Казарин В. П. (редактор отдела)  
Киречек П. М.  
Меметов А. М.  
Новикова М. А.  
Орехова Л. А.  
Петренко А. Д.  
Рудяков А. Н.

**Исторические науки**

Айбабин А. И.  
Буров Г. М.  
Дементьев Н. Е.  
Урсу Д. П.  
Филимонов С. Б. (редактор отдела)

**Философские науки**

Берестовская Д. С.  
Лазарев Ф. В. (редактор отдела)  
Мартынюк Ю. Н.  
Николко В. Н.  
Шоркин А. Д.

**Политические науки**

Артох П. И.  
Габриелян О. А. (редактор отдела)  
Кащенко С. Г.  
Хриенко П. А.  
Швецова А. В.

**Педагогические науки**

Апатова Н. В.  
Глузман А. В. (редактор отдела)  
Заслуженюк В. Н.  
Игнатенко Н. Я.  
Калин В. К.

**Физическое воспитание и спорт**

Буков Ю. А.  
Ефименко А. М.  
Лейкин М. Г. (редактор отдела)  
Муравов И. В.  
Похоленчук Ю. Т.

© Таврический национальный университет, 2000 г.

Подписано в печать 19.12.2000 Формат 60x84 1/8

Усл. печ. л. 17.2. Тираж 500. Заказ № 451.

Отпечатано в издательском центре ТНУ.

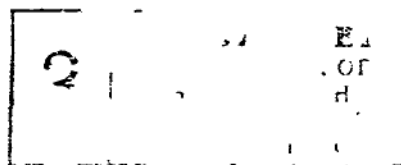
95007, г. Симферополь, ул. Ялтинская, 4

**УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ**  
**ТАВРИЧЕСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО**  
**УНИВЕРСИТЕТА им. В. И. ВЕРНАДСКОГО**

**№ 13 (52). Том 2:**

*Биология. Математика.*

*Физика. Химия.*



**Редакционная коллегия:**

Багров Н. В. – главный редактор  
Бержанский В. Н. – заместитель главного редактора  
Ена В. Г. – ответственный секретарь

**Редакционный совет:****Физические науки**

Бержанский В. Н. (редактор отдела)  
Воляр А. В.  
Мицай Ю. Н.  
Пономаренко В. И.  
Терез Э. И.

**Математические науки**

Донской В. И.  
Копачевский Н. Д. (редактор отдела)  
Кужель А. В.  
Персидский С. К.  
Чехов В. Н.

**Биологические науки**

Апостолов Л. Г. (редактор отдела)  
Коренюк И. И.  
Мананков М. К.  
Сидякин В. Г.  
Темурьянц Н. А.  
Юрахно М. В.

**Химические науки**

Дрюк В. Г.  
Коношенко С. В.  
Федоренко А. М.  
Чирва В. Я. (редактор отдела)  
Шульгин В. Ф.

**Экономические науки**

Ефремов А. В.  
Крамаренко В. И.  
Кудряшов А. П.  
Нагорская М. Н.  
Умковская Т. Я.  
Подсолонко В. А. (редактор отдела)

**Географические науки**

Боков В. А. (редактор отдела)  
Ломакин П. В.  
Олиферов А. Н.  
Пистун Н. Д.  
Позаченюк Е. А.  
Тарасенко В. С.  
Топчиев А. Г.

**Филологические науки**

Казарин В. П. (редактор отдела)  
Киречек П. М.  
Меметов А. М.  
Новикова М. А.  
Орехова Л. А.  
Петренко А. Д.  
Рудяков А. Н.

**Исторические науки**

Айбабин А. И.  
Буров Г. М.  
Дементьев Н. Е.  
Урсу Д. П.  
Филимонов С. Б. (редактор отдела)

**Философские науки**

Берестовская Д. С.  
Лазарев Ф. В. (редактор отдела)  
Мартынюк Ю. Н.  
Николко В. Н.  
Шоркин А. Д.

**Политические науки**

Артох П. И.  
Габриелян О. А. (редактор отдела)  
Кащенко С. Г.  
Хриенко П. А.  
Швецова А. В.

**Педагогические науки**

Апатова Н. В.  
Глузман А. В. (редактор отдела)  
Заслуженюк В. Н.  
Игнатенко Н. Я.  
Калин В. К.

**Физическое воспитание и спорт**

Буков Ю. А.  
Ефименко А. М.  
Лейкин М. Г. (редактор отдела)  
Муравов И. В.  
Похоленчук Ю. Т.

© Таврический национальный университет, 2000 г.

Подписано в печать 19.12.2000 Формат 60x84 1/8

Усл. печ. л. 17.2. Тираж 500. Заказ № 451.

Отпечатано в издательском центре ТНУ.

95007, г. Симферополь, ул. Ялтинская, 4

УДК 581.524.12

## КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ КОНКУРЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА УРОВНЕ СООБЩЕСТВА. II. ДВУХВИДОВЫЕ СООБЩЕСТВА ОДНОЛЕТНИКОВ

Котов С.Ф.<sup>1</sup>

*В сообществе ас. Salicornietum suaedosum дана оценка напряженности внутривидовых и межвидовых взаимодействий; осуществлен переход от оценки конкуренции на уровне популяции к оценке роли конкуренции на уровне всего сообщества. В результате конкуренции популяции галофитов теряют 27-35% от максимально возможной массы; потери массы на уровне сообщества составляют 674,8 г/м<sup>2</sup>.*

Ключевые слова: конкуренция, галофиты, однолетники

Биотические взаимодействия играют значительную роль в распределении сообществ галофитов, в определении их состава, структуры и динамики. Центральное место в системе биотических взаимодействий отводится конкуренции между растениями. Конкуренция - значимый фактор в определении как видового состава галофитных сообществ, так и зональной мозаики соляных маршей и соляных пустынь [1].

Интенсивность конкуренции зависит от условий абиотической среды [2]; вместе с тем степень преобразования экотопа определяется напряженностью ценологических взаимодействий. Галофитная растительность признается стабилизирующим фактором по отношению к прогрессирующему засолению орошаемых земель в аридных и семиаридных регионах [3], поэтому крайне важной представляется оценка конкурентных взаимодействий на уровне сообщества.

Ранее нами [4] дана оценка взаимодействий в моноценозах однолетних галофитов. В одновидовых сообществах оценка роли конкуренции сводится к оценке внутривидовых взаимодействий; большинство сообществ состоит из ценопопуляций разных видов и в них присутствует как внутривидовая, так и межвидовая конкуренция. В данном исследовании осуществлена попытка оценить роль конкуренции в сообществе ас. *Salicornietum suaedosum*, состоящем из ценопопуляций *Salicornia europaea* L. и *Suaeda prostrata* Pall.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на мокрых суглинистых солончаках, в Присивашье (5 км севернее пос. Заветное, Джанкойского района). Почва характеризуется хлоридно-сульфатным типом засоления (содержание анионов Cl<sup>-</sup> - 1,74%). Участок, площадью около 80 м<sup>2</sup>, узкой полосой тянется вдоль отлогого берега одного из от-

---

<sup>1</sup> Кафедра ботаники

рогов Сиваша. Водоем опресняется сбросами пресной воды и мелководья, а также затопляемая зона, заняты зарослями *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.

Изучалось бидоминантное сообщество, из *Salicornia europaea* и *Suaeda prostrata* (проективное покрытие по 30%) с крайне незначительной примесью *Halimione pedunculata* (L.) Aell. и *Tripolium vulgare* Nees (проективное покрытие < 1%). *Salicornia europaea* и *Suaeda prostrata* относятся к группе гипергаллофитов, растущих в условиях избыточного засоления почв [3] и часто встречаются вместе. Сообщества ассоциации *Salicornietum suaedosum* весьма обычны для приморских и континентальных солончаков Крыма [5].

На участке, через каждые 0,5 - 1,0 м, закладывали трансекты, по ходу которых, методом ближайшего соседа [6], отбирались пары растений с регистрацией их видовой принадлежности, измерением расстояния между ними и высоты надземной части. Растения аккуратно извлекались из почвы вместе с корневой системой, помещались в бумажные пакеты, в последующем высушивались в термостате при  $t = 90^{\circ} \text{C}$  в течение 48 час. до воздушно-сухого состояния и взвешивались.

Материал был собран в начале августа 1996 г., до цветения растений, в фазу накопления пластических веществ. Общий объем выборки составил свыше 150 одновидовых и разновидовых пар растений.

В процессе камеральной обработки материала рассчитывали среднюю высоту растений, среднее расстояние в паре, среднюю массу пары, коэффициент корреляции суммы масс ближайших соседей с расстоянием между ними.

Напряженность конкуренции оценивалась потерями в массе взаимодействующих растений по сравнению с массой не конкурирующих особей. Расстояние, на котором взаимодействие между растениями прекращается, определяли путем аппроксимации эмпирической зависимости массы растений-соседей от расстояния между ними полиномом  $2^{\text{ой}}$  степени. Точка экстремума кривой соответствует тому расстоянию, за пределами которого изменение массы растений уже не определяется их удаленностью друг от друга, ее проекция на ось ординат дает значение массы не зависящее от конкуренции [4]. После определения массы не конкурирующих за элементы питания особей, последовательно оценивали потери в массе одновидовых и разновидовых пар. Оценка конкуренции на уровне целого сообщества рассчитывалась суммированием потерь массы по всем одновидовым и разновидовым парам [7]:

$$K = \sum_{j=1}^s \sum_{i=1}^s C_{ij} \quad (1)$$

где  $C_{ij}$  - потери массы в результате конкуренции между видами  $j$  и  $i$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Материал был собран в фазу накопления пластических веществ растениями, поэтому показатели жизненности не достигают максимальных значений, присущих растениям данного сообщества [8]. Высота и масса особей (табл.1) ниже аналогичных показателей у растений этого же сообщества в фазу цветения и плодоношения примерно в 1,5-2 и в 3-4 раза соответственно. Кроме того на жизненность растений

негативное влияние оказала летняя засуха 1996 г. Растения солончаков отрицательно реагируют на недостаток влаги и повышенное содержание солей в почве во время засухи [9, 10].

Таблица 1.  
Количественная характеристика ценопопуляций сообщества *Salicornietum suaedosum*

| Популяционные характеристики                            | Взаимодействующие виды                          |   |  |
|---|---|---|--|
|   | <i>Salicornia europaea</i> - <i>S. europaea</i> | <i>Suaeda prostrata</i> - <i>S. prostrata</i> | <i>Salicornia europaea</i> - <i>Suaeda prostrata</i> |
| Объем выборки (n), пар растений                         | 38  | 80  | 38   |
| Средняя высота (H), $1 \cdot 10^{-3}$ м                 | $85,8 \pm 9,1$                                  | $94,8 \pm 3,5$                                | -  |
| Средняя масса (M), $1 \cdot 10^{-3}$ кг                 | $0,089 \pm 0,011$                               | $0,160 \pm 0,013$                             | -  |
| Среднее расстояние в паре (L), $1 \cdot 10^{-3}$ м      | $9,5 \pm 1,2$                                   | $17,3 \pm 1,5$                                | $13,8 \pm 1,4$                                       |
| Средняя масса пары ( $\Sigma M$ ), $1 \cdot 10^{-3}$ кг | $0,179 \pm 0,026$                               | $0,320 \pm 0,030$                             | $0,273 \pm 0,044$                                    |
| Доля участия вида в травостое                           | 0,46  | 0,54  | -  |
| Плотность (D), особей/м <sup>2</sup>                    | 1966,6  |   |  |

Взаимодействия между растениями в сообществе опосредованы и осуществляются путем трансформации среды. Пространственно взаимодействия могут быть смоделированы несколькими способами. Наиболее распространенный из них, приведенный в работе Wyszomirski (цит. по [11]), концептуально прост и интуитивно апеллирует через пространственные модели “зон влияния”. Понятие “зона влияния” аналогично понятию “фитогенное поле”, которое еще раньше было сформулировано А.А.Урановым [12]. В таких моделях растение растет, потребляя ресурсы из зоны влияния, определяемой размером растения. Растения конкурируют, когда их зоны влияния перекрываются. В силу неподвижности растительных организмов и их низкой пищевой специализации, величина области перекрытия, а тем самым и интенсивность конкуренции, зависит от расстояния между особями. Из табл. 2 видно, что существует положительная корреляция между суммой масс ближайших соседей и удаленностью их друг от друга. Чем меньше расстояние между соседями, тем сильнее они угнетают друг друга, что сказывается на их жизненности.



Таблица 2.

Оценка конкурентных взаимодействий в сообществе Suaedetum salicorniosum

| Показатели<br>напряженности<br>конкуренции                                  | Взаимодействующие виды   |  |  |
|---|--|--|--|
|   | <i>Salicornia europaea</i><br>- <i>S. europaea</i>                     | <i>Suaeda prostrata</i> -<br><i>S. prostrata</i>                       | <i>Salicornia europaea</i><br>- <i>Suaeda prostrata</i>                |
| Коэффициент<br>корреляции L с<br>ΣM, (r ± m <sub>r</sub> )                  | 0,604 ± 0,133  | 0,682 ± 0,081  | 0,327 ± 0,158  |
| Квадрат корреля-<br>ционного отноше-<br>ния ΣM к L                          | 0,719 ± 0,071  | 0,920 ± 0,045  | 0,950 ± 0,047  |
| Уравнение регрес-<br>сии ΣM по L  | $4,7 \cdot 10^{-2} + 8,7 \cdot 10^{-3} L -$<br>$4,2 \cdot 10^{-5} L^2$ | $4,3 \cdot 10^{-2} + 1,8 \cdot 10^{-2} L -$<br>$6,8 \cdot 10^{-5} L^2$ | $8,9 \cdot 10^{-2} + 1,2 \cdot 10^{-2} L -$<br>$1,2 \cdot 10^{-4} L^2$ |
| Радиус фитогенно-<br>го поля, $1 \cdot 10^{-3}$ м                           | 51,5   | 64,4   | 24,3   |
| Потери массы:<br>-абсолютные, $1 \cdot 10^{-3}$<br>кг                       | 13,9   | 67,9   | 4,6  |
| -относительные  | 0,356  | 0,275  | 0,310  |
| на 1 раст., $1 \cdot 10^{-3}$ кг  | 0,183  | 0,424  | 0,061  |
| Потери массы на<br>уровне сообщества<br>- по выборке                        | 86,4   |  |  |
| - в среднем на еди-<br>ницу площади,<br>$1 \cdot 10^{-3}$ кг/м <sup>2</sup> | 674,8  |  |  |

Из показателей связи наиболее предпочтителен квадрат корреляционного отношения, он лучше оценивает криволинейные зависимости. Квадраты корреляционного отношения суммы масс ближайших соседей к расстоянию между ними в одновидовых и разновидовых парах достоверны ( $P < 0,05$ ) и значительно выше соответствующих коэффициентов корреляции (табл. 2). Это свидетельствует о наличии конкурентных взаимодействий в сообществе.

Коэффициент корреляции и квадрат корреляционного отношения зависят от полноты представленности классов градиента удаленности, т.е. в выборке должны быть представлены растения с перекрытием зон взаимодействия и растения отстоящие друг от друга на расстоянии достаточном для прекращения взаимодействий. Последнее в сомкнутом растительном сообществе наблюдается далеко не всегда.

Нами [4] была использована методика регрессионного анализа, позволяющая определять предел распространения взаимодействий и рассчитывать массу расте-

ний при отсутствии взаимодействий. Последовательное сравнение реальных масс растений с теоретически рассчитанной позволяет вычислить потери массы в результате конкуренции.

В исследованном сообществе наблюдается межвидовая и внутривидовая конкуренция - удвоенный радиус фитогенного поля во всех случаях превышает среднее расстояние между ближайшими соседями (табл. 1, 2). Расчет индексов конкуренции по одновидовым и разновидовым парам указывает на потерю растениями в результате конкурентных взаимодействий 28-35% массы. Довлеющее влияние абиотических факторов среды (последствия влияния засухи) снижает интенсивность взаимодействий между растениями. Относительно низкие потери массы обусловлены также и тем, что напряженность взаимодействий в сообществах однолетних галофитов нарастает в течение вегетационного сезона и достигает пика в период цветения и плодоношения, который следует за периодом накопления пластических веществ [13]. В более благоприятные годы, к концу вегетации, относительные потери массы в результате конкуренции в ценопопуляциях этого сообщества в 2 раза выше [8].

Используя формулу 1, мы просуммировали потери массы в одновидовых и разновидовых парах и получили суммарную оценку конкурентно обусловленных потерь массы по всей выборке. Чтобы получить стандартизированную оценку конкуренции на уровне всего сообщества мы рассчитали средние потери массы на одну особь, среднюю плотность растений и потери биомассы в расчете на 1 м<sup>2</sup> площади сообщества (табл.2). При этом потери массы в разновидовых парах были поровну распределены между растениями *Salicornia europaea* и *Suaeda prostrata*. Это представляется возможным в силу отсутствия видоспецифичности взаимодействий между растениями одних и тех же жизненных форм [14]. Оба растения имеют размеры одного и того же порядка и при допущении симметрично-размерной конкуренции [15] потери их массы могут быть примерно одинаковыми. Для получения более точной оценки следует основываться на учете массы только одного самого близкого к точке соседа.

Осуществленный подход позволяет оценить роль конкуренции в сообществах однолетников и рассчитать потери массы по всей площади сообщества.

### Список литературы

1. Ungar I.A. Are biotic factors significant in influencing the distribution of halophytes in saline habitats? // Bot. Rev. - 1998. - V.64. - '2. - P. 176 - 199.
2. Котов С.Ф. Конкурентные взаимодействия и аллометрия растений в ценопопуляциях *Salicornia europaea* L. (Chenopodiaceae Vent.) // Укр. бот. журн. - 1999. - Т. 56. - № 4. - С. 369 - 373.
3. Шамсутдинов Н.З., Шамсутдинов З.Ш. Мировые растительные ресурсы галофитов и проблемы их многоцелевого использования в сельском хозяйстве // Сельскохозяйственная биология. - 1998. - №1. - С.3 - 17.
4. Котов С.Ф. Количественный подход к оценке конкурентных взаимодействий на уровне сообщества. I. Моноценозы однолетников // Экологія та ноосферологія. - 1996. - Т.2. - №3 - 4. - С.134 - 139.
5. Білик Г. І. Рослинність засолених ґрунтів України, її розвиток, використання та поліпшення. - Київ: Вид - во АН УРСР, 1963. - 299 с.
6. Cottam G., Curtis J.T. The use of distance measures in phytosociological sampling // Ecology. - 1956. - V.37. - №3 - P. 451 - 460.

7. Василевич В.И. Взаимоотношения ценопопуляций растений в фитоценозах и их количественная оценка // Популяционные проблемы в биогеоценологии.- М.: Наука. 1988. - С. 59 - 82.
8. Котов С.Ф. Функциональная структура некоторых сообществ класса Thero-Salicornietea R. Tx. 1954 ap R. Tx. et Oberd. 1958 // Укр. фітоцен. зб. – 1998. - Сер. С. - Вип. 1(10). - С. 76 – 84.
9. Ungar I.A. Population characteristics, growth, and survival of the halophyte *Salicornia europaea* // Ecology. - 1987. - V.68. - №3. - P.569 - 575.
10. Ungar I.A., Benner D.K., McGraw D.C. The distribution and growth of *Salicornia europaea* an inland salt pan. // Ecology. - 1979. - V.60. - №2. - P.329 - 336.
11. Schwinning S., Weiner J. Mechanisms determining the degree of size asymmetry in competition among plants // Oecologia - 1998.- №113. - P.447 - 455.
12. Уранов А.А. Фитогенное поле // Проблемы современной ботаники.- Т. 1. - М.: Наука, 1965. - С. 251 -254.
13. Котов С.Ф. Количественный анализ взаимодействий в ценопопуляциях некоторых галофитных растений // Укр. ботан. журн. - 1997.- Т.54. - 1. - С. 57 - 62.
14. Василевич В.И. Очерки теоретической фитоценологии.- Л.: Наука, 1983. - 232 с.
15. Weiner J., Wright D.B., Castro S. Symmetry of below-ground competition between *Kochia scoparia* individuals // Oikos. - 1997. - V.79. - №1. - P.85 - 91.

#### Анотація

**С.Ф.Котов. Кількісний підхід до оцінки конкурентних взаємодій на рівні угруповань. II. Двохвидові угруповання однорічників // Ученые записки ТНУ, 2000, 99, № 1**

В угрупованні ас. *Salicornietum suaedosum* була наведена оцінка напруженності внутрішньовидових та міжвидових взаємодій; здійснен перехід від оцінки конкуренції на рівні популяції до оцінки ролі конкуренції на рівні всього угруповання. В результаті конкуренції популяції галофітів втрачають 27-35% від максимально можливої маси; втрати маси на рівні угруповання - 674,8 г/м<sup>2</sup>.

Ключові слова: конкуренція, галофіт, однорічники

#### Summary

**Kotov S.F. The quantitative approach to the estimation of the competitive interactions at the community level. II. Two-species community of annual plants // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No. 1**

The estimate of intraspecific and interspecific interactions was calculated in the community of *Salicornietum suaedosum* association. The transformation of the estimate of the competition at the population's level to the estimate of the competitive interactions at the community level have been carried out. As a result of competition the losses of plant's mass at the population's level were reached 27-35 percent from maximal mass. The losses of mass at the community level were reached 674,8 g/m<sup>2</sup>.

Keywords: competition, halophytes, annual plants

УДК 616.1/9-02:614.7

**ФИЗИЧЕСКАЯ НАГРУЗКА КАК ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПРОБА  
ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ КОМПЕНСИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ  
СЕРДЕЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ У ДЕТЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ  
СОДЕРЖАНИЕМ РТУТИ В ВОЛОСАХ**

*Евстафьева И.А.<sup>1</sup>*

*Проведено обследование 25 учеников (мальчиков) десятого класса, проживающих и обучающихся в школе вблизи городской свалки, в почве которой обнаружено повышенное содержание ртути. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при повышенном содержании ртути в организме развиваются компенсированные изменения в деятельности сердца, которые могут быть обнаружены при предъявлении функциональных проб.*

Ключевые слова: сердечно-сосудистая система, дети, тяжелые металлы, ртуть.

Известно, что среди так называемых “болезней цивилизации” заболевания сердечно-сосудистой системы занимают ведущее место. За последние десятилетия они являются причиной почти половины всех смертельных исходов заболеваний. И хотя такая картина в значительной степени объясняется сдвигами в демографических процессах, значительную роль в этом играют изменившиеся условия среды [4, с.106-107]. Они вызывают антропоэкологическое напряжение организма, определяемое как промежуточное состояние между здоровьем и болезнью [2]. Можно полагать, что определенный вклад в рост сердечно-сосудистых заболеваний вносят и тяжелые металлы, антропогенный круговорот которых за последние десятилетия увеличился и стал сравним по объему с естественным круговоротом веществ в природе.

Наибольшую опасность в токсикологическом смысле представляют Cd, Hg, Pb, As, Cr [6, с. 993-997]. Особое внимание в аспекте загрязнения окружающей среды, в том числе продуктов сельского хозяйства, уделяют ртути. Ежегодно от 15000 до 30000 т ртути в виде паров и аэрозолей выделяется в атмосферу. Ее фоновое содержание в атмосфере составляет 0,001-0,8 мкг/м<sup>3</sup>, а в промышленных городах – на три порядка выше.

Выведение ртути из организма детей происходит медленнее, чем у взрослых. Они в большей степени подвержены негативному влиянию этого поллютанта и являются наиболее уязвимой группой риска.

В связи с этим, целью настоящей работы явилось изучение особенностей деятельности сердечно-сосудистой системы у детей с различным содержанием ртути в организме.

---

<sup>1</sup> Кафедра теории и методики физического воспитания

## **МЕТОДИКА**

Проведено обследование 25 учеников (мальчиков) десятого класса, проживающих и обучающихся в школе вблизи городской свалки, в почве которой обнаружено повышенное содержание ртути.

Количество ртути в организме определяли по ее наличию в волосах на атомно-абсорбционном фотометре «РАФ-1». Общая среднеквадратичная погрешность анализа не более 30 %.

Изучали следующие показатели сердечной деятельности: частоту сердечных сокращений (ЧСС), величину ударного и минутного кровотока (УО, МО), ударный индекс (УИ), сердечный индекс (СИ), работу сердца (РБС), длительность сердечного цикла (ДСЦ), длительность фазы изгнания (ФИ), временной показатель, (ВП), относительный временной показатель (ОВП), при физической нагрузке (W150) и после вестибулярной пробы.

Регистрацию проводили методом тетраполярной грудной компьютерной реографии посредством анализатора РА5- 01. Электроды накладывали следующим образом: токовые I и I\* - на голову и поясничную область; электроды напряжения (U и U\*) - на шею и грудь на уровне мечевидного отростка. Качество наложения датчиков проверяли по индикации сигналов.

Для выявления компенсированных изменений в деятельности сердца использовали функциональные нагрузки в виде физической и вестибулярной проб.

В качестве физической пробы использовали стандартную нагрузку “W 150” на велоэргометре. Испытуемому предлагалось последовательно выполнить на велоэргометре нагрузку умеренной интенсивности (75 Вт) с частотой вращения педалей 60 об/мин. Через каждые 3 минуты нагрузку увеличивали на 25 Вт и доводили до 150 Вт.

Вестибулярная проба проводилась на кресле Барани и состояла из десяти оборотов с закрытыми глазами.

Статистическую обработку данных проводили с помощью стандартного пакета программ “Statistica” посредством непараметрического корреляционного метода Спирмена [1].

Содержание ртути в волосах обследованных детей колебалось от 60,00 до 300 мкг/г и в среднем составило 133,67. Следует отметить, что безопасным уровнем ртути в крови считают 100 мкг/л, а в волосах 30-40 мкг/г [5, с. 339-346].

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Анализ данных регистрации показателей сердечной деятельности позволил констатировать следующее. В состоянии физиологического покоя не обнаружено статистически достоверной связи показателей сердечной деятельности с содержанием ртути в волосах детей. При этом значения исследуемых показателей в целом соответствовали нормативным значениям для этой возрастной категории.

Известно, что неблагоприятное действие внешних факторов на первых этапах может вызвать компенсированное напряжение адаптации, которое не выявляется в статичном состоянии, но может обнаружить себя при функциональной нагрузке. Подтверждением этому явилось изменение изучаемых параметров в результате предъявления функциональных проб (табл.1). Так, при выполнении физической нагрузки обнаружена зависимость ЧСС от содержания ртути ( $r=0,64$ ,  $p<0,07$ ), которая была еще более значимой, если сопоставлению подвергались не абсолютные значения ЧСС, а их прирост (табл.2) при выполнении нагрузки ( $r=0,67$ ,  $p<0,05$ ). В этом случае обнаружена значимость содержания ртути и для такого показателя как СИ ( $r=0,67$ ,  $p<0,05$ ).

Предъявление вестибулярной пробы выявило значимость содержания ртути лишь для двух показателей - ДСЦ и РБС, и только в том случае, если оценивалась реакция на нагрузку по изменению показателей, а не их абсолютные значения. Отмечено, что поступление ртути в организм может приводить к повышению симпатического тонуса [3]. В свете этих данных становится понятной связь с содержанием ртути реактивности изменений сердечной деятельности при предъявлении функциональных проб. Так, корреляционная связь изменений сердечной деятельности с уровнем ртути при физической нагрузке может свидетельствовать о скрытом увеличении симпатического тонуса у лиц с более высоким содержанием ртути в организме.

Помимо опосредованного через вегетативную нервную систему влияния на деятельность сердца возможно прямое действие ртути на физиологические свойства миокарда. В частности, изменения РБС при вестибулярной пробе обнаружили отрицательную корреляционную связь с уровнем ртути в волосах. Следовательно, чем выше было содержание ртути, тем меньшую работу было способно производить сердце при нагрузке.

Известно, что соединения ртути являются сильными ядами, что объясняется их способностью связывать сульфгидрильные группы белков, в том числе ферментов, и, таким образом, подавлять активность тканей [3]. Миокард является тканью с высокой метаболической активностью. Происходящие в нем процессы энергетически зависимы и подавление активности ферментов может приводить к снижению сократительной способности миокарда, что, по-видимому, и могло иметь место в данном случае.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при повышенном содержании ртути в организме развиваются компенсированные изменения в деятельности сердца, которые могут быть обнаружены при предъявлении функциональных проб. Наиболее демонстративно эти изменения выявляются при использовании физической нагрузки.

### Список литературы

1. Боровиков В.П., Боровиков И.П. STATISTICA®- статистический анализ и обработка данных в среде Windows®. Издание 2-е, стереотипное-М.: Информационно- издательский дом "Филинь", 1998- 608 с.
2. Казначеев В.И. Современные аспекты адаптации.- Новосибирск: наука.- 1980- 190 с.

3. Руководство по судебно-медицинской экспертизе отравлений (под ред. Р.В.Бережного). -М.: Медицина.- 1980. – 90 с.
4. Шандала М.Г., Звизняцковский Л.И., Омилынец Н.И. Здоровье населения и система управления качеством окружающей среды.// Охрана окружающей среды и здоровье: Тез. Докл. Обл. научно-практ. Конф.-Полтава.- 1986- с. 106- 107.
5. Adverse effects of foods. Ed. E. F. P. Jellife. New York, 1982, 601 p. Gangoli S.D. Toxicological aspects of food safety. Food Chemistry, 1983, 11, 339-346.
6. Cibulka J., Mader P. Současné problémy s kontaminací našeho životního prostředí tzv. Těžkými kovy// Cas. Lek. Cesk.. - 1990/- 129, № 32.- С. 993-997.

#### Анотація

Виконане обстеження 25 учнів (хлопчиків) десятого класу, які проживають та навчаються у школі, поблизу міської свалки, у почвах якої було виявлено підвищений зміст ртуті. Результати досліджень говорять про те, що при підвищеному рівні ртуті розвиваються скомпенсовані змінення у діяльності серця, які проявляються при пред'явленні функціональних проб у вигляді фізичних навантажень.

#### Summary

The investigation of 25 schoolboys, who lives at the dust-heap with a high load of mercury in the soil, was carried out. More high load of mercury in hair leads to compensation of the heart function, which can be revealed after physical exertion.

Таблица 1.

Физиологические показатели сердечной деятельности у детей с различным содержанием ртути в волосах в состоянии физиологического покоя и при функциональных пробах

| Стат. Параметры | R(коэфф.корреляции) |               |               | P (уровень значимости) |               |               |
|-----------------|---------------------|---------------|---------------|------------------------|---------------|---------------|
|                 | в покое             | физ. Нагрузка | вестиб. проба | в покое                | физ. нагрузка | вестиб. проба |
| ЧСС             | -0.13               | 0.64          | 0.82          | 0.65                   | 0.07          | 0.78          |
| УО              | -0.29               | -0.53         | -0.09         | 0.30                   | 0.14          | 0.77          |
| МО              | -0.37               | 0.33          | -0.05         | 0.20                   | 0.38          | 0.86          |
| РБС             | -0.22               | 0.60          | -0.55         | 0.94                   | 0.12          | 0.08          |
| УИ              | -0.15               | -0.48         | -0.12         | 0.62                   | 0.19          | 0.69          |
| ДСЦ             | 0.19                | -0.67         | 0.16          | 0.53                   | 0.07          | 0.94          |
| ОВП             | -0.92               | 0.67          | 0.05          | 0.75                   | 0.07          | 0.87          |
| ВП              | 0.11                | -0.51         | -0.16         | 0.73                   | 0.19          | 0.63          |
| ФИ              | -0.18               | -0.30         | 0.34          | 0.54                   | 0.32          | 0.11          |
| СИ              | -0.46               | 0.32          | -0.04         | 0.10                   | 0.40          | 0.89          |

Таблица 2.  
Градиент изменений функциональных показателей деятельности сердца при предъявлении функциональных проб в связи с содержанием ртути в волосах

| Стат. Параметры<br>Показатели | R(коэфф.корреляции) |                | P (уровень значимости) |                |
|-------------------------------|---------------------|----------------|------------------------|----------------|
|                               | Физ.<br>нагрузка    | Вест.<br>Проба | Физ.<br>Нагрузка       | Вест.<br>Проба |
| ЧСС                           | 0.67                | 0.44           | 0.05                   | 0.13           |
| УО                            | 0.18                | -0.01          | 0.64                   | 0.98           |
| МО                            | 0.53                | 0.07           | 0.14                   | 0.82           |
| РБС                           | 0.57                | -0.42          | 0.14                   | 0.05           |
| УИ                            | 0.18                | 0.04           | 0.64                   | 0.90           |
| ДСЦ                           | -0.52               | -0.53          | 0.18                   | 0.05           |
| ОВП                           | 0.26                | 0.37           | 0.53                   | 0.22           |
| ВП                            | -0.18               | 0.13           | 0.67                   | 0.68           |
| ФИ                            | 0.06                | 0.21           | 0.89                   | 0.49           |
| СИ                            | 0.67                | 0.69           | 0.05                   | 0.82           |



УДК 577.4 : 591.557

**ВОЗРАСТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭКСКРЕЦИИ ВЕЩЕСТВ ВТОРИЧНОГО  
МЕТАБОЛИЗМА ЛИСТЬЕВ ДУБА ПУШИСТОГО ГУСЕНИЦАМИ ЗЕЛеноЙ  
ДУБОВОЙ ЛИСТОВЕРТКИ**

**Бойко Г.Е., Иващенко А. В.<sup>1</sup>**

*В статье анализируются особенности экскреции веществ вторичного метаболизма листьев дуба пушистого гусеницами зеленой дубовой листовертки. Интенсивность модификации и утилизации их максимальна на пятом гусеничном возрасте.*

Ключевые слова: вещества вторичного метаболизма, дуб пушистый, зеленая дубовая листовертка

В настоящее время практически все исследователи сходятся во мнении, что определяющую роль во взаимоотношениях между насекомыми-фитофагами и их кормовыми растениями играют вещества вторичного происхождения. Имеется достаточно большое количество серьезных работ, посвященных исследованию роли основных классов вторичных соединений в процессе коэволюции растений и фито-трофных насекомых [1-6].

Для любого биологического вида, рода или семейства растений характерен специфичный набор вторичных метаболитов, который отражает хемозволюцию этих таксонов [7]. Вторичные метаболиты - обязательная составляющая любой растительной клетки. Они выполняют важную роль информационных посредников в химической коммуникации организмов [8-9], определяют биохимическую дифференциацию экологических ниш фитофагов [10], структурно-функциональную организацию индивидуальных, групповых и видовых консорций. Их главная биоцено-тическая функция - химическая защита от фитофагов. Однако защита от поедания фитофагами никогда не бывает абсолютной. Параллельно эволюционному становлению химического состава растительных вторичных метаболитов происходило коэволюционное становление ферментных метаболических систем специализированных фитофагов [11].

Одним из удобных способов экологического мониторинга за функционированием ферментных систем специализированных фитофагов может

служить двумерное хроматографирование специфических субстратов и продуктов их модификации на входе и выходе пищевых цепей консорций и биоценозов. В данном случае на входе имеется двумерный хроматографический спектр вторичных метаболитов кормовой листвы. На выходе - двумерный хроматографический спектр вторичных метаболитов, обнаруживаемый в экскрементах фитофага. Последовательная серия двумерных хроматограмм анализируе-

---

<sup>1</sup> Кафедра экологии и рационального природопользования

мых образцов листвы и экскрементов, начиная с третьего гусеничного возраста и до их окукливания, позволяет наглядно отслеживать возрастные метаболические особенности фитофага. Высокая разрешающая способность метода двумерного хроматографирования на полиамиде позволяет в экологическом исследовании с достаточной достоверностью избегать вероятности появления артефактов при применении сложных химических методов.

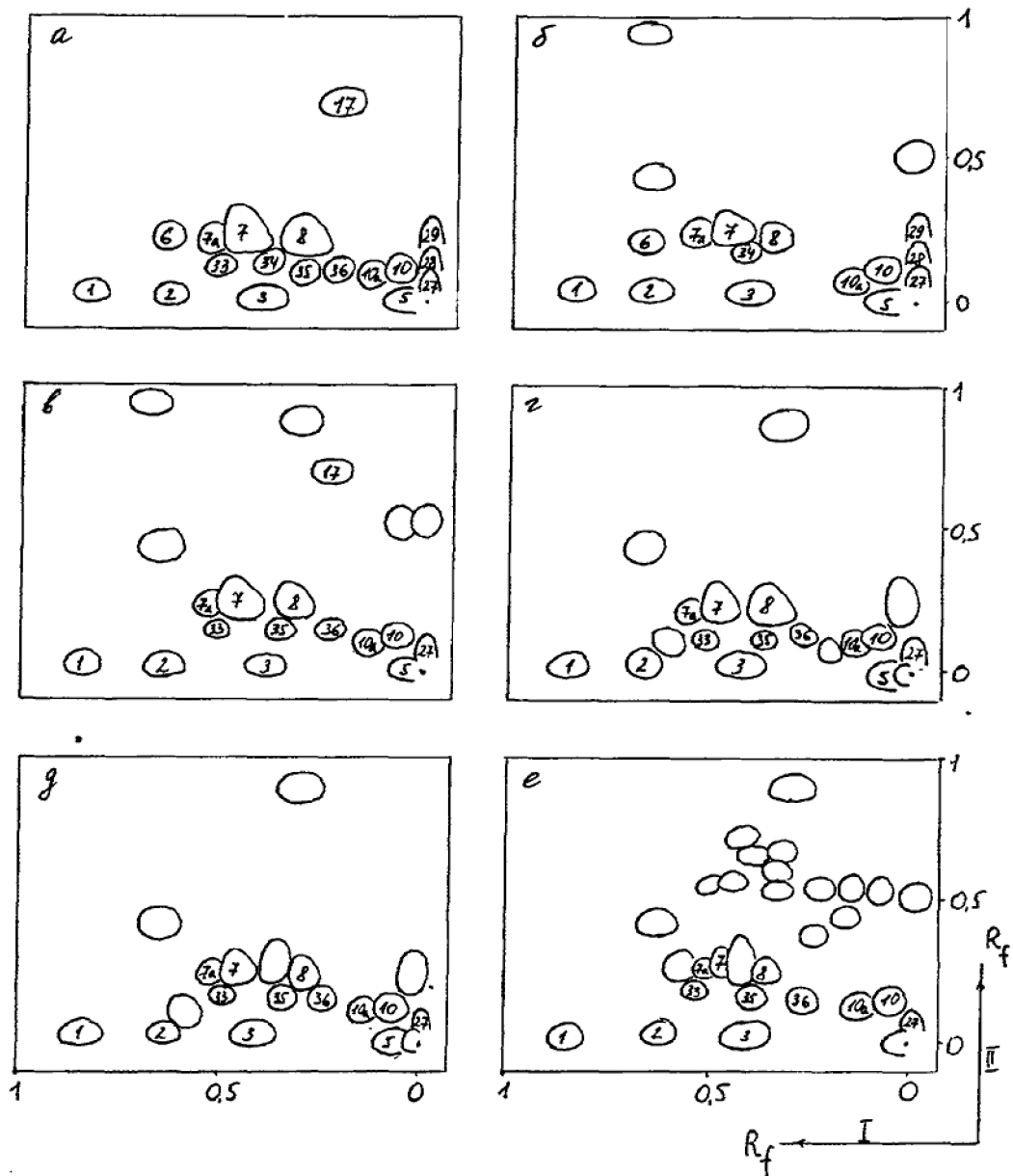
В листьях различных видов дуба содержится большой набор веществ вторичного метаболизма, среди которых доминируют фенольные соединения [12-13]. Ранее мы сообщали [14], что в кишечнике гусениц зеленой дубовой листовертки эти вещества подвергаются детоксикации путем возможного присоединения к активным ОН-группам аминокислот или сахаров. На выходе из прямой кишки гусениц большинство из модифицированных таким образом веществ восстанавливается до первичного состояния. Участие в этом процессе неспецифических эстераз листовертки доказано *in vitro*.

В данном сообщении обращается внимание на возрастные различия в экскреции гусеницами зеленой дубовой листовертки поглощенного с кормом комплекса вторичных соединений растения. Анализ состава вторичных метаболитов в листьях дуба пушистого и экскрементах гусениц листовертки проводили по методикам и на материале, описанных в предыдущей нашей публикации [14]. В частности, гусениц зеленой дубовой листовертки выкармливали листьями дуба пушистого, собранными с одного дерева и хранившимися в холодильнике при 4<sup>0</sup>С в полиэтиленовых пакетах. Вторичные метаболиты из листьев и экскрементов экстрагировали 80%-ным этанолом. Хроматографирование проводили в тонком слое полиамидного сорбента по методике И.К.Лапа [15].

В качестве системы растворителей в первом направлении использовали хлороформ - ацетон - этанол (4:3:3), во втором направлении - 30%-ную уксусную кислоту. Фенольные соединения листьев определяли как описано ранее [16].

Исходный состав вторичных метаболитов в листьях кормового растения показан на рис. 1а. Комплекс хроматографически разделенных веществ включает 18 соединений, визуально наблюдаемых в УФ-свете. По качественным реакциям и характерным спектрам поглощения вещество 1 определено агликоном флавонов, вещества 2,6,17 отнесены к фенилпропаноидам, а 27,28,29 - к полимерным фенольным соединениям. Наиболее обширна группа веществ, представленная флавонолами - 3,7а, 7,8,10а,10,33,34,35,36. Большинство из них гликозиды, в том числе гликозиды кемпферола и кверцетина.

Гусеницы зеленой дубовой листовертки питаются исключительно дубовыми листьями и их относят к монофагам. По численности это массовый вид. Гусеницы отрождаются ранней весной, синхронно с распускающимися почками кормовых деревьев. Перед окукливанием гусеницы могут достигать веса 30 - 60 мг и при высокой численности способны существенно объедать листву, иногда до полной дефолиации. Первый и второй гусеничные возраста обычно проходят внутри распускающихся почек, а на третьем возрасте гусеницы переходят на растущие листья.



**Рис.1.** Идиограммы хроматограмм вторичных метаболитов из кормовых листьев дуба пушистого (а) и из экскрементов зеленой дубовой листовёртки на третьем (б), четвертом (в), в начале пятого (г), в середине пятого (д), в конце пятого (е) гусеничных возрастах. Разделение пятен веществ по направлениям: I - в системе растворителей хлороформ-ацетон-этанол (в соотношении 4:3:3), II - в 30%-ной уксусной кислоте

Поэтому динамика выведения вторичных веществ в экскрементах приводится, начиная с третьего гусеничного возраста (рис.1б). Среди выводимых с экскрементами веществ на двумерной хроматограмме легко узнаваемы вторичные метаболиты, характерные для кормовой листвы. Все они обозначены соответствующими номерами. В качестве особенностей третьего гусеничного возраста можно отметить выведение практически в неизменном виде агликоновых веществ 1,2,3,5. Не отмечены изменения и в составе полимерных фенолов 27,28,29. В экскрементах, как и в листве, моногликозиды флавонолов 7а,7,8,10а,10 также в значительной концентрации. Однако минорные по своей концентрации в листве флавоноловые гликозиды 33,35,36 визуальнo уже не обнаруживаются в хроматографическом спектре анализируемых веществ из экскрементов фитофага. На хроматограмме обнаружены три новых метаболита, которые отсутствуют в кормовой листве. На рисунке они не отмечены номерами.

Глубина метаболических преобразований метаболитов листвы постепенно увеличивается с гусеничным возрастом. На четвертом и в начале пятого возрастов отмечаются новые качественные изменения (рис.1в,г). Визуально незначительно уменьшается концентрация мажорных гликозидированных флавонолов 7а,7,8, вновь участвуют в хроматографическом спектре минорные флавоноловые гликозиды 33,35,36, число новых метаболитов достигает пяти. Среди необозначенных номерами пятен метаболитов от одного гусеничного возраста к другому легко заметить некоторую преемственность.

К середине пятого возраста (рис.1д) биохимические преобразования анализируемых веществ листвы еще более возрастает. Об этом свидетельствует заметное визуальнo значительное снижение концентрации мажорных веществ 7а,7,8,10а,10, появление между пятном 7 и 8 нового метаболита в сверхмажорной концентрации. Четкое хроматографическое разделение веществ, преемственность качественного состава новых метаболитов, особенно соотносительно с началом пятого возраста, позволяет с уверенностью говорить о значительном преобразовании активности ферментных метаболических систем фитофага в онтогенезе. В конце пятого гусеничного возраста (рис.1е) это проявляется хроматографическим обнаружением целого ряда новых минорных компонентов, еще раз демонстрируя отличную разрешающую способность метода.

Таким образом, проведенные эксперименты являются частью эколого-биохимического мониторинга за функционированием ферментных метаболических систем зеленой дубовой листовертки на стадиях онтогенеза, отражая экскрецию вторичных веществ листьев дуба пушистого и ее особенности.

#### Список литературы

1. Schoonhoven L.M. Chemosensory bases of host plant selection // Ann. Rev. Entomol.,1968.- Vol. 13.- P.115-136.
2. Schoonhoven L.M. Secondary plant substances and insects // Rec. Adv. Phytochem.,1972.- N5.- P.197-224.
3. Fraenkel G. Evaluation of our thoughts on secondary plant substances // Ent. expl. et appl.,1969.- Vol.12.- P.474-486.

4. Dethier V.G. Chemical interactions between plants and insects // Sondheimer E. and Simeone J.B. (eds.), Chemical Ecology.- New York: Academic Press, 1972.- P.83-102.
5. Meeuse A.D.J. Co-evolution of plant hosts and their parasites as a taxonomic tool // Taxonomy and Ecology. - L.: Acad. Press, 1973.-P.289-316.
6. Feeny P.P. Biochemical coevolution between plants and their insect herbivores // Coevolution of animals and plants.- London, 1975.-P.3-19.
7. Hegnauer R. Chemotaxonomie der Pflanzen.- Basel, Stuttgart, 1964.-Bd.3.- 743s.
8. Баранчиков Ю.Н. Механизмы и уровни химической коммуникации организмов. - Красноярск: Препринт ИЛИД СО АН СССР, 1981.-28с.
9. Баранчиков Ю.Н. Трофическая специализация чешуекрылых. -Красноярск: ИЛИД СО АН СССР, 1987.-171с.
10. Шилов И.А. Экология.- М.: Высш. шк., 1997.- 512с.
11. Харборн Дж. Введение в экологическую биохимию. -М.:Мир, 1985.- 312с.
12. Енукидзе Дж.Н. Фармакогностическое изучение дубов флоры Грузии// Автореф. дис. ... канд. фармац. наук.- Тбилиси, 1974.- 24с.
13. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Magnoliaceae - Limnaceae.- Л.:Наука, 1985.- 460с.
14. Ивашов А.В., Бойко Г.Е., Симчук А.П. Модификация и утилизация фенольных соединений листьев дуба пушистого гусеницами зеленой дубовой листовёртки и непарного шелкопряда // Журнал общей биологии. 1992.-Т.53, №3.- С.384-393.
15. Лапа И.К. Методика изучения фенольных соединений тонкослойной хроматографией на полиамиде //Исследование обмена веществ древесных растений. -Новосибирск:Наука, 1985.-С.109-116.
16. Бойко Г.Е., Ивашов А.В. Некоторые особенности состава вторичных метаболитов в листьях *Quercus pubescens* Willd., *Q. petraea* Liebl. и *Q. robur* L. // Экосистемы Крыма, их оптимизация и охрана: Тем. сб. науч. работ. - К. УМК ВО, 1997.- С.55-61.

#### Анотація

**Бойко Г.Є., Івашов А. В. Вікові особливості екскреції речовин вторинного метаболізму листя дуба пухнатого гусеницями зеленої дубової листовійки // Вчені записки ТНУ, 2000, 99, No. 1,**

*В статті аналізуються особливості екскреції речовин вторинного метаболізму листя дуба пухнатого гусеницями зеленої дубової листовійки. Інтенсивність модифікації та утилізації їх максимальна на п'ятому гусеничному віці.*

Ключові слова: речовини вторинного метаболізму, дуб пухнатий, зелена дубова листовійка

#### Summary

**Boyko, G.E., Ivashov, A.V. Age Peculiarities of Excretion Secondary Metabolism Compounds by caterpillars of Oak Leafroller Moth // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No. 1,**

*The peculiarities of excretion of secondary metabolism compounds from the pubescent oak leaves by caterpillars of Oak leafroller moth are analyzed in this paper. The intensity of their modification and utilization is maximal in the fifth-instar larvae.*

Keywords: compounds of secondary metabolism, pubescent oak, oak leafroller moth

УДК 635.21:632.78:595.782

## ВЛИЯНИЕ СУБЛЕТАЛЬНЫХ ДОЗ БИОПРЕПАРАТОВ НА ГЕНЕТИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПОПУЛЯЦИЙ КАРТОФЕЛЬНОЙ МОЛИ ПО ЛОКУСАМ ЭСТЕРАЗЫ И АЛЬДЕГИДДЕГИДРОГЕНАЗЫ

Апостолов Л.Г., Симчук А.П., Григорьев С.Г., Мельничук С.А.<sup>1</sup>

Установлен факт избирательного действия биологических препаратов на личинок картофельной моли в зависимости от генотипов по локусам эстеразы и альдегиддегидрогеназы. Эффект действия препарата совпадает по направлению с действующим в популяции естественным отбором по эстеразному локусу и усиливает его давление. По локусу альдегиддегидрогеназы эффект обнаружен только в двух экспериментальных популяциях.

Ключевые слова: картофельная моль, изоферменты, биопрепараты

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных продуктов питания людей является картофель. В мировом производстве продукции растениеводства он занимает одно из первых мест наряду с пшеницей, рисом, кукурузой. Общие мировые потери клубней картофеля от вредителей и болезней оцениваются в 32.2% фактического валового сбора, в том числе и от опасного карантинного объекта - картофельной моли *Phthorimaea operculella* Zell., которая была выявлена в октябре 1980 года на территории Крымской области [1]. Эти потери могут быть устранены применением системы защитных мероприятий, в том числе, биологических препаратов.

Гусеницы картофельной моли оказались очень восприимчивы к бактериям группы *Bacillus thuringiensis* var. *kenyae*, выделенной в Индии из *Ephestia kautella* и *Bacillus thuringiensis* var. *kurstaki*. Высокую смертность вызывали эти серотипы в дозе 10<sup>9</sup> спор/мл [2].

В генетическом отношении популяции картофельной моли, как и многих других насекомых [3], представлены особями различных генотипов, которые различаются по приспособленности к условиям окружающей среды. В частности они должны отличаться и по устойчивости к таким биотическим факторам, как бактериальные и вирусные заболевания. Задача наших исследований состояла в изучении закономерностей влияния сублетальных доз биопрепаратов на генетическую структуру популяций насекомого с целью выявления наиболее чувствительных к этому фактору генотипов.

---

<sup>1</sup> Кафедра экологии и рационального природопользования, E-mail ivashov@tnu.crimea.ua

## **МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА**

Из материала, собранного в природе, была сформирована лабораторная популяция картофельной моли. По 100 особей каждого пола были помещены в популяционную камеру объемом 50 литров, содержащую 3 кг клубней картофеля в качестве кормового ресурса. Кормовой ресурс обновляли после окончания каждой генерации. После третьей генерации устанавливалась стабильная численность популяции, которая в среднем составляла 2500 особей. Начиная с третьего поколения, из модельной популяции отбирали по 200 особей для основания лабораторных популяций, которые в дальнейшем использовались для проведения экспериментов.

В целом исследования проводились в 12-ти экспериментальных популяциях (эксперименты проводили в двукратной повторности). Контролем служила лабораторная популяция картофельной моли полученная ранее. В каждый экспериментальный садок закладывали картофель одного сорта, обработанный сублетальной дозой того или иного препарата (дозы определены в предварительных опытах). Затем в садки помещались куколки картофельной моли из постоянной лабораторной популяции. Цикл развития популяции длился в пределах 1-1.5 месяца.

Выявление множественных форм ферментов картофельной моли проводили методом диск-электрофореза, с использованием в качестве разделяющей среды полиакриламидного геля и буферной системы Дэвиса-Орнштейна [4]. Выявление ферментативной активности проводили по общепринятой методике [5]. Статистический анализ проводили с использованием стандартных методик [6].

## **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Электрофоретические спектры эстеразы и альдегиддегидрогеназы картофельной моли содержат, соответственно, две и одну зоны активности. Хорошо различимый полиморфизм обнаруживают зоны EST-2 и ALDH-1. Зона EST-2 содержит в целом две полосы, причем у отдельных особей эта зона может быть представлена или одной из полос или обоими сразу. Полиморфная зона альдегиддегидрогеназы содержит в сумме три полосы, однако у отдельных особей эта зона может быть представлена, также как и в случае с эстеразой, или одной из полос или двумя, т.е. одной из трех возможных пар, причем одна из полос встречается довольно редко. Описанная картина соответствует модели локусов с кодоминантными аллелями, кодирующими мономерные полипептиды. Анализ генетического эффекта в плотной (500 пар на 3 кг картофеля) и разреженной (50 пар наследуемости действительно показал соответствие данной модели [7].

Испытывали влияние двух препаратов - лепидоцида и дендробациллина - в сублетальных дозах, определенных в предварительных опытах, на генетическую структуру экспериментальных популяций личинок насекомого. Каждый из вариантов опыта проводился в двух повторностях. При этом проводился анализ в плотной и разреженной популяциях. Такое подразделение осуществлялось в связи с тем, что в таких популяциях личинки оказываются в условиях различной степени конкуренции, а, значит, следует ожидать и различий в эффекте препаратов.

Генетический анализ частот генотипов локуса эстеразы в контрольных популяциях показал наличие естественного отбора, который носит характер преимущества гомозигот (с 1-го по 4-й личиночный возраст произошли достоверные изменения частот генотипов:  $\chi^2=6,87$  ( $P<0,05$ ) для плотной популяции и  $\chi^2=6,52$  ( $P<0,05$ ) для разреженной популяции). Причем, если в плотной популяции наиболее приспособленной является гомозигота по медленному аллелю (частота изменилась с 0,285 до 0,342), то в разреженной популяции - наоборот, гомозигота по быстрому аллелю (частота изменилась с 0,233 до 0,294). По-видимому, стабильный полиморфизм в данном локусе поддерживается именно за счет разнонаправленности естественного отбора в условиях различной плотности популяции.

Тот же тип отбора легко обнаруживается и в экспериментальных популяциях, подвергнутых обработкам биопрепаратами. Во всех вариантах опыта наблюдались достоверные изменения частот генотипов локуса Est-2, причем, в трех вариантах на уровне доверительной вероятности большей 99,9%. Эстеразный локус, также как и супероксиддисмутазный [8], в целом оказался чувствительным к влиянию биопрепаратов. Причем, как и в предыдущем случае, эффект препарата совпадает с эффектом естественного отбора по направлению и усиливает его по абсолютной величине. Кроме того, очевидно именно постольку, поскольку отбор оперировал и в разреженных популяциях, там же оказались эффективными и биопрепараты. Однако, следует отметить, что если в случае с супероксиддисмутазой все препараты оказались эффективными в "генетическом" плане, то на эстеразный локус наибольший эффект оказал дендробациллин (частоты генотипов у личинок 4-го возраста в опыте достоверно отличались от таковых в контроле:  $\chi^2=6,64$  ( $P<0,05$ ), а частота генотипа SS достигла значения 0,391 для плотной популяции, и  $\chi^2=8,01$  ( $P<0,02$ ), в частота генотипа FF достигла значения 0,387 для разреженной популяции). Лепидоцид же оказался вообще неэффективным. Таким образом, в данном случае обнаружен факт препаратоспецифичного генетического ответа по эстеразному локусу.



Генетический анализ частот генотипов локуса альдегиддегидрогеназы в контрольных популяциях не показал последствий действия естественного отбора. Тем не менее, в экспериментах с обработками биопрепаратами был зафиксирован некоторый эффект. В двух экспериментальных популяциях был обнаружен генетический ответ на обработки. Обе популяции относились к группе плотных, и эффективным оказался лепидоцид. Частоты генотипов у личинок 4-го возраста в опытной популяции достоверно отличались от таковых у личинок 1-го возраста ( $\chi^2=7,43$ ;  $P<0,05$ ). Кроме того, достоверные различия обнаружились и по сравнению с личинками 5-го возраста контрольной популяции ( $\chi^2=6,44$ ;  $P<0,05$ ). Очевидно, в условиях повышенной плотности личинки легче инфицировались микробиологическим агентом, а, кроме того, этот агент, по-видимому, именно в таких условиях провоцировал отбор, являясь его действующим началом. Следует отметить, что в данном случае также наблюдается препарат-специфичный генетический ответ.

Таким образом, в лабораторных условиях сублетальные дозы биопрепаратов в генетическом отношении действуют на популяции картофельной моли селективно, приводя к существенному изменению генетической структуры популяций вредителя по локусу детерминирующему эстеразу. Генетический эффект биопрепаратов совпадает по направлению с действующим в лабораторных популяциях насекомого отбором и усиливает эффективность последнего, изменяя генотипические частоты. В случае с альдегиддегидрогеназой эффект препарата оказался плотностно-зависимым.

#### Список литературы

1. Мельникова Р.Г. Методика по закладке опытов картофельной моли. – М.: Колос. 1981. – 5 с.
2. Amoncar S.V., Pal A.K., Vijayalakshmi L., Rao A.S. Microbial control of potato tuber moth (*Phthorimaea operculella* Zell.) // *Indian J. Exp. Biol.* – 1979.
3. Корочкин Л.И., Серов О.Л., Пудовкин А.И. и др. Генетика изоферментов. – М.: Наука, 1977. – 275 с.
4. Глишко В.И. Биохимическая генетика овещ. – Новосибирск: Наука, 1985, – 167 с.
5. Гааль Э., Медьеша Г., Верецки Л. Электрофорез в разделении биологических макромолекул. – М.: Мир, 1982. – С. 74-113; 295-296.
6. Лакин Г.Ф. Биометрия. – М.: Высш. шк, 1980. – 293 с.
7. Апостолов Л.Г., Григорьев С.Г. Влияние генетической конституции экспериментальных популяций картофельной моли на эффективность действия биопрепаратов // (В печати).
8. Ивашов А.В., Апостолов Л.Г., Симчук А.П., Григорьев С.Г. Влияние сублетальных доз биопрепаратов на генетическую структуру популяций картофельной моли по локусу супероксиддисмутазы // (В печати).

#### Анотація

*Апостолов, Л.Г., Симчук А.П., Григор'єв С.Г., Мельничук С.О. Вплив сублетальних доз біопрепаратів на генетичну структуру популяцій картопляної молі за локусами естерази та альдегіддегідрогенази // Вчені записки ТНУ, 2000, 99, No.1*

*Встановлено факт селективності дії біологічних препаратів на личинок картопляної молі в залежності від генотипів за локусами естерази та альдегіддегідрогенази. Ефект препарату співпадає за напрямком із дієючим у популяції природним підбором за естеразним локусом і посилює його тиск. За локусом альдегіддегідрогенази ефект виявлено тільки у двох експериментальних популяціях.*

*Ключові слова:* картопляна моль, ізоферменти, біопрепарати

### Summary

*Apostolov, L.G., Simchuk, A.P., Grigorjev, S.G., Melnichuk, S.A. Influence of sublethal doses of biopreparations on genetic structure of populations of potato tube worm on esterase and aldehyddehydrogenase loci // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1,*

*Selectivity of action of biological preparations on the potato tube worm was established in dependence on genotypes in esterase and aldehyddehydrogenase loci. The effect of a preparation at the esterase locus coincided in direction with natural selection, working in a population and strengthened its pressure. At the aldehyddehydrogenase locus the effects were found out only in two experimental populations*

УДК 576. 8. 265. 51. 599. 745. 3

**CORYNOSOMA PSEUDOHAMANNI ZDZITOWIECKI, 1984**  
**(ACANTHOSEPHALA, POLYMORPHIDAE) — ПАРАЗИТ ТЮЛЕНЯ-**  
**КРАБОЕДА *LOBODON CARCINOPHAGUS* HOMBRON AND JACQUINOT,**  
**1842 ИЗ ТИХООКЕАНСКОГО СЕКТОРА АНТАРКТИКИ**

Стрюков А.А., аспирант<sup>1</sup>

*Изученные нами экземпляры скребня *Corynosoma pseudohamanni* от тюленя-крабоеда из тихоокеанского сектора Антарктики по форме и размерам тела и отдельных органов, а также по вооружению хоботка отличаются от описанных особей из атлантических вод Антарктики (Zdzitowiecki, 1984). Поэтому для уточнения их систематического статуса приводим описание исследованного материала.*

Ключевые слова: Acanthocephala, Pinnipedia, Антарктика.

*Corynosoma pseudohamanni* Zdzitowiecki, 1984 (Рис.1, 2)

Окончательный хозяин: тюлень-крабоед *Lobodon carcinophagus* (экстенсивность инвазии 8,5%, интенсивность инвазии 1-70 (9,4) экз., индекс обилия - 0,9).

Локализация: тонкая и редко толстая кишка.

Место и время обнаружения: район островов Баллени (декабрь 1986 - январь 1987 гг.).

Материал: натуральный материал (217 скребней) для настоящей работы любезно предоставлен нам профессором М.В.Юрахо, собранный им от 21 крабоеда из 247 исследованных. Нами по 38 признакам изучены 11 самцов и 44 самки. Для остальных червей установлены пол, стадия зрелости и особенности вооружения хоботка. Полученные результаты обработаны статистически [1, 2].

Описание (по экземплярам, фиксированным в 70-градусном спирте, размеры в мм). Коринозома средних размеров (5,9 - 7,5), молочно-белого или розового цвета. Туловище четко делится на две части - переднюю расширенную почти шаровидную (бульбус) и более узкую заднюю часть. У самцов задняя часть туловища примерно в 2 раза длиннее, чем у самок. Шипики обильно покрывают переднюю часть туловища и по вентральной стороне доходят до полового отверстия. Границы между соматическими и генитальными шипиками нет. Хоботок цилиндрический, слабо расширенный на уровне 10-11-го крючков. На хоботке 19-24 продольных рядов крючков по 11-15 крючков в ряду, из них 1-3 базальных с плохо развитыми корнями. Наиболее длинные крючья 4ый и 5ый. На дистальном конце хоботка крючья с узкими остриями, которые немного длиннее корней. По направлению к основанию хоботка ширина острия и длина корня передних крючков увеличиваются. Хоботковое влагалище всегда изогнуто, двухслойное.

<sup>1</sup> Кафедра зоологии

Нервный ганглий лежит немного позади середины влагалища. Лемниски широкие, но часто сильно сморщены в продольном и поперечном направлении.

Самец. Длина тела 6,6 - 7,5 (в среднем 7,1). Длина туловища 5,2 - 6,4 (5,8). Длина бульбуса 3,0 - 3,5 (3,3), его ширина 2,3 - 2,7 (2,4). Отношение длины туловища к максимальной ширине 2,4 : 1. Бульбус составляет в среднем 56,8% от всей длины туловища. Длина хоботка 0,916 - 1,109 (0,992) при максимальной ширине 0,310 - 0,387 (0,359). Отношение длины хоботка к его ширине 2,8 : 1. Количество рядов крючьев на хоботке 20 - 21. Количество крючьев в ряду 13 (редко 12 и 14), из них передних с хорошо развитыми корнями 11 (реже 10 и 12), базальных - 1-3 (2). Длина острия наиболее длинного крючка 0,0621 - 0,0783 (0,0714), его ширина 0,0108 - 0,0189 (0,0135). Длина корня самого длинного крючка 0,0567 - 0,0783 (0,0680) при ширине 0,0189 - 0,0216 (0,0194). Соматические шипики по дорзальной стороне распространены чуть меньше, чем до половины бульбуса. По вентральной они подходят вплотную к генитальным. Длина соматических шипиков 0,0405 - 0,0540 (0,0477). Генитальные шипики окружают терминально расположенное половое отверстие. Их длина 0,0297 - 0,0378 (0,0324). Длина шейки 0,42 - 0,57 (0,50), ширина ее основания 0,73 - 0,91 (0,82). Хоботковое влагалище примерно в полтора раза длиннее хоботка и простирается до семенников. Его длина 1,41 - 1,72 (1,55), ширина 0,34 - 0,64 (0,51). Длина лемнисков 1,08 - 1,68 (1,26), ширина 0,60 - 0,98 (0,85). Овальные семенники лежат в середине бульбуса и примыкают к цементным железам. От семенников отходят довольно крупные с резкими вздутиями семяпроводы. Длина правого семенника 1,09 - 2,30 (1,36), ширина 0,80 - 1,20 (0,92). Длина левого семенника 0,74 - 1,40 (1,06), ширина 0,66 - 0,95 (0,81). За семенниками следуют 6 грушевидных цементных желез, расположенных двумя группами по три в каждой. Мускулистый мешок прозрачный, расположен между протоками цементных желез. Его длина 0,67 - 0,95 (0,76), ширина 0,34 - 0,59 (0,49). Длина вывернутой половой сумки 0,56 - 0,83 (0,69), ее диаметр 0,87 - 0,95 (0,91).

Самка. Длина тела 5,9 - 7,0 (6,3). Длина туловища 4,5 - 5,2 (4,8). Длина бульбуса 3,1 - 4,0 (3,6), его ширина 2,7 - 3,3 (3,0). Отношение длины туловища к его максимальной ширине 1,6 : 1. Бульбус составляет 75,8% от всей длины туловища. Длина хоботка 0,966 - 1,120 (1,038) при максимальной ширине 0,374 - 0,452 (0,405). Отношение длины хоботка к его максимальной ширине 2,6 : 1. Количество рядов крючьев на хоботке 19 - 24, чаще всего 20 и 23. Количество крючьев в ряду 11 - 15, чаще 13, из них передних 10 - 12 (очень редко 9 и 13). Количество базальных крючков 1 - 3 (2). Длина острия наиболее длинного крючка 0,0702 - 0,0810 (0,0753), его ширина 0,0135 - 0,0162 (0,0153). Длина корня самого длинного крючка 0,0645 - 0,0702 (0,0671), ширина 0,0189 - 0,0243 (0,0212). По дорзальной стороне соматические шипики простираются примерно на 1/3 длины бульбуса. По вентральной они распространяются от основания шейки до генитальных шипиков. Длина соматических шипиков 0,0459 - 0,0567 (0,0502). Генитальные шипики подходят с вентральной стороны вплотную к половому отверстию. Их длина 0,0351 - 0,0486 (0,0411). Длина шейки 0,50 - 0,64 (0,56), ширина ее основания 0,87 - 1,05 (0,96). Хоботковое влагалище примерно в 1,7 раза длиннее хоботка, располагается ближе к вентральной стороне и немного не доходит до середины бульбуса. Его размеры: длина 1,54 - 2,03 (1,76), ширина 0,33 - 0,50 (0,43). Длина лемнисков 1,15 - 1,82 (1,62), ширина 0,80 - 1,43 (1,19). Половая система находится в задней половине туловища, ее общая длина 1,496 - 1,918 (1,721). Длина маточного колокола 0,516 - 0,645 (0,565), ширина

0,297 - 0,387 (0,338). Длина матки 0,619 - 0,938 (0,780), ее ширина 0,194 - 0,323 (0,241). Половое отверстие расположено терминально или немного смещено к дорзальной стороне. Средняя оболочка яиц образует выпячивания в полюсы. Размеры яиц 0,1080 - 0,1242×0,0351 - 0,0405 (0,1165×0,0368).

Структура популяции вида. По результатам настоящего исследования самки *S. pseudohamanni* превосходят численностью самцов во всех особях хозяина. В целом они составили 91,2%, а самцы - лишь 8,8%. В 65,5% проб наряду со зрелыми самками были и неполовозрелые. Они составляют 11,1% от всех учтенных самок.

Заключение. Полученные нами данные отличаются от таковых из атлантического сектора Антарктики [3, 4]. Скребни *S. pseudohamanni* от крабоеда из тихоокеанского сектора крупнее по многим признакам: длине тела (5,9-7,5 против 3,9-6,2), длине туловища, ширине суженной части, длине и ширине хоботка, длине семенников (0,74-2,30 против 0,54-0,85). Отличается также вооружение хоботка: у тихоокеанских скребней констатировано 19-24 продольных рядов крючьев, а у атлантических - 18-22. Несколько иное и количество крючков в ряду: 11-15 против 10-14. К тому же у тихоокеанских скребней самые длинные крючки 4-ый или 5-ый, а у атлантических - 2-ой - 4-ый.

Более детальное сравнение скребней этого вида из тихоокеанского и атлантического секторов Антарктики мы планируем осуществить в будущем в специальной работе с целью окончательного уточнения их систематического статуса.

#### Список литературы

1. Бреев К.А. Применение математических методов в паразитологии / Проблемы изучения паразитов и болезней рыб // Изв. Гос. науч.-иссл. ин-та озерного и речного рыбного хозяйства.- Л., ГосНИОРХ, 1976.- Т. 105.- С. 109-126.
2. Лакин Г.Ф. Биометрия.- М.: Высшая школа, 1980.-296с.
3. Zdzitowiecki K. Redescription of *Corynosoma hamanni* (Linstow, 1892) and description of *S. pseudohamanni* sp.n. (Acanthocephala) from the environs of the South Shetlands (Antarctic)// Acta parasit. pol.-1984.- Vol.XXIX, fasc 40.- P. 379 - 393.
4. Zdzitowiecki K. Acanthocephala of the Antarctic// Pol. polar res.- 1986.- Vol. 7.- P. 79 - 117.

#### Анотація

**Стрюков А. А. *Corynosoma pseudohamanni* Zdzitowiecki, 1984 (Acanthocephala, Polymorphidae) — паразит тюленя-крабоёда *Lobodon carcinophagus* Hombron and Jacquinot, 1842 з тихоокеанського сектору Антарктики**

Вивчені нами екземпляри скреблика *Corynosoma pseudohamanni* від тюленя-крабоёда з тихоокеанського сектора Антарктики за формою та розмірами тіла та окремих органів, а також озброєнням хоботка відрізняються від описаних особин з атлантичних вод Антарктики (Zdzitowiecki, 1984). Тому для уточнення їх систематичного статусу наводимо опис дослідженого матеріалу.

Ключові слова: Acanthocephala, Pinnipedia, Антарктика

#### Summary

**Stryukov A. A. *Corynosoma pseudohamanni* Zdzitowiecki, 1984 (Acanthocephala, Polymorphidae) — a parasite of the seal *Lobodon carcinophagus* Hombron and Jacquinot, 1842 from Pacific part of the Antarctic**

Studied acanthocephals *Corynosoma pseudohamanni* specimens of seal *Lobodon carcinophagus* from Pacific region of Antarctic differ from described specimens from Atlantic region of Antarctica by body shape, body and some organs dimensions, and also by proboscis armature (Zdzitowiecki, 1984). That is why we provide description of the studied specimens in order to clear out their systematical status.

Key words: Acanthocephala, Pinnipedia, Antarctic

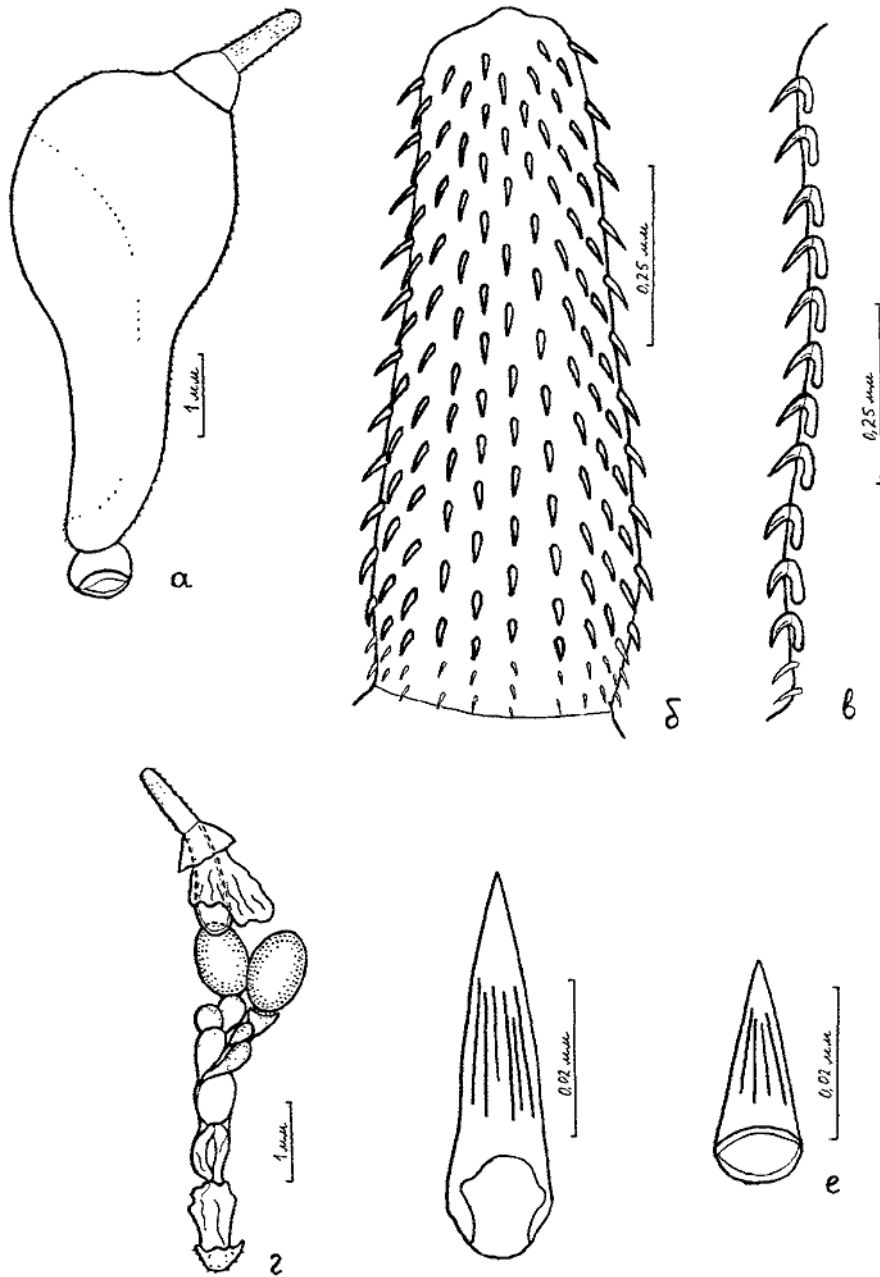


Рис. 1. *Corynosoma pseudohamanni* Zdzitowieck  
а - общий вид; б - хоботок; в - ряд крючьев хо-  
матического шипик; е - генитальный шипик.

(самец):  
- половая система; д - со-

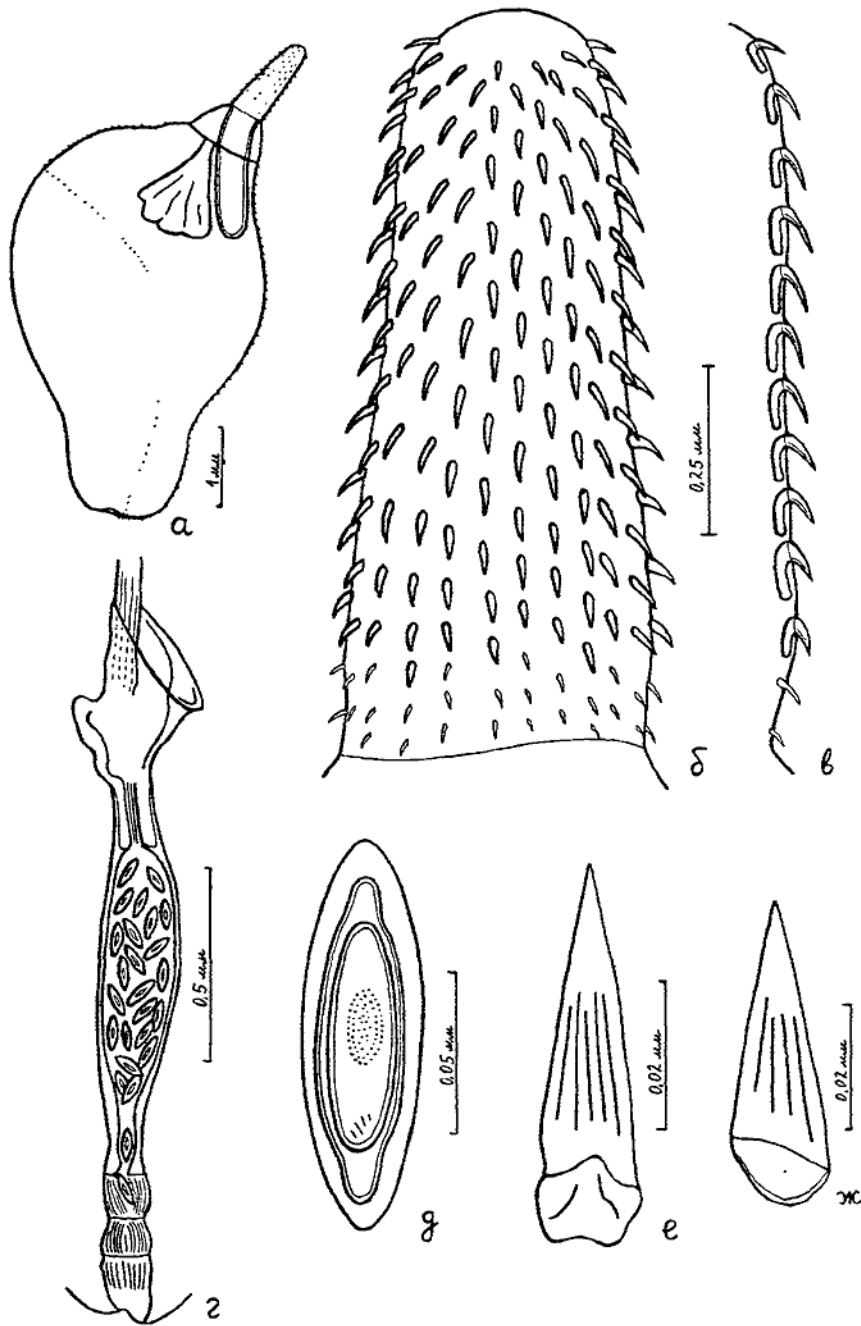


Рис. 2. *Corynosoma pseudohamanni* Zdzitowiecki, 1984 (самка):  
а - общий вид; б - хоботок; в - ряд крючьев хоботка; г - половая система; д - яйцо; е - соматический шипик; ж - генитальный шипик.

УДК 631.811.98 : 581.4 : 581.14 : 783

## РОЛЬ СВЕТА И ЭНДОГЕННЫХ ГИББЕРЕЛЛИНОВ В МОРФОГЕНЕЗЕ ПОБЕГОВ ВИНОГРАДА

Мананкова О.П., аспирант<sup>1</sup>

*Рассматривается роль света и эндогенных гиббереллинов в морфогенезе побегов винограда. Недосклаток света ингибирует развитие пластинки листа, соцветия и усика. Уменьшение светового потока снижает уровень эндогенных гиббереллинов.*

Ключевые слова: гиббереллин, виноградная лоза, морфогенез, свет, соцветие, лист, усик.

Виноградная лоза относится к светолюбивым растениям. Стебли её и особенно листья реагируют на свет в большей степени, чем на остальные условия.

На плодоношение винограда свет оказывает наиболее сильное влияние. Дифференциация соцветий в почках глазков при непосредственном освещении солнечными лучами происходит более интенсивно. Следовательно, коэффициент плодоношения при лучшем освещении возрастает. При распускании почек и образовании побегов большое значение имеет освещение листьев, которые больше ассимилируют углерода и повышают питание лоз пластическими веществами. Насколько сильно влияние света, можно видеть из многочисленных наблюдений, устанавливающих прямую зависимость плодоношения виноградных кустов от их освещения. Даже при небольшом притенении кустов деревьями, постройками и т. п. их урожайность резко падает [1].

Солнечный свет, тесно связанный с температурой, оказывает различное влияние на лозу в зависимости от фазы её вегетации. Потребность в нём особенно важна в период цветения и созревания ягод. От него в этот период зависит также качество продукции винограда [2; 5; 6].

Наряду с изучением роли физических факторов среды (света, температуры, влажности) ученые физиологи растений обратили особое внимание на эндогенные регуляторы роста - фитогормоны. Среди фитогормонов особое место занимают гиббереллины. Высокая и многосторонняя физиологическая активность их вызвала большой интерес ученых различных стран мира. Открытие гиббереллинов, как указывал академик М.Х. Чайлахян [3], заставило заново пересмотреть имеющиеся теории роста и развития растений, действие света на растения, теории генетической и физиологической карликовости, ростовых корреляций, общего морфогенеза растений.

В настоящее время мы не располагаем ещё полной характеристикой многогранной функциональной роли эндогенных гиббереллинов, а потому постановка

---

<sup>1</sup> Кафедра физиологии растений и биотехнологии



эксперимента в этом плане даёт дополнительную информацию, которая освещает новые стороны роли фитогормонов в метаболизме растений.

В основу определения эндогенных гиббереллинов нами была положена методика, разработанная лабораторией роста и развития института физиологии растений АН СССР (В.Н. Ложникова, Л.П. Хлопенкова, М.Х. Чайлахян, 1967) [4]. Гиббереллиноподобные вещества (ГПВ) исследовались в верхушках побегов, листьях, соцветиях, усиках.

В настоящей статье обсуждаются результаты исследований по изучению роли света и эндогенных гиббереллинов в морфогенезе побегов винограда.

При постановке опытов с различными сортами винограда мы обратили внимание, что применение экзогенного гиббереллина существенно изменяет морфогенез отдельных органов виноградного растения и что отдельные признаки, появляющиеся после воздействия препаратом, совпадают с морфологическими изменениями, которые происходят в растении при затенении (более интенсивный рост стеблей и усиков, удлинение черешка листа и др.). Это побудило нас поставить специальные опыты с целью выяснения: не являются ли наблюдаемые при затенении анатомо-морфологические изменения отражением воздействия света на уровень гиббереллиноподобных веществ.

Эксперимент включал две серии опытов. В первой - затенение начинали с момента набухания почек; во второй - это делали на более позднем этапе морфогенеза, когда побеги достигли длины 35 - 40 см. Выбор затенения объясняется тем, что в зонах укрывного виноградарства часто задерживаются с открытием кустов и почки начинают прорастать в почве без доступа света. Позднее открытие кустов связано, как правило, с плохими погодными условиями в весенний период или с недостатком рабочей силы. Во второй серии опытов сроки были продиктованы условиями естественного затенения в случае, когда на кусте оставлено чрезмерно большое количество побегов. Это, как правило, наблюдается при недостаточном внимании к проведению таких агротехнических приёмов, как: обрезка, сухая подвязка побегов, обломка бесплодных и порослевых побегов, зелёная подвязка, установка кустов на шпалеру, пасынкование и другие.

Опыты проводили на семенном сорте Рислинг по схеме: А - без затенения, Б - при затенении на 75 %, В - при затенении на 90 %, Г - полная изоляция от света. Активность гиббереллиноподобных веществ определяли через 30 дней после затенения.

Наши наблюдения показали, что затенение побегов в зависимости от того, на каком этапе морфогенеза побегов оно осуществляется, изменяет уровень активности эндогенных гиббереллиноподобных веществ, а также направленность морфофизиологических процессов виноградного растения.

При затенении на ранних этапах морфогенеза, когда почка начинает прорастать в побег, наблюдается снижение уровня активности ГПВ в листьях и соцветиях, особенно при затенении на 90 % и полной изоляции от света. Уровень активности ГПВ в стебле подвержен меньшим изменениям. По всей вероятности, стебель сохраняет высокую активность ГПВ в условиях полной изоляции от света благодаря наличию

особых механизмов, позволяющих использовать ГПВ корневой системы, а возможно, и более активно превращать связанные формы ГПВ в свободные.

На высокую активность ГПВ в стебле и сравнительно низкую - в других органах побега указывают целый ряд морфофизиологических признаков. При затенении на ранних этапах морфогенеза, в зависимости от степени изоляции от света, наблюдается процесс деградации соцветия. Оно начинается с того, что на соцветии прекращает развиваться морфологически нижняя ось первого порядка, затем удлиняется ножка соцветия, бутоны не отделяются друг от друга, усыхают и опадают в виде "кашки". При развитии побегов в почве, происходит деградация соцветия в почках на начальном этапе их прорастания. При этом на оси соцветия сохраняются лишь отдельные слабо развитые бутоны.

Значительно изменяются величина и форма листовой пластинки. При затенении на 75 % увеличивается в 1,5 - 2,0 раза длина черешка листа, пластинка несколько вытягивается, уменьшается в размере, более контрастно просматривается нервация листа. При затенении на 90 % наблюдается та же картина, но в более контрастной форме. При полной изоляции от света происходит в 3 - 4 раза увеличение длины черешка, в 2 - 3 раза уменьшается площадь листа, листовая пластинка приобретает желтый цвет. Если побеги развиваются в почве без доступа света наблюдается уменьшение в 2 - 3 раза длины черешка листа и в 5 - 10 раз площади листовой пластинки, последняя деформируется и приобретает неправильную форму. Цвет листовой пластинки, как и всего побега - светло-желтый. Генеративные органы полностью деградируют и сохраняются в виде ножки соцветия.

Частичная или полная изоляция побегов от света на ранних этапах морфогенеза ингибирует рост и развитие усиков.

Подводя итоги вышеизложенного, можно констатировать, что недостаток света на ранних этапах развития виноградной лозы приводит к уменьшению активности ГПВ во всех её органах, а это в значительной степени влияет на морфогенез виноградного растения.

Иным образом реагирует виноградное растение при затенении побегов на более поздних этапах онтогенеза, т.е. когда уже "включены" системы дифференциации и морфогенеза и накоплены определённые продукты метаболизма, обеспечивающие эти процессы.

Определение уровня активности эндогенных ГПВ в различных органах опытных и контрольных растений показало, что при затенении на 75 % в период интенсивного роста побегов в стебле значительно увеличивается активность эндогенных ГПВ. Наряду с этим усиливается рост побегов в длину, за счет увеличения длины междоузлий, т.е. наблюдается гиббереллиновый эффект. При затенении на 90 % - уровень активности ГПВ несколько уменьшается по сравнению с вариантом затенения на 75 %, но превышает показатели контроля. В случае полной изоляции от света уровень активности ГПВ в стебле резко снижается; наряду с этим замедляются ростовые процессы, а к концу опыта рост побегов почти прекращается. Это, по всей вероятности, связано не столько с недостатком гиббереллинов, сколько с отсутствием продуктов фотосинтеза.

Снижение освещенности на 75 % не снизило уровня активности ГПВ в листе. Уменьшение светового потока на 90 % привело к резкому спаду активности ГПВ. Наблюдалось увеличение длины черешка, уменьшение размера листовой пластинки; начали проявляться признаки хлороза, а при полном затенении листья приобрели светло-желтый цвет, в них практически не обнаруживались ГПВ.

Реакция соцветия значительно отличалась от реакции стебля и листа. Это, прежде всего, проявилось в резком увеличении в нём активности ГПВ. Соцветие при обычном освещении, как правило, имеет низкий уровень ГПВ. Снижение интенсивности света приводит к увеличению в соцветии уровня активности ГПВ. Оно вытягивается, как правило, за счёт удлинения ножки соцветия; морфологически нижняя ось превращается в усик. Соцветие легко обвивается вокруг опоры. Утрачивается при этом его функция как генеративного органа, и оно приобретает функцию усика, т.е. органа, поддерживающего побег в вертикальном положении. В условиях ограниченной освещенности очень легко проследить процесс превращения соцветия в усик.

Соцветия, находящиеся в условиях затенения, отличаются значительным осыпанием цветков, ухудшается процесс оплодотворения. В грозди увеличивается процент бессемянных горошащихся ягод. Уменьшается количество и вес семян в ягоде. Всё это приводит в конечном итоге к снижению урожайности и качества продукции.

Совпадение эффектов проявляющихся при воздействии экзогенным гиббереллином и затенением даёт нам основание предположить, что изменения, происходящие в морфогенезе соцветий, развивающихся в условиях ограниченной освещенности, происходят опосредованно через увеличение уровня активности эндогенных гиббереллинов. Интересно было бы проверить реакцию виноградного растения, произрастающего в условиях ограниченного освещения, на обработку ингибиторами роста. Можно предположить, что снижение уровня активности ГПВ с помощью антигиббереллинов будет способствовать уменьшению отрицательного эффекта затенения, что может иметь прикладное значение.

Под влиянием затенения в усике резко возрастает уровень активности ГПВ. При ограниченности светового потока увеличивается длина усиков и повышается их функциональная активность. Они быстро обвиваются вокруг опоры, у некоторых наблюдается процесс скручивания, даже в том случае, когда они растут свободно.

Тот факт, что повышение уровня активности ГПВ в соцветиях и усиках сопровождается значительными морфофизиологическими изменениями, ещё раз указывает на ту большую роль гиббереллинов, которую они играют в приспособлении виноградного растения к условиям ограниченной освещенности, а возможно, и в эволюции в целом.

### **Список литературы**

1. Мерджаниан А.С. Виноградарство. - М., "Колос", 1967 - с.179.
2. Болгарев П.Т. Виноградарство. - Симферополь, Крымиздат, 1960 - с.99.
3. Чайлахян М.Х. Факторы генеративного развития растений. Тимирязевские чтения. - М., Наука, 1964, - т.25, с.57.

4. Ложникова В.Н., Хлопенкова Л.П., Чайлахян М.Х. Метод определения природных гибберелинов в растительных тканях. - Агрохимия, 1967, № 10 - с.132.
5. Дикань А.П. Влияние температуры воздуха и освещения на рост и показатели плодоношения винограда. - Физиология и биохимия растений, 1975, т.7. - вып.2. - С.167-171.
6. Мананков М.К. Физиология действия гиббереллина на рост и генеративное развитие винограда. - Автореф. дис. докт. биол.наук. - Киев: ИФР АН УССР, 1981. - 23с.

#### Анотація

**Мананкова О.П.** - аспірантка кафедри фізіології рослин та біотехнології, Таврійський національний університет. Роль світла та ендогенних гіберелінів у морфогенезі пагонів винограду

*Розглядається роль світла та ендогенних гіберелінів у морфогенезі пагонів винограду. Нестача сонячного світла інгібує розвиток листової пластинки, суцвіття та вусиків. Зменшення світлового потоку знижує рівень ендогенних гіберелінів.*

Ключові слова: гібереліні, виноградна лоза, морфогенез, світло, суцвіття, лист, вусик.

#### Summary

**Manankova O.P.** - post-graduate student of the chair of plants' physiology and biotechnology, Tavric National University. A role of illumination and endogenous gibberellins In morphogenesis of grapevine's suckers

*A role of illumination and endogenous gibberellins in morphogenesis of grapevine's suckers is considering. A lack of illumination slow down the development of the leaf blade, inflorescence and tendrils. A decreasing of the light stream reduce the level of endogenous gibberellins*

Key words: gibberellin, vine, morphogenesis, illumination, inflorescence, leaf, tendril.

УДК 612.822

## ЭНДОГЕННАЯ ПЕЙСМЕКЕРНАЯ АКТИВНОСТЬ ИЗОЛИРОВАННЫХ НЕЙРОНОВ МОЛЛЮСКА

Костюченко О.В., Кореньюк И.И.<sup>1</sup>

*В ходе исследования изолированных нейронов ППа2 и ППа7 моллюска *Helix lucorum* определено эндогенное происхождение их импульсной активности. Обсуждаются вопросы участия входящего кальциевого тока и роли аксодендритного дерева в генерации пейсмерной активности.*

Ключевые слова: пейсмерная активность, осциллогенез, аксодендритное дерево.

### ВВЕДЕНИЕ

Автономная активность нейронов имеет большое значение для процессов нервной интеграции [1]. Такие обычные для живых организмов ритмы как биение сердца, дыхание, выделение гормонов, циклы сна и бодрствования зависят от функционирования нервных клеток, связанных с генерацией ритмоводящей (пейсмерной) активности [2,3]. Однако, механизмы подобных автономных ритмов нейронов все еще остаются недостаточно изученными. В настоящее время прочно установлена ведущая роль трансмембранных градиентов ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  и создаваемых ими входящих и выходящих токов через ионные каналы в поддержании электрической возбудимости клеточной мембраны. Как показывают исследования [3–6], ионы кальция, кроме участия в регуляции различных биохимических процессов, протекающих в цитоплазме, играют важную роль в возникновении потенциалов действия (ПД). При этом особое внимание уделяется низкопороговым кальциевым каналам, которые обеспечивают постоянную тенденцию клеточной мембраны к деполяризации в допороговой для генерации ПД области [7,8].

Идентифицированные нервные клетки моллюсков служат удобной моделью для изучения механизмов различных форм осциллогенеза. Это связано с тем, что активность одного и того же нейрона можно исследовать как в интактном состоянии, так и в изолированном. Целью данной работы было выяснение природы импульсной активности идентифицированных нейронов моллюска и участия входящего кальциевого тока в генерации ритмоводящей активности.

---

<sup>1</sup> Кафедра физиологии человека и животных, E-mail: [oks@torba.com](mailto:oks@torba.com), [korenyuk@ccssu.crimea.ua](mailto:korenyuk@ccssu.crimea.ua)

## МЕТОДИКА

Эксперименты были проведены на нейронах правого париетального ганглия моллюска *Helix lucorum*, позиции которых указаны на рис. 1.

Изолированное окологлоточное кольцо фиксировали за нервы посредством вольфрамовых игл на дне экспериментальной проточной камеры (объем 0,5 мл.). После механического удаления наружной оболочки, подглоточный ганглий обрабатывали ферментом Pronasa E («Sigma») в течение 45 мин с последующим промыванием раствором Рингера следующего ионного состава (в мМ): NaCl–100, KCl–4, CaCl<sub>2</sub>–10, MgCl<sub>2</sub>–4, трис-HCl (pH 7,5)–10. Температура раствора поддерживалась в пределах 18–21°C.

Для внутриклеточного отведения биопотенциалов использовали стеклянные микроэлектроды с сопротивлением 10–30 МОм, заполненные 2,5 М KCl.

Механическая изоляция нейронов из ганглия проводилась по следующей схеме. После идентификации нейрона ППа2 или ППа7 по месту расположения, размеру и характеру импульсной активности, в течение 10–15 мин регистрировали фоновую электрическую активность. Затем микроэлектрод выводили из клетки и делали перерезку коннективы между ППаГ и ВГ (рис. 1, линия *a*). Эта процедура в последующем облегчала извлечение нейрона с частью аксодендритного дерева из ганглия. Далее в нервную клетку снова вводили микроэлектрод и, убедившись в том, что она находится в нормальном физиологическом состоянии, выделяли ее из ганглия с помощью микроэлектрода и соответствующего микроманипулятора.

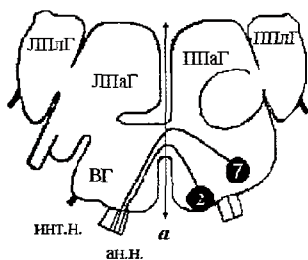


Рис. 1. Схематическое изображение центральной нервной системы моллюска *Helix*, показывающее типичные позиции нейронов ППа2 и ППа7.

*a* – линия перерезки коннективы между правым париетальным и висцеральным ганглием. ППлГ и ЛПлГ – правый и левый плевральные ганглии, ППаГ и ЛПаГ – правый и левый париетальные ганглии, ВГ – висцеральный ганглий, инт.н. – интестинальный нерв, ан.н. – анальный нерв. Направление аксонов данных нейронов приведено в соответствии с опубликованными данными [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Для нейрона ППа2 типичной является мономодальная ритмическая активность (рис. 2), хотя этот нейрон иногда спонтанно или при внеклеточной аппликации во-

дорастворимой фракции из мозга улиток, содержащей модулирующий фактор, может генерировать, так называемую, медленную пачечную активность [10]. Для нейрона ППа7 характерна высокочастотная электрическая активность с наличием обильного синаптического притока [9]. Однако, в некоторых препаратах этот нейрон демонстрирует ритмическую мономодальную активность, частота которой плавно зависит от поляризующего тока и эта активность сохраняется в присутствии 1мМ CdCl<sub>2</sub>.

Для решения вопроса о характере активности клеток ППа2 и ППа7 мы использовали наряду с изоляцией нейронов наружное приложение 1мМ Cd<sup>2+</sup>, который высокоэффективно и обратимо блокирует кальциевый ток. При этом мы анализировали возможное участие кальциевого тока в генерации самой пейсмекерной активности.

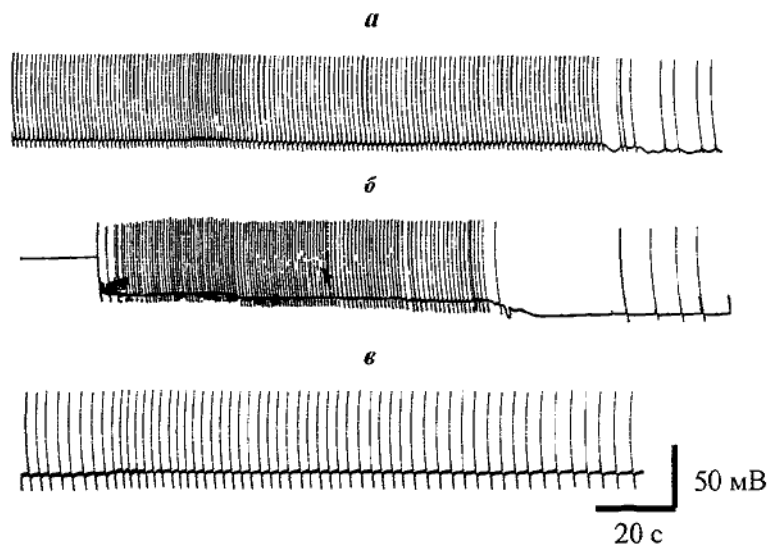


Рис.2. Генерация электрической активности нейрона ППа2.

**а** – в интактном ганглии, **б** – во время изоляции, **в** – в изолированном состоянии (через 30 мин после изоляции).

В ходе экспериментов было изолировано и исследовано 12 нейронов ППа2 и 15 – ППа7.

Как видно из рис.2, полностью изолированный из ганглия нейрон ППа2, продолжал генерировать спонтанную ритмическую активность. Амплитуда ПД и ритм их следования были близки к таковым значениям в интактном ганглии. Изоляция нейрона ППа7 также не прекращала генерацию в нем ритмической пейсмекерной активности (не показано). Крайне нерегулярная активность клетки в ганглии из-за синаптического притока после изоляции всегда становилась мономодальной.

Таким образом, определено, что данные нейроны способны генерировать электрические разряды в отсутствие каких-либо внешних сигналов (напр., влияния ме-

диаторов, модуляторов, гормонов) и, следовательно, природа их импульсной активности является эндогенной.

Эффект аппликации блокатора кальциевых каналов –  $\text{CdCl}_2$  – был изучен по программе: фон–аппликация–отмывание. Изменение амплитуды и частоты ПД нейронов ППа2 и ППа7 при действии блокатора были однонаправленными.

Как видно из рис. 3 и 4, перфузия экспериментальной камеры  $1\text{mM CdCl}_2$  спустя 5–15 с вызвала увеличение частоты и незначительное снижение амплитуды ПД. На рис. 3 и 4 (б, в) представлены графики спектральной плотности мощности регистрируемого сигнала до и после аппликации  $\text{CdCl}_2$ . Видно, что внеклеточное приложение ионов кадмия приводило к увеличению частоты генерации ПД в 3 и 7,5 раз для клеток ППа7 и ППа2 соответственно. После отмывания хлористого кадмия частота ПД уменьшалась. Таким образом, наблюдаемое увеличение частоты ПД на фоне аппликации блокатора кальциевых каналов можно оценивать как свидетельство устранения входящего кальциевого тока, так как именно он приводит к уширению спайка и увеличению рефрактерного периода за счет гиперполяризации клетки, вызванной активацией  $\text{Ca}$ -стимулируемой калиевой проводимости [11]. Блокирование кальциевой проводимости, как и следовало ожидать, уменьшает межимпульсный интервал.

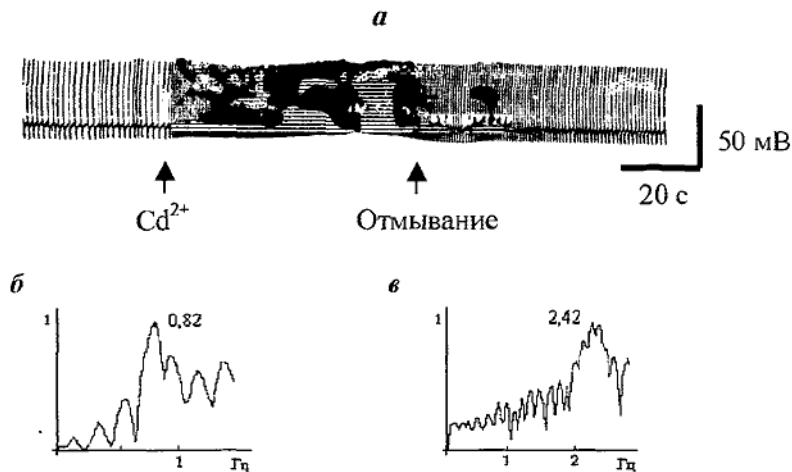


Рис.3. Влияние  $\text{CdCl}_2$  ( $1\text{mM}$ ) на электрическую активность изолированного нейрона ППа7.

*a* – генерация ПД до, во время и после аппликации блокатора, *б* и *в* – спектральная плотность мощности регистрируемых ПД в относительных единицах до и после аппликации  $\text{Cd}^{2+}$  соответственно (ось ординат). Ось абсцисс – частота, Гц.

Из полученных данных следует, что поскольку ионы кадмия не устраняли ритмическую активность данных клеток, то входящий кальциевый ток не принима-



ет непосредственного участия в генерации ритмических разрядов эндогенных пейсмекерных нейронов ППа2 и ППа7.

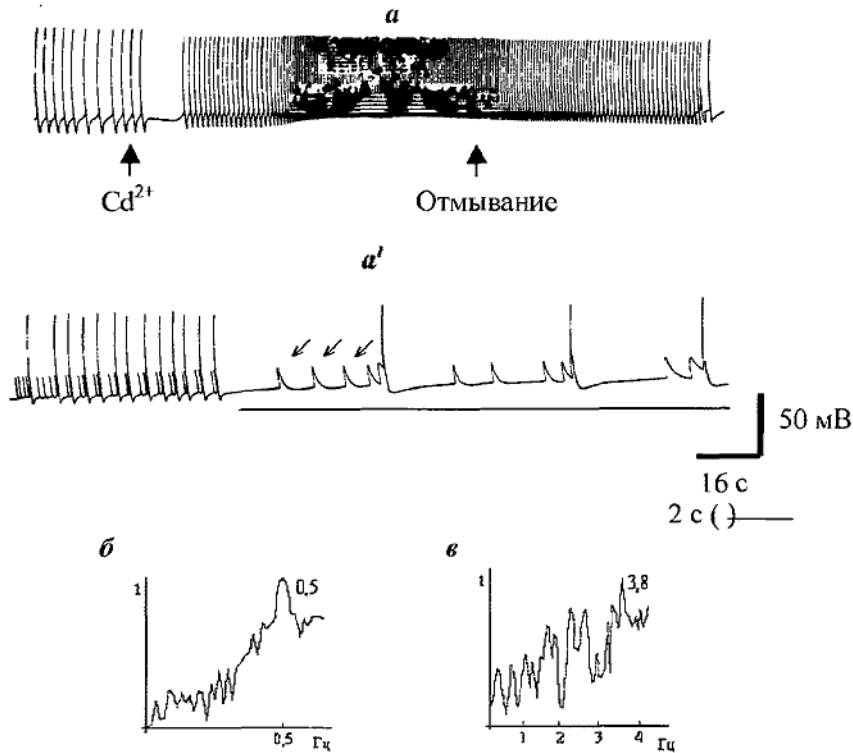


Рис.4. Влияние  $\text{CdCl}_2$  (1мМ) на электрическую активность изолированного нейрона ППа2.

*а, б, в* – обозначения такие же, как и на рис.3, *а* и *а'* – непрерывная запись. Стрелками на *а'* показаны дендритные ПД.

Следует отметить, что в ходе исследований у двух изолированных нейронов ППа2 и двух – ППа7 наряду с соматическими ПД наблюдались спайки, по амплитуде не превышающие 18 мВ (рис. 4, *а'*). Они были зарегистрированы как в стандартном растворе Рингера, так и в растворе Рингера, содержащем 1мМ  $\text{CdCl}_2$ . Исходя из этих данных можно предположить, что генерация пейсмекерной активности возникает в локусе, удаленном от сомы, наиболее вероятно, в дендритном дереве. Возникающие в дендритах импульсы электрогенически распространяются к наиболее возбудимой области нейрона (аксонному холмику), где и имеет место генерация соматических ПД.

В пользу такого предположения говорит и тот факт, что спустя 40–60 мин от начала изоляции нейрона из ганглия, его спонтанная импульсная активность прекращалась, хотя искусственная деполяризация клетки приводила к генерации соматических ПД. Наблюдение за клеткой в микроскоп показало, что прекращение

ритмоводящей активности, в данном случае, коррелирует с втягиванием аксодендритного участка в сому. Таким образом, изменения структуры дендритного дерева и, соответственно, его электрических характеристик и являются основной и специфической причиной исчезновения пейсмекерной активности в исследованных изолированных нейронах.

Из рис.4,  $a'$  видно, что амплитуда дендритных потенциалов в 3,5 раза меньше амплитуды соматических ПД. Исходя из этого, мы вычислили расстояние вдоль волокна от места генерации импульсов до сомы. Расчет проводили по формуле [6]:

$$x = \frac{\rho S}{\pi D} \ln \left( \frac{V_0}{V} \right),$$

где  $\rho$  – отношение входной проводимости аксона к проводимости мембраны сомы,  $S = \pi d^2$  – площадь поверхности сомы,  $d$  – диаметр сомы,  $D$  – диаметр аксона,  $V_0/V$  – отношение амплитуды соматических ПД к амплитуде дендритных ПД. При расчете  $x$  мы использовали следующие значения параметров нейрона:  $d \approx 200$  мкм,  $\rho = 0,6$ ,  $D \approx 25$  мкм, и получили значение  $x \approx 1,2$  мм. Полученный результат согласуется с данными Тауца [12].

### ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на многочисленные попытки понять механизм генерации пейсмекерной активности в нейронах, этот феномен все еще остается до конца неизученным. Основные трудности связаны с тем, что в клетке присутствует множество ионных и цитоплазматических процессов, способных обеспечить генерацию ПД и трудно выделить, какие из них необходимы для сдвига мембранного потенциала (МП) в сторону деполяризации, а какие только сопутствуют этому процессу.

В данной работе будет уместным определить выражения "пейсмекерная" активность и "эндогенная". Под пейсмекерной активностью мы понимаем электрическую активность клетки, частота которой плавно зависит от поляризующего тока. В этом случае экзогенное воздействие какого-либо деполяризующего биологически активного соединения приводит, в наших терминах, к пейсмекерной активности. Под эндогенной активностью мы понимаем такую активность, которую генерирует нейрон в отсутствие каких-либо внешних сигналов.

Также представляется необходимым ввести определения "дендрита" и "аксона", так как для униполярных нейронов моллюсков морфологически трудно разделить эти две структуры общего аксодендритного дерева. Дендритами мы называем ту часть аксодендритного дерева, которая воспринимает приходящие синаптические сигналы и/или генерирует ритмоводящую активность, а аксоном – ту часть, которая служит для распространения ПД к соответствующим целям (напр., в висцеральный нерв).

Из результатов, полученных в ходе экспериментов, следует, что нейроны ППа2 и ППа7 имеют эндогенный характер пейсмекерной активности. Полная изоляция нейронов из ганглия и длительная внеклеточная аппликация ионов кадмия, блока-

тора Са-зависимого освобождения биологически активных соединений из пресинаптических окончаний, как к интактным клеткам, так и к изолированным, не приводила к исчезновению в них спонтанной активности. Хотя через некоторое время (40–60 мин и более) после изоляции активность клетки и исчезала, но это явление коррелировало с вытягиванием аксодендритного дерева в сому.

Многие модели генерации пейсмекерной активности предполагают ведущее участие ионов кальция в этом процессе. Как известно из литературы [13], входящий кальциевый ток через низкопороговые кальциевые Т-каналы приводит к постоянной деполяризации мембраны, тем самым обеспечивая осцилляции МП.

В наших экспериментах мы исключаем непосредственное участие ионов кальция в генерации пейсмекерной активности, так как наружное приложение  $\text{CdCl}_2$  (1мМ) не приводило к ингибированию спонтанной электрической активности данных нейронов.

Не вызывает сомнений также, что локус генерации пейсмекерной активности нервной клетки расположен, вероятнее всего, в дендритном дереве. Так, в течение последних десяти лет были получены данные, подтверждающие точку зрения, что нейрональная мембрана некоторых дендритных шипиков обладает возбудимыми каналами, которые могут генерировать локальные потенциалы и ПД, активно распространяющиеся на сому [14,15]. Локализация пейсмекерного локуса на дистальных дендритах также была показана для NMDA-индуцированной пачечной активности в допаминэргических клетках черной субстанции [16] и, следует отметить, что последние математические модели пейсмекерной активности клетки уже отражают эти находки [17].

### Список литературы

1. Соколов Е.Н. О роли пейсмекерного потенциала нейрона в механизме поведения // Журнал высшей нервной деятельности, Т.23, Вып.6, 1973, С.1241–1243.
2. Кэндел Э. Клеточные основы поведения. – М.: Мир, 1980. – 598 с.
3. Clapham D.E. Not so funny anymore: pacing channels are cloned // *Neuron*, V.21, №1, 1998, P.5–7.
4. Berridge M.J. Neuronal calcium signalling // *Neuron*, V.21, №1, 1998, P.13–26.
5. Костюк П.Г. Молекулярные механизмы кальциевой проводимости и ее роль в поддержании клеточной возбудимости // Всесоюзная конференция по нейронаукам, посвященная 100-летию со дня рождения академика АН УССР Д.С.Воронцова: Тез.докл./ Киев, 1986. – С.7–9.
6. Магура И.С. Проблемы электрической возбудимости нейрональной мембраны. – Киев: Наук. думка, 1981. – 208 с.
7. Llinas R., Yarom Y. Oscillatory properties of guinea-pig inferior olivary neurones and their pharmacological modulation: an in vitro study // *J.Physiol.* V.376, 1986, P.163–182.
8. Bal T., McCormick D.A. Synchronized oscillations in the inferior olive are controlled by the hyperpolarization-activated cation current  $I_{h}$  // *J.Neurophysiol.*, V.77, №6, 1997, P.3145–3156.
9. Koval L.M., Kononenko N.I. Newly identified nerve cells of the snail, *Helix pomatia*, associated with the generation of pacemaker activity // *Neurosci. Behav. Physiol.*, V.24, №1, 1994, P.41–46.
10. Кононенко Н.И. Изменчивость электрической активности нейрона ППа2 виноградной улитки // *Нейрофизиология*, Т.13, №4, 1981, С.406–412.
11. Meech R.W., Standen L.B. Potassium activation in *Helix aspersa* neurons, under voltage clamp: A component mediated by calcium influx // *J. Physiol.*, V.249, 1975, P.211–239.
12. Tauc L. Site of origin and propagation of spike in giant neuron of *Aplysia* // *J. Gen. Physiol.*, V.45, 1962, P.1077–1097.

13. Akasu T., Shoji S., Hasuo H. Inward rectifier and low-threshold calcium currents contribute to the spontaneous firing mechanism in neurons of the rat suprachiasmatic nucleus // *Pflugers. Arch.*, V.425, 1993, P.109–116.

14. Segev I., Rall W. Excitable dendrites and spines: earlier theoretical insights elucidate recent direct observations // *Trends Neurosci.*, V.21, 1998, P.453–460.

15. Yuste R., Tank D.W. Dendritic integration in mammalian neurons, a century after Cajal // *Neuron*, V.16, 1996, P.701–716.

16. Seutin V., Johnson S.W., North R.A. Effect of dopamine and baclofen on N-methyl-D-aspartate induced burst firing in rat ventral tegmental neurons // *Neuroscience*, V.58, 1994, P.201–206.

17. Li Y.X., Bertram R., Rinzel J. Modeling N-methyl-D-aspartate-induced bursting in dopamine neurons // *Neuroscience*, V.71, №2, 1996, P.397–410.

#### Анотація

**Костюченко О.В., Коренюк І.І.** *Ендогенна пейсмеркерна активність ізольованих нейронів слимака // Ученые записки ТНУ, 2000, 99, No.1, 3 — 4.*

В ході дослідження ізольованих нейронів РПа2 та РПа7 слимака *Helix lucorum* виявлено ендогенне походження їх імпульсної активності. Обговорюються питання про участь вхідного кальцієвого струму та ролі аксодендритного дерева в генерації пейсмеркерної активності.

Ключові слова: пейсмеркерна активність, осцилогенез, аксодендритне дерево.

#### Summary

**Kostyuchenko O.V., Korenyuk I.I.** *Endogenous pacemaker activity of isolated mollusc neurons // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1, 3 — 4.*

During the investigation of the isolated RPa2 and RPa7 neurons of snail *Helix lucorum* it was discovered that their impulse activity had endogenous nature. The questions of the participation of inward calcium current and the role of axodendritic tree in generation of pacemaker activity are being discussed.

Keywords: pacemaker activity, oscillogenesis, axodendritic tree.

УДК 595.799

**ВОЗНИКНОВЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ  
НЕЗДОСТРОИТЕЛЬНЫХ ИНСТИНКТОВ ПЧЕЛ МЕГАХИЛИД  
(APOIDEA: MEGACHILIDAE)**

*Иванов С. П.*<sup>1</sup>

*Предлагается схема эволюционного развития пчел семейства мегахилид, построенная на основе данных о строении гнезд и поведении самок. Выделено два этапа и четыре основных направления развития строительных инстинктов. Первый этап – формирование основных конструктивных элементов гнезда и ячейки. Второй – дивергентное развитие в двух направлениях: усиление структурной самостоятельности ячеек (к свободным гнездам) и последовательный отказ от конструктивных элементов ячейки (к гнездам с виртуальными ячейками). Выделено новое направление – развитие строительного "паразитизма". Определено место *Lithurgini*, как тупиковой ветви *Megachilidae*.*

Ключевые слова: эволюция, дикие пчелы, строение гнезд, поведение.

Эволюционная история пчел всегда была предметом особого внимания со стороны исследователей, занимающихся изучением пчелиных [3, 5, 7, 9, 10, 13, 15, 18, 22, 23]. Взгляды этих и некоторых других авторов на происхождение пчел и пути их эволюционного становления различны и часто не совпадают не только в деталях, но и в своих основных положениях. Наиболее полные сведения о разнообразии мнений по вопросу происхождения пчел и их критический анализ можно найти в недавно опубликованной книге В. Г. Радченко и Ю. А. Песенко [15]. Анализ множества новых данных по биологии пчел из литературных источников и собственных исследований, позволили авторам монографии выдвинуть свою версию эволюционной истории пчел. Версия основана на новой гипотезе происхождения и развития пчел и реконструкции морфобиологического образа первопчелы – ближайшего общего предка Apoidea.

Эволюционное развитие собственно мегахилид, по мнению авторов новой гипотезы, шло по двум основным направлениям. Первое направление – упрощение строительства ячеек, второе – его усложнение. В качестве отдельного, третьего направления рассматривается вторичный переход отдельных видов к выкапыванию гнезд в почве или выгрызанию их в растительных материалах.

Почти армейская локоничность характеристики эволюционного пути мегахилид объяснима. Семейство мегахилид – одно из процветающих семейств пчел, включает 118 родов, представители которых (около 4 тысяч видов) распространены по всему миру. Главная отличительная особенность мегахилид –

---

<sup>1</sup> Кафедра экологии и рационального природопользования, E-mail: krugorpmx@tnu.crimea.ua

исключительное разнообразие гнездовых построек. При этом отмечается необыкновенная гибкость строительных инстинктов, способность пчел одного вида заселять разные субстраты, менять общий план строения гнезда и отдельные детали строения ячеек, гнезда самых продвинутых видов обнаруживают сходство с гнездами самых примитивных. Гибкость инстинктов пчел, частый параллелизм, конвергенции и реверсии в их развитии по мнению ряда авторов сводят на нет все попытки создания естественной классификации гнездовых построек пчел. Именно по этой причине некоторые исследователи биологии пчел пришли к пессимистичному выводу о бесперспективности попыток построения классификации пчелиных гнезд, основанной на иерархическом принципе [15, 29].

Вместе с тем, очевидно, что эволюция гнездостроительных инстинктов пчел не могла идти независимо от эволюционных изменений и в морфологии, и физиологии не только пчел, но и их личинок и, что особенно важно отметить, протекала по тем же законам. Учет всей совокупности этих данных, как и эволюционная молодость пчел, на наш взгляд не усложняют, а скорее облегчают задачу восстановления эволюционного пути пчел по данным строения гнезд. Таким образом, причина неудач заключается не столько в сложности биологии пчел, сколько в отсутствии достаточно полных знаний о строении их гнезд. В настоящее время, достоверные сведения о строении гнезд имеются для очень небольшого числа видов пчел (не более 3%). Еще меньше известно о поведении пчел при их строительстве.

В настоящей работе предпринята попытка построения схемы эволюционного развития гнездостроительных инстинктов пчел семейства мегахилид. Реконструкция эволюционного пути этих пчел проведена на основании данных о строении гнезд пчел мегахилид и особенностях поведения самок при их строительстве. Большинство сведений получены автором работы в ходе многолетних исследований биологии гнездования пчел мегахилид в природе и в условиях искусственного разведения, а также анализа литературных данных.

## **ПРОМЕГАХИЛИДА И ЕЕ ГНЕЗДО**

### **Предыстория возникновения мегахилид**

Переход на питание пыльцой и нектаром личинок осинового предка пчел заключал в себе огромный потенциал для дальнейшего развития этой группы насекомых. Таким образом, малейшая возможность такого перехода должна была быть реализована без промедления при возникновении первых благоприятных условий. Минимальным, необходимым и достаточным условием такого перехода является, на наш взгляд, появление роющей осы, в ячейки которой достаточно регулярно попадали пыльца или нектар. Возможных причин такого попадания не так много:

- а) присутствие пыльцы на теле жертв осы-хозяйки;
- б) присутствие нектара в зобиках жертв;
- в) осыпание пыльцы с тела осы-хозяйки;
- г) специальный занос пыльцы для подкармливания личинки;

д) занос пыльцы и нектара для каких-то целей, не связанных с кормлением личинки.

Каждый из этих вариантов не кажется фантастическим. Однако последний вариант представляется наиболее вероятным, если предположить, что такой целью могло быть использование будущего корма в качестве замазки для укрепления стенок ячейки в очень рыхлом грунте. Основанием для такого предположения является то, что некоторые примитивные пчелы запасают пыльцу в такой форме, которая могла развиваться именно из замазки (см. последний раздел). Использование нектара для укрепления перегородок и пробки гнезда известно и у более продвинутых пчел [12]. Этот вариант хорош и тем, что пыльца присутствовала в ячейке постоянно и в большом количестве. Адаптации по сбору пыльцы и манипуляцией с ней могли развиваться медленно, и не требовалось точного совпадения времени их возникновения с перестройкой пищевых вкусов личинки (такого совпадения, вероятность которого не так уж велика, требует четвертый вариант). Первые два варианта предполагают переход личинки на питание растительной пищей, когда животной пищи в достатке, а третий - предполагает регулярную очистку тела осой от пыльцы именно в ячейке, и первое и второе представляется маловероятным.

Оса, перешедшая к заготовке провизии для личинки в виде пыльцы, то есть первопчела, не имела специализированной скопы (достаточно было иметь просто опушенное тело). Возможно, что эта оса была непривередлива и в отношении субстрата, то есть, гнездилась и в древесине, и в земле - не слишком твердой (не было морфологических приспособлений к выгрызанию твердого субстрата) и не слишком рыхлой (не было умения укреплять стенки и потолок ячейки). Гнездо такой пчелы, вероятно, было одначейковым (или ветвистым) со слабо выраженной по форме ячейкой в конце небольшого хода. Если придерживаться высказанной выше версии появления пыльцы и нектара в ячейке, хлебец покрывал большую часть стенок и потолка ячейки, а яйцо откладывалось в гротообразную полость в его середине. Пробка ячейки отсутствовала (если не считать таковым завал из субстрата у входа в ячейку). Весь строительный материал (для завала) брался пчелой со стенок хода или из боковых отнорков. Гнездо не имело конечной пробки.

При создании данной реконструкции первопчелы и ее гнезда мы исходили из принципа – признаки первопчелы и ее гнезда не могут быть совершеннее тех, которые присущи некоторым известным, ныне существующим видам пчел и оцениваются как примитивные.

И по морфологии, и по строению гнезда это насекомое почти ничем не отличалось от осы. Тем не менее, это была уже пчела по главному признаку – питание личинки пыльцой и регулярная доставка ее в ячейку самкой. Ее дальнейшее развитие теперь пошло по пути решения чисто пчелиных проблем: как обеспечить чистоту корма от осыпающихся стен и потолка ячейки, какой консистенции и формы должен быть хлебец, куда и когда откладывать яйцо? Последний вопрос далеко не праздный, поскольку первопчела, скорее всего, приносила в ячейку несколько жертв и откладывала яйцо на первую.

### Гнезда в растительном субстрате

Для первопчел, чаще гнездящихся в растительном субстрате (древесине), не существовало проблемы загрязнения корма, если древесина не была слишком рыхлой. Древесина по известным причинам не должна была быть и слишком влажной. Поэтому эти пчелы вынуждены<sup>1</sup> были осваивать все более твердую и сухую древесину. Именно с этого момента начинается история пчел мегахилид и формируется первый специфический морфологический признак этих пчел – шипы на вершинах передних и средних голеней самок. Этот признак выявлен Радченко и Песенко [15] и определен ими как синапоморфия для всех мегахилид. Необходимость выгрызть основной ход гнезда и ячейки в твердой древесине, и использование при этом ног в качестве опоры привело к тому, что основные структуры для транспортировки пыльцы (скона) начали формироваться на стернитах брюшка. Так возник еще один общий для пчел мегахилид признак – брюшная щетка.

При описании образа жизни первопчелы мы допустили, что уже она могла использовать древесину как субстрат для гнездования. Столь раннему переходу к гнездованию в древесине нет никаких заметных препятствий. Более поздний переход, наоборот, затруднен теми специфическими навыками обработки ячейки, которые сразу же начали развиваться у земляных пчел. Таким образом, гнездо промегахилиды могло иметь строение, схема которого приведена на рисунке 1.

В соответствии с пчелиной техникой выгрызания канала (ее можно сравнить с работой стамеской, но не сверлом), гнездовой канал такого гнезда всегда шел поперек волокон ствола дерева. Расширение хода для полости ячейки требовало несколько больших усилий, поскольку в этом случае часть работы приходилось делать вдоль волокон. Вероятно, по этой причине пчелы вскоре отказались от выгрызания специальной полости для ячеек и приобрели способность устраивать ячейки в цилиндрических каналах (рис. 2). Переход к закладке ячеек в конце цилиндрического канала инициировал процесс формирования более компактного хлебца, а большие затраты времени и сил на выгрызание хода в твердой древесине не могли не подтолкнуть пчел к попыткам перейти к размещению хотя бы небольшого числа ячеек в линию. Это стало возможно по мере придания завалу у входа в ячейку некоторой компактности (возможно за счет добавления в опилки немного нектара). Так произошло появление первых линейных гнезд (рис.3).

### ПЕРЕХОД В ГОТОВЫЕ ПОЛОСТИ

Способность закладывать линейные гнезда в цилиндрических полостях позволила самкам пчел почти без перестройки инстинктов перейти к заселению готовых

---

<sup>1</sup> Здесь и далее, употребляя подобные выражения, автор лишь отдает дань привычному для восприятия стилю изложения, не подразумевая ни принуждения, ни стремления пчел к какой-либо цели. Механизм возникновения любых новых поведенческих актов – выживание пчел, обладающих наиболее рациональным, а значит конкурентно способным, поведением.



полостей и в древесине, и в полых стеблях (рис. 4). Переход пчел в готовые полости значительно расширил их экологическую нишу, это был переход в новую обширную адаптивную зону. Ее освоение сдерживалось только одним – дефицитом строительного материала для пробок ячеек. Выход был найден – переход на строительный материал, собираемый вне полости гнезда. Материала, подходящего для этих целей, оказалось в избытке. В качестве основных материалов пчелы стали использовать тонкие растительные волокна (счищая опушение с листьев некоторых растений), листья растений в пережеванном виде или в виде пластинок круглой формы, смолу, влажную землю. Все эти материалы достаточно пластичны и при определенном навыке их применения давали прочные и не занимающие много места пробки ячеек. Именно в это время в ходе строительной специализации возникли предки *Megachilini* (пчелы-листорезы), *Anthidiini* (пчелы-шерстобиты), *Osmiini* (пчелы-лепщицы).

Благодаря пластичности нового строительного материала, пробке ячеек с внешней стороны стала придаваться форма дна ячейки. Так впервые появилось дно ячейки, построенное (а не выгрызенное) самкой. Функции крышки ячейки и дна следующей за ней ячейки слились в новом образовании – перегородке. Вместе с этим появилась возможность заселять очень длинные полости “без дна”, ограничивая их специальной перегородкой (дно первой ячейки – дно гнезда). И, наконец, появилась настоящая пробка гнезда в виде одной из перегородок, закрывающих вход в полость трубки (рис.5). Следует отметить, что многоячейковые гнезда с линейным расположением ячеек появились не сразу, а по мере формирования ряда приспособлений, обеспечивающих беспрепятственный выход молодого поколения. На этом этапе сформировался механизм обратного выплода пчел [4], а также определенный порядок расположения полов в последовательном, теперь уже немалом ряду ячеек.

Возможность именно такого пути перехода к гнездованию в готовых полостях подтверждается тем, что гнезда переходного типа (рис.4) иногда строят в трубках полых стеблей пчелы, обычно выгрызающие каналы в древесине – *Lithurge fuscipennis* (наблюдения автора).

Такие гнезда по внешнему виду ничем не отличаются от гнезд некоторых современных видов пчел-жильцов, но они имеют одно, но существенное отличие – они могут быть отстроены только в трубках определенного диаметра. И вот почему. Полость ячейки гнезда у пчел выполняет, помимо защитных, еще одну важную функцию – она служит мерой количества корма, предназначенного для одной личинки. Пчела может оценить количество корма, только соизмерив его с размером внутренней полости ячейки. Осуществляя поиск места для гнезда, и попадая в каналы большого диаметра, превышающего привычный диаметр ячейки, пчелы просто отвергают их, потому что врожденное представление пчелы о размерах ячейки и параметры такой полости не совпадают.

## ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПОЛНОКОМПОНЕНТНЫХ ЯЧЕЕК

Обеспечить нормальный объем ячейки в полостях большого диаметра можно было, только приобретя способность строить стенки ячеек. Можно предположить, что стенки возникли как продолжение дна, поскольку именно так выглядит процесс их возведения у большинства пчел. Это означает, что изначальная функция стенок ячеек у пчел мегахилид не укрепление прочности ячейки, как считалось ранее, а обеспечение гомоморфности полости ячеек в каналах большого диаметра. Подтверждение этого мы видим в том, что у пчел, остановившихся на этой стадии развития строительных инстинктов, стенки ячеек увеличиваются с увеличением диаметра гнездовой полости до очень большой толщины (рис. 7). В самых узких полостях стенки ячеек очень тонкие, представлены фрагментарно или вообще отсутствуют, как это наблюдается в гнездах *Hoplitis adunca*, *H. bidentata*, ряд видов *Megachile*, *Anthidium florentinum*, *A. manicatum*, *Paranthidiellum lituraturatum* (наблюдения автора).

На этом этапе развития строительных инстинктов пчел впервые появились полнокомпонентные ячейки, имеющие дно, стенки и пробку. Пробка ячейки стала встраиваться в горловину ячейки.

С появлением края ячейки, оформленного в виде горловины, и пробки ячейки, обособленной от дна следующей, ячейки получили определенную независимость друг от друга. В связи с этим появилась возможность экономить строительный материал и объем полости канала за счет смещения ячеек относительно осевой линии гнезда (рис. 14). В трубках очень большого диаметра и в полостях произвольной формы ячейки в гнездах таких видов пчел располагаются мозаично (рис. 16). Гнезда этих двух типов известны для *Antocora* [24, 26]. Наклонное положение ячеек, а затем и вертикальное (рис. 17) при достаточно хорошем качестве стенок ячейки, позволило перейти к более жидкой консистенции хлебца. Именно из гнезд такого типа возникли гнезда в углублениях субстрата (рис. 18) и далее - свободные гнезда (рис. 19).

Наиболее совершенные в искусстве строительства ячеек пчелы этого направления эволюции, за счет полной обособленности ячеек друг от друга смогли перейти к спорадическому или постоянному сооружению одна-ячейковых гнезд (рис. 20, 21 [17], 50).

Именно в этой группе пчел обнаруживаются в наибольшем числе виды, самки которых используют несколько видов строительных материалов или композиций из них.

Пчелы мегахилы (листорезы), в силу особенностей, используемого для строительства стенок материала (вырезки листьев), в своем большинстве не смогли преодолеть строго линейного расположения ячеек в гнездах. Это исключало переход мегахил к гнездованию в широких полостях за счет мозаичного расположения ячеек. Но и здесь мы обнаруживаем приемы, позволяющие этим пчелам экономить объем полости и строительный материал. Стаканчики ячеек гнезд мегахил, предназначенные для самцов, заполняются кормом наполовину, но следующая ячейка

встраивается в нее таким образом, что заполняет не использованный объем. Ячейка создается как обособленная единица гнезда, но после откладки яйца ее пространство отдается в жертву экономии общего объема гнездовой полости.

У мегахил была реализована еще одна возможность сэкономить объем полости ячейки - изготовление хлебцев, заполняющих почти всю полость ячейки и повторяющих ее форму.

В очень больших полостях ячейки гнезд мегахил могут быть расположены в несколько рядов (рис. 11) или иметь специальные подпорки (рис. 12, гнездование *Megachile genalis* [2]). Для мегахил, оказывается, возможны и свободные - трех, двух и одноячейковые гнезда (рис. 13, найдены В. Раевским в Карадагском природном заповеднике и А. Миловановым в пос. Гвардейское в Крыму).

Самки некоторых видов пчел, в редких случаях или преимущественно в отдельных популяциях, или постоянно выгрызают в почве или в мягкой сердцевине стеблей растений каналы, которые используют для закладки (рис. 8, 9). Эту способность проявляют самки видов разных систематических групп, находящихся на разном уровне развития инстинктов. Исходя из этого, было бы не правильно рассматривать эти случаи, как отдельное регрессивное направление эволюции пчел. Эти виды пчел просто никогда не теряли способность выгрызать субстрат, а сохраняли его как дополнительный вариант гнездования. Сохранению этих навыков, возможно, способствовала необходимость чистить трубки перед заселением.

## ОТКАЗ ОТ СТЕНОК

### Гнезда с монолинейными ячейками

Большие затраты времени на изготовление стенок ячеек в полостях большого диаметра для какой-то группы пчел оказались слишком большими. Эти пчелы отказались от строительства стенок, но оставили их крайнюю переднюю часть – горловину ячейки. В трубках среднего диаметра она выглядит как порог перед входом в ячейку. На наличие такого порога в гнездах *O. rufa* и *O. cornuta* впервые обратил внимание Малышев [8], считая их рудиментами стенок. Порог был обнаружен и у других видов [20, 1]. На наш взгляд, это не просто рудименты. Остатки стенок в таких гнездах, как предположил Гартман, выполняют функции ориентира, позволяющего самке оценивать количество помещаемого в ячейку корма. В узких трубках порог выглядит как маленькие нащепки из земли, а в широких – как полностью оформленная горловина ячейки. В гнездах *O. rufa* порог располагается всегда на одном и том же расстоянии (в среднем 12 мм) от дна ячейки. Естественно, что при этом ячейки имеют разный внутренний объем в трубках разного диаметра (рис. 22-24). Постоянной остается только длина ячейки, но этого оказывается достаточно для оценки количества провизии. В очень узких трубках (меньше 6 мм) эти пчелы не могут заготовить пыльцы больше определенного веса. В таких гнездах мы обнаруживали только ячейки с самцами (рис. 47). Порог иногда случайно

засыпается пылью и тогда размер провизии в такой ячейке резко увеличивается, что подтверждает отмеченное предназначение порога. Строго говоря, длина ячеек в гнездах *Osmia rufa* никогда не бывает постоянной. На это обращали внимание многие исследователи [30, 12,]. Статистическая обработка данных показала, что длина ячеек в гнездах *Osmia rufa* уменьшается закономерно от первой ячейки к последней. Разница в длине первой и последней ячейки может быть существенной (иногда более чем в два раза), но никогда эти изменения не зависят от диаметра полости (неопубликованные данные автора).

### Гнезда с монообъемными ячейками

Гнезда с монолинейными ячейками существенно экономят время на строительство стенок, но и они имеют недостатки – неэкономное использование объема канала в широких трубках и невозможность полноценного использования предельно узких трубок. Эти недостатки преодолели пчелы, которые отказались от постоянной длины ячеек и порога как ориентира для оценки количества провизии и перешли к оценке количества провизии по энергетическим затратам на ее сбор или, абстрагируясь от линейных параметров ячейки, перешли к оценке ее объема. В гнездах таких видов, отстроенных в узких каналах, расстояние между перегородками больше, а в широких – меньше средней величины (рис. 26-28). Такая зависимость отмечена в гнездах *Neгиades truncorum* [16,12], нескольких видов *Protergiades* [25, 27]. Непосредственные промеры параметров ячеек в гнездах *O. cornuta*, *O. coerulescens*, *O. siversii*, проведенные автором, показали, что в трубках разного диаметра ячейки сохраняют постоянный объем. Иногда (*O. cornuta*), или даже, как правило (*O. coerulescens* [1,], *O. georgica*, [20]), перед началом заготовки провизии в ячейку такие пчелы строят подобие порога. Однако он никогда, даже в трубках большого диаметра, не выглядит как горловина (чаще всего, это кольцо с неровными краями) и по своему происхождению является не краем данной ячейки, а началом пробки следующей. Его положение почти точно ограничивает пространство полости определенного объема в трубках любого диаметра. Это прямое свидетельство способности этих пчел непосредственно оценивать объем ячейки, абстрагируясь от ее линейных параметров.

Как и пчелы, которые строят монолинейные ячейки, такие пчелы могут заселять и трубки очень большого диаметра, и даже щелеобразные полости, переходя к нелинейному расположению ячеек (рис. 25, 29, 49). Общий вид гнезд этих двух типов абсолютно одинаков (вот почему их не различал Малышев и другие исследователи), но, по сути, это конвергентное сходство. Отличить такие гнезда в законченном виде можно только по характеру прикрепления перегородок к стенкам полости трубки.

Возможность без особых проблем заселять трубки предельно малого диаметра привела к появлению (и в этой линии эволюции) хлебцев, заполняющих почти весь объем ячейки и повторяющих ее форму (рис. 44 в сравнении с 41, 47, 48). Таким образом, был достигнут еще один уровень экономии объема гнездовой полости. При этом важно отметить, что ячейка окончательно потеряла овальную нативную

форму. Перегородка стала совершенно плоской и фактически стала выполнять только одну, последнюю функцию: защита яйца от напора пыльцы, которую загружает самка в следующую ячейку. Функция разделения провизии на порции, как оказалось, не так существенна (см. следующий раздел).

Переход во все более тонкие трубки (рис. 31) в рамках этого эволюционного направления с параллельным изменением пропорций тела (сужение и удлинение) характерен для пчел *Chelostoma* и *Heriades*. Большинство же видов пчел, строящих гнезда с монолинейными и монообъемными ячейками, относятся к роду *Osmia*.

### **Гнезда с виртуальными ячейками**

Развитие тенденции экономии на строительных работах привела к тому, что у некоторых видов перегородки между ячейками стали очень тонкими, почти прозрачными (*O. siversii*, рис. 44). Следующий шаг был сделан пчелами *Metallinella brevicornis*. В гнездах пчел восточноевропейских популяций этого вида перегородки между ячейками не обнаружены [14, 15]. В Крыму пчелы этого вида заселяют полости самой разной формы и происхождения, в том числе и гнезда-ловушки. Наблюдения за поведением самок и вскрытие гнезд показали, что самка откладывает яйцо в специальную полость, стенки которой более пропитаны нектаром, чем остальная пыльцевая масса (рис. 52). После откладки яйца самка старательно выравнивает вертикальную поверхность пыльцевой массы и начинает приносить в гнездо следующие порции сухой пыльцы. Пыльцевая масса, предназначенная для каждой личинки отделяется с двух сторон прослойками пыльцы обильно пропитанными нектаром. При вскрытии гнездовой трубки “колбаска” пыльцы четко разделяется на отдельные цилиндрики, в каждом из которых находится по одному яйцу. Таким образом, ячейки в гнезде как бы есть, но они не имеют ни одного элемента материальной части – нет ни дна, ни стенок, ни пробки. Такие виртуальные ячейки занимают в гнездовой полости строго определенный объем, то есть по сути являются монообъемными. В узких трубках расстояние между камерами с яйцами больше, а в более широких - меньше (рис. 32–34). В очень больших каналах линейное расположение меняется на мозаичное (рис. 35).

### **СТРОИТЕЛЬНЫЙ “ПАРАЗИТИЗМ”**

Пчелы *Osmia cerinthidis*, заселяя полые трубки, очень часто прерывают ряд ячеек пустым пространством, часто закладываются одиночные ячейки (рис. 48). Размер их ячеек по всем параметрам колеблется в необычно большом диапазоне. Пыльцевые хлебцы имеют относительно жидкую консистенцию и при соприкосновении с перегородкой ячейки теряют часть нектара, который беспрепятственно впитывается в нее. Такое крайне нерациональное использование гнездовой полости и пищевых запасов объясняется тем, что в норме эта пчела заселяет брошенные гнезда пчел *Anthophora*, запасая провизию в ячейках этих пчел. Такой способ гнездования привел к утрате способности самок оценивать объем полости будущей

ячейки и располагать ячейки в плотном последовательном ряду. Утрата самками пчел *O. cerinthidis* определенных строительных навыков и использование ими хотя и брошенных, но чужих гнезд напоминает паразитизм, хотя, по сути, таковым не является.

Трудно судить, насколько широко распространен среди мегахилид такой способ гнездования. Здесь необходимы более точные и полные сведения об обстоятельствах гнездования и строении гнезд тех видов, которые используют для закладки своих гнезд гнезда других видов. Возможно, что именно принадлежностью к этому типу гнездования, можно объяснить некоторые странные особенности гнездования *Heriades variolosa* [19], *Osmia flavicornis* [11] и *Osmia arequipensis* [21 по 15].

### ГНЕЗДА С КОММУНАЛЬНЫМИ ЯЧЕЙКАМИ

Гнездование пчел рода *Lithurge* существенно отличается от всех известных способов гнездования пчел мегахилид [3, 6, 28]. Эти пчелы выгрызают ходы для гнезда в древесине; пыльца, приготовленная для питания личинок, забивается в боковые отпорки основного хода. Яйца откладываются в камеры внутри пыльцевой массы, которая не разделена на отдельные для каждой личинки ячейки (рис. 37, 38, 53). Пробки рыхлые, из мелких скорее щепок, чем опилок. Такой тип гнездования, на наш взгляд, является результатом отклонения литургов от основного пути развития гнездостроительных инстинктов пчел мегахилид на самом раннем этапе. Сразу после перехода к гнездованию в цилиндрических каналах, литурги пошли по особому пути. Перейдя на закладку ячеек в боковых отпорках, и еще не имея навыков строительства надежной пробки, литурги столкнулись с проблемой – как защитить яйцо от напора пыльцы, которой самка заполняла следующую ячейку. Самка стала откладывать яйцо все дальше в глубь ячейки, так что со временем оно оказалось внутри камеры (рис. 53). Когда края камеры сомкнулись, пчела перестала видеть яйцо после его откладки. Потеря релизера перехода на акт изготовления пробки, привела к тому, что самка вслед за откладкой яйца тут же приступала к запасанию провизии для следующей личинки. И так до конца отпорка, который только в конце забивался пробкой прямо поверх пыльцы. Такой характер пробки не требовал дальнейшего совершенствования искусства ее изготовления или перехода к более пластичному материалу. Так наши славные литурги оказались в тупике. Сходство в способе размещения яйца с пчелами рода *Metallinella* (рис. 52), в данном случае, носит конвергентный характер. И поскольку хлебец не разделяется на отдельные порции, хотя и предназначен нескольким личинкам, такие гнезда можно назвать гнездами с коммунальными ячейками.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход предковой формы мегахилид к выгрызанию канала гнезда в древесине произошел на самой ранней стадии становления надсемейства пчел. Стремительное развитие мегахилид началось с момента выхода их в новую обширную

адаптивную зону – использование для закладки гнезд готовых каналов. Этот переход был обеспечен двумя основными преадаптациями - отказ от нативной формы ячейки и переход к использованию более пластичных, привнесенных извне строительных материалов. На этом этапе закончилось формирование основных “рукотворных” (изготавливаемых) конструктивных элементов ячейки – дна, стенок, горловины и пробки ячейки.

Дальнейшая эволюция гнездостроительных инстинктов пчел пошла по двум направлениям. Первое - упрочение структурной самостоятельности ячеек и их независимости от гнездовой полости. Вершина пути - истинные одноячейковые и многоячейковые свободные гнезда.

Второе дивергентное направление эволюции – последовательный отказ от конструктивных элементов ячейки. Максимальная реализация этих тенденций (через этапы гнезд с монолинейными и монообъемными ячейками) привела к отказу от всех конструктивных элементов ячейки и появлению гнезд с виртуальными ячейками.

В качестве отдельного направления эволюции (в силу принципиальных, отличий модуса гнездового поведения) можно рассматривать развитие строительного “паразитизма”.

Третий (первый по хронологии отхода от основного пути развития пчел) и самый короткий путь развития прошли *Lithurgini*, остановившись на этапе гнезд с коммунальными ячейками.

В процессе эволюционного становления гнездостроительных инстинктов пчел мегахилид, нашли свое отражение большинство явлений, которые составляют суть морфогенеза - дивергентное и конвергентное развитие, преадаптации, анаболии, смена функций, преодоление лимитирующих факторов с выходом в новую адаптивную зону, олиго и полимеризация и даже своеобразная неотения (при первом отказе от нативной формы ячейки). Представленная картина эволюционного развития инстинктов пчел мегахилид, в целом, находится в соответствии с систематической дифференциацией этого семейства. Дальнейшее накопление знаний о гнездовании пчел мегахилид послужит взаимному обогащению этих двух подходов в познании эволюционной истории пчел.

Автор выражает благодарность за поддержку на всех этапах данной работы Л. Г. Апостолову, а также М. В. Ончурову за компьютерное оформление рисунков.

### **Список литературы**

1. Волошина Т.А. Перспективы введения в культуру местных видов диких одиночных пчел – опылителей люцерны // Труды Зоол. ин-та АН СССР. 1984. - Т.128. - С. 87-93.
2. Гребенников В.С., Гребенников С. В. Пчелы - в...луке // Советская Сибирь. - 2000. - N. 24. - С.3.
3. Гутбир А. О классификации и развитии гнезд ос и пчел // Труды Рус. энтомол. о-ва. - 1916. - Т.41, N 7. - С.1-57.
4. Иванов С.П. О некоторых закономерностях отрождения имаго в гнездах мегахилид (*Hymenoptera*, *Apoidea*) – В кн.: Эколого-морфологические особенности животных и среда обитания. Сб. научн. тр. - Киев: Наук. думка, 1981. - С. 99-100.
5. Малышев С.И. К вопросу о классификации пчелиных и осиных гнезд // Рус. энтомол. обзор. - (1917) 1921. - Т.18. - С.1-19.

6. [Мальшев С.И.] Malyshev S.J. Nistgewohnheiten der Steinbienen *Lithurgus Latr.* (Apoidea) // *Ztschr. Morphol. u. Okol. Tiere.* - 1930. - Bd.19, H.1. - S.116-134.
7. [Мальшев С.И.] Malyshev S.J. The nesting habits of solitary bees. A comparative study. // *Eos.* - (1935) 1936. - T.11, cuad.3. - P.201-309.
8. [Мальшев С.И.] Malyshev S.J. Lebensgeschichte der Osmien (*Osmia Latr.*) (Hymen. Apoidea) // *Zool.Jb. (Abt.Syst.).* - 1937. - Bd 69, H.2. S.93-176.
9. Мальшев С.И. Пути и условия возникновения инстинктов пчел (Hymenoptera, Apoidea) в процессе эволюции // Труды Всес. энтомол. о-ва. -1951. - Т.43. - С.83-114.
10. Мальшев С.И. Становление перепончатокрылых и фазы их эволюции. - М.; Л.: Наука, 1966. - 326 с.
11. Мариковская Т.П. Новые данные по биологии некоторых видов колониальных пчелиных (Hymenoptera, Megachilidae) Юго-Востока Казахстана // *Энтомол. Обзор.* - 1968. - Т.47, вып.4. - С.796-805.
12. Мариковская Т.П. Пчелиные-опылители сельскохозяйственных культур. - Алма-Ата: Наука, 1982. - 115 с.
13. Расницын А.П. Происхождение и эволюция перепончатокрылых насекомых. // Труды Палеонтол. ин-та АН СССР. - 1980. - Т.174. - 191 с.
14. Радченко В.Г. Новый тип гнезда без ячеек, обнаруженный у пчелы *Metallinella atrocaerulea* (Hymenoptera, Megachilidae) // *Энтомол. обзор.* - 1978. - Т. 57, вып.3. - С.515-519.
15. Радченко В.Г., Песенко Ю.А. Биология пчел (Hymenoptera, Apoidea). - Санкт-Петербург, 1994. - 350 с.
16. Correia M.M. Notes sur la biologie d'*Heriades truncorum L.* (Hymenoptera Megachilidae) // *Apiologie.* - 1976. - Vol.7, N 2. - P169-187.
17. Eickwort G.C. Biology of the European mason bee, *Hoplitis anthocopoides* (Hymenoptera: Megachilidae) in New York State. *Search Agric. Entomol. (Ithaca)* - 1973. - Vol.3, N2. - 31 p.
18. Eickwort G.C., Matthews R.W., Carpenter J. Observations on the nesting behavior of *Megachile rubi* and *M.texana* with a discussion of the significance of soil nesting in the evolution of megachilid bees (Hymenoptera: Megachilidae) // *J. Kansas entomol. Soc.* - 1981. - Vol.54, N 3. - P557-570.
19. Fisher R.L. A nest of *Heriades variolosus* (Cress.); (Hymenoptera: Megachilidae) // *Canad. Entomol.* - 1955. - Vol.87, N 1. - P.33-36.
20. Hartman C.G. Note on the habits of *Osmia georgica* Cresson as ascertained by the glass-tube method // *Psyche.* - 1944. - Vol.51, N 3/4. - P.162-165.
21. Janvier H. Le nid et la nidification chez quelques abeilles Andres tropicales // *Ann. Sci. Nat. (Zool.).* - 1955. - (Ser.11), t.17, fasc.2. - P.311-349.
22. Michener C.D. Evolution of the nests of bees // *Amer. Zool.* - 1964. - Vol.4, N 2. - P.227-239.
23. Nielsen E.T. Quelques procedes ameliores a employer a l'etude de nids des hymenopteres solitaires // *Entomol. Medd.* - 1931. - Bd.17, h.5. - P.312-318.
24. Parker F.D. A Nest description and associates of three american bees of the genus "Anthocopa" Lepelletier (Hymenoptera: Megachilidae) // *Pan-Pacific Entomol.* - 1975. - Vol.51, N 2. - P.113-122.
25. Parker F.D. A new *Proteriades* reared from trap stems, its biology and nest associates (Hymenoptera: Megachilidae) // *Pan-Pacif. Entomol.* - 1976. - Vol.52, N 1. - P73-80.
26. Parker F.D. Nest of *Anthocopa enceliae* (Cockerell) and *A. Elongata* (Michener) // *Pan-Pacific Entomol.* - 1977. - Vol.53, N 1. - P.47-52
27. Parker F.D. Biology of the bee genus *Proteriades Titus* (Hymenoptera: Megachilidae) // *J. Kansas entomol. Soc.* - 1978. - Vol.51, N 2. - P.145-173.
28. Roberts R.B. The nesting biology, behavior and immature stages of *Lithurge chrysurus* an adventitious wood-boring bee in New Jersey (Hymenoptera: Megachilidae) // *J. Kansas entomol. Soc.* - 1978. - Vol.51, N 4. - P.735-745.
29. Sakagami S.F., Michener C.D. The nest architecture of the sweat bees (Halictinae). A comparative study of behavior. // *Lawrence: Univ. Kansas Press*, 1962. - VI. - 135 p.
30. Tasei J.-N. Le comportement de nidification chez *Osmia (osmia) cornuta Latr.* et *Osmia (Osmia) rufa L.* (Hymenoptera Megachilidae) // *Apiologie.* -1973. - Vol.4, N 3. - P.195-225.



### Summary

*Ivanov S. P. Origin and evolutionary development of nest construction instinct megachilid bees (Hymenoptera: Megachilidae)*

*The scheme of evolutionary development of megachilid bees on the base of nests construction and females behaviour data. Two stades and four basic directions of construction instincts were distinguished. The first stage is formation of basic constructive elements of the nest and cells. The second one is divergent development in two directions: intensification of structural independency of cells (to nesting on exposed surfaces) and successive rejection from constructive elements of cells (to nests with virtual cells). The new direction – development of constructive "parasitism" was distinguished. The position of Lithurgini as dead lock branch of megachilid was determined.*

Key words: evolution, bee, nesting, behaviour.

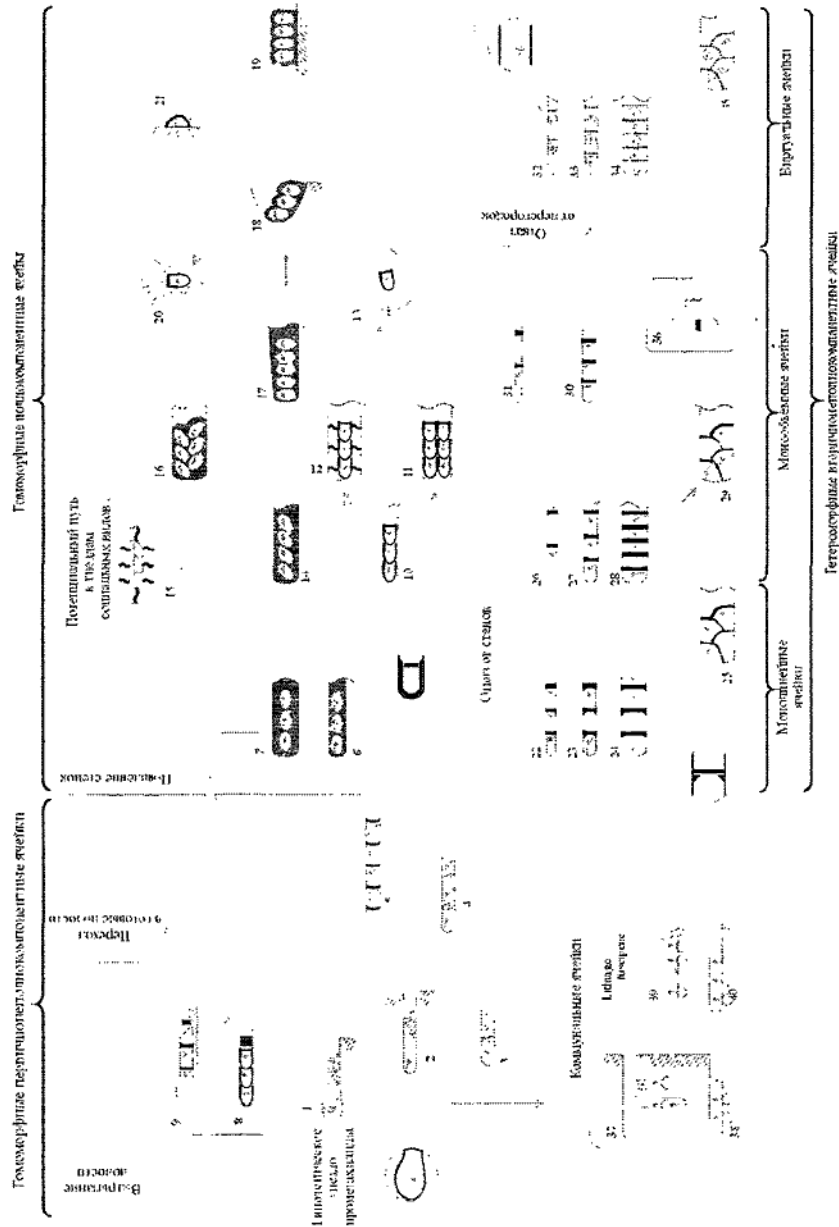


Рис. 1- 40. Схема эволюционного развития гнездостроительных инстинктов пчел мегахилид.

1 - гипотетическое гнездо промегахилиды; 2 - гнездо без специальной ячейковой полости; 3 - мало-ячейковое линейное гнездо; 4 - гнездо в готовой полости; 5 - многоячейковое гнездо предковых форм Megachilini, Anthidiini, Osmiini; 6, 7 - гнезда мегахилид на стадии появления стенок (в круге - профиль стилизованной ячейки); 8 - гнезда Megachile maritima, M. lagopoda и других видов, выгрызающих каналы в почве; 9 - гнездо Paranthidium lituratum в стебле Asphadeline, канал выгрызен самкой; 10-13 -

гнезда *Megachile* в узких и широких полостях и гнездо, расположенное открыто на листике; 14, 16 - гнезда *Anthosora* в широких и очень широких или щелевидных полостях; 17-19 - последовательные стадии перехода к свободным гнездам; 20, 21 - одноячейковые гнезда *Anthosora* и *Hoplitis anthosoroïdes* на вертикальной стенке; 22-25 - гнезда *Osmia rufa* в полостях разного диаметра; 26-29 - гнезда *Osmia cornuta* в полостях разного диаметра; 30 - гнезда *Osmia* с новым типом хлебца и предельно утонченными перегородками; 31 - гнезда *Chelostoma* в тончайших трубках; 32-35 - гнезда *Methallinella brevicornis* в полостях разного диаметра; 36 - гнездо *Osmia cerinthidis* в ячейке гнезда *Anthophora*; 37-40 - гнезда *Lithurge fuscipennis* в древесине и полых трубках.

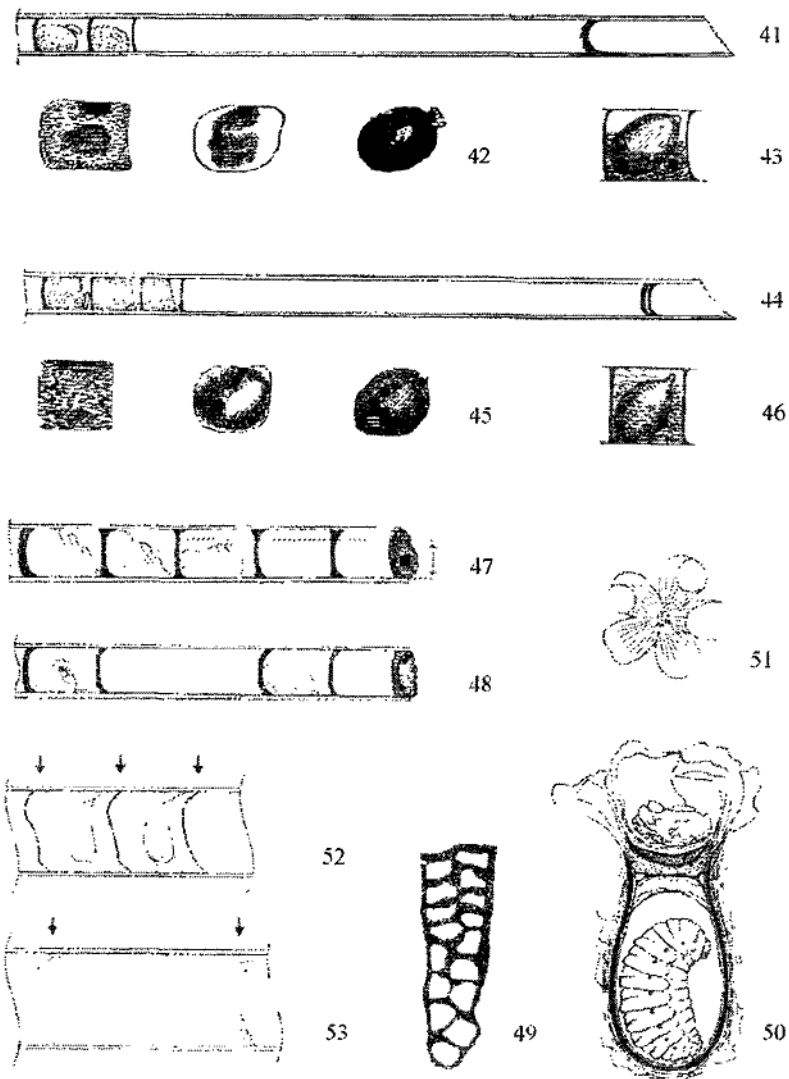


Рис. 41–53. Гнезда пчел мегахилид и элементы их строения.

41-43 - гнездо *Osmia aterrima*, коконы разной степени очистки от экскрементов и наружного слоя, профиль ячейки с коконом осы *Sariga*; 44-46 - гнездо *Osmia siversii*, коконы разной степени очистки, профиль ячейки с коконом *Stelis*; 47 - гнездо *Osmia rufa*, пунктирная линия указывает предельный диаметр трубок, в которых могут быть заложены ячейки самок; 48 - гнездо *Osmia cerinthidis* в полый трубке; 49 - гнездо *Osmia rufa* в шелевидной полости; 50 - одноячейковое гнездо *Anthosora* sp., отстроенное среди листиков в куртине злака *Festuca*; 51 - цветок *Geranium*, лепестки обрезаны *Anthosora*; 52 - фрагмент гнезда *Metallinella brevicornis*, стрелками показаны пропитанные нектаром слои пыльцы, разделяющие ячейки; 53 - фрагмент гнезда *Lithurge fuscipene* с редкой одноячейковой ячейкой в пустотелом стебле *Fragmites*, стрелками обозначены перегородки. Все рисунки оригинальные.

УДК 581.1

**ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДНОГО ЗАСОЛЕНИЯ И РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА  
НА СОДЕРЖАНИЕ БЕЛКА И АКТИВНОСТЬ ПЕРОКСИДАЗЫ  
В КОРНЯХ КУКУРУЗЫ**

*Калинина Н.А., Кабузенко С.Н.<sup>1</sup>*

*Исследовали содержание белка и активность пероксидазы в корнях трёхдневных проростков кукурузы. Установили, что 0,1 н хлоридное засоление снижало содержание общего белка и значительно увеличивало активность пероксидазы. Регуляторы роста оказали защитное действие на изученные параметры.*

Ключевые слова: кукуруза, пероксидаза, общий белок, хлоридное засоление, регуляторы роста

Адаптивные реакции растительного организма в ответ на любое отклонение от экологической нормы связаны с изменением ферментативной активности. В условиях засоления активность отдельных ферментов может возрастать либо, напротив, снижаться, что зависит от специфики их действия, солеустойчивости культуры, а так же от длительности и силы воздействия фактора [1]. В механизме адаптации растений к солевому стрессу важная роль принадлежит ферменту пероксидазе, активность которого в указанных условиях направлена на ликвидацию перекисных соединений, образующихся в растительных клетках в результате нарушений метаболизма [2, 3]. У большинства культурных растений отмечено повышение активности пероксидазы в ответ на действие засоления средней и слабой степени и её снижение при экстремальном воздействии [4, 5]. Аналогичная закономерность в некоторых работах отмечается и для изменения общего содержания белка в растениях, что может отражаться на активности отдельных ферментов [6, 7].

Наши исследования показали, что применение экзогенных регуляторов роста, таких как ивлин и препарат продуктов термофильного метанового брожения (ПТМБ) отходов спиртодрожжевого производства, наряду с экзогенным фитогормоном 6-БАП, способствует нормализации ростовых процессов, что свидетельствует о повышении адаптивных возможностей растительного организма [8]. С целью углубления понимания механизмов адаптивного действия регуляторов роста в условиях засоления нами изучено их влияние на содержание общего белка и активность фермента пероксидазы в растениях кукурузы на ранних этапах онтогенеза.

**МЕТОДИКА**

Семена кукурузы сорта Одесская 10 проращивали в чашках Петри при температуре 26°C на пресном фоне и в 0,1 н растворе NaCl, а так же при добавлении в

---

<sup>1</sup> Кафедра физиологии растений и биотехнологии

указанные среды проращивания одного из регуляторов роста – 6-БАП, ивина или ПТМБ. Оптимальные концентрации этих биологически активных веществ были установлены предварительно. На пресном фоне использовали следующие концентрации регуляторов: 2,5 мкг/л 6-БАП, 25 мг/л ПТМБ, 2 мг/л ивин, а в условиях хлоридного засоления – 2,5 мкг/л 6-БАП, 75 мг/л ПТМБ, 10 мг/л ивин. Контрольные семена проращивали на воде.

Через трое суток от начала проращивания в корнях полученных проростков определяли содержание белка по методу Лоури [9] и измеряли активность пероксидазы по методу Бояркина [10].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные данные свидетельствуют о значительном снижении содержания белка в корнях трёхдневных проростков кукурузы на солевом фоне (табл. 1).

Таблица 1  
Содержание белка в корнях кукурузы сорта Одесская 10

| Вариант                | Содержание белка,<br>мг/г сырой ткани | Процент       |                 |
|------------------------|---------------------------------------|---------------|-----------------|
|                        |                                       | к контролю, % | к 0,1 н NaCl, % |
| Контроль               | 31,10±1,4                             | 100,0         | –               |
| 0,1 н NaCl             | 17,38±0,7                             | 55,9          | 100,0           |
| NaCl + 2,5 мкг/л 6-БАП | 22,52±1,0                             | 72,4          | 129,6           |
| NaCl + 75 мг/л ПТМБ    | 18,32±0,5                             | 58,9          | 105,4           |
| NaCl + 10 мг/л ивин    | 17,94±0,3                             | 57,7          | 103,2           |
| 2,5 мкг/л 6-БАП        | 40,64±1,8                             | 130,7         | –               |
| 25 мг/л ПТМБ           | 32,63±1,2                             | 104,9         | –               |
| 2 мг/л ивин            | 30,91±0,8                             | 99,5          | –               |

Добавление в солевую среду регуляторов роста способствовало увеличению содержания белка в корнях проростков. Позитивное действие наиболее чётко было выражено при добавлении в среду проращивания растений кукурузы препарата 6-БАП, который увеличивал содержания белка в корнях на 30% как на бессолевом фоне, так и в условиях засоления.

По данным литературы, общая интенсивность синтеза белка существенно снижается на фоне действия различных неблагоприятных факторов среды [11-13]. В условиях стрессов различной природы в тканях растений отмечено появление специфических и неспецифических стрессовых белков [14].

Снижение содержания белка может быть не только результатом изменения его синтеза, но и быть обусловленным "сокращением жизни" белковой молекулы [15].

В ряде работ отмечается различная устойчивость белковых компонентов к действию солей, что приводит к изменению активности ряда ферментов [16].

По мнению Б.О. Курчего (1993) в основе молекулярных механизмов приспособления растений и животных к стрессу лежат единые реакции: деградация обычных белков, снижение темпов их синтеза и увеличение количества белков, которые принимают участие в репарационных процессах. Кроме того, увеличивается количество белков с антиоксидантными свойствами, возрастает активность ферментов – ликвидаторов высокореактивных соединений (например, каталазы, пероксидазы, глутаматоксидазы и др.) [17].

Таким образом, реакцией растений на действие стрессов является перераспределение фонда белков на фоне снижения их общего содержания. Следует отметить, что по полученным данным наблюдается соответствие содержания белка на солевом и бессолевом фоне – стимулирующее действие ивина было наименее выражено как на фоне засоления, так и в нормальных условиях. Эти данные согласуются с литературными и подтверждают, что ивин можно отнести к биостимуляторам ауксинового типа [15, 16].

Пероксидазе отводится важная роль в процессе утилизации накапливающихся при стрессе метаболитов, в частности  $H_2O_2$  [3]. В результате проведенных нами опытов было установлено, что наличие хлорида натрия в среде проращивания увеличивало активность пероксидазы в корнях проростков в 2,3 раза по сравнению с контролем (табл. 2).

Таблица 2  
Активность пероксидазы в корнях кукурузы сорта Одесская 10

| Вариант                | Активность пероксидазы, усл.ед/мг белка | Процент       |                 |
|------------------------|---|---------------|-----------------|
|                        |   | к контролю, % | к 0,1 н NaCl, % |
| Контроль               | 2,21±0,07                               | 100,0         | –               |
| 0,1 н NaCl             | 5,20±0,17                               | 235,3         | 100,0           |
| NaCl + 2,5 мкг/л 6-БАП | 3,57±0,06                               | 161,5         | 68,7            |
| NaCl + 75 мг/л ПТМБ    | 3,69±0,12                               | 167,0         | 71,0            |
| NaCl + 10 мг/л ивин    | 4,22±0,10                               | 191,0         | 81,2            |
| 2,5 мкг/л 6-БАП        | 2,23±0,03                               | 101,0         | –               |
| 25 мг/л ПТМБ           | 2,26±0,05                               | 102,4         | –               |
| 2 мг/л ивин            | 2,45±0,05                               | 110,7         | –               |

Применение всех изученных регуляторов роста в условиях засоления способствовало снижению активности этого фермента. На пресном же фоне регуляторы роста достоверно не изменяли активность фермента, кроме ивина, который увеличивал его активность. Действие последнего препарата можно объяснить его происхождением, поскольку одним из возможных механизмов его действия может быть создание в растении слабого химического стресса, способствующего активации ростовых процессов [17].

Белецким с соавт. (1986) было показано, что у устойчивых к засолению форм характерно появление при действии хлорида натрия и сульфата натрия анодного изофермента с  $R_f$  0,35-0,40, которому приписывается роль солеустойчивого изоэста пероксидазы, способствующего выживанию растений в условиях засоления [18].

Большинство культурных растений, в том числе и кукуруза, относятся к растениям гликофитного типа. У галофитов же изменение ферментативной активности носит иной характер. Так, по данным В.И. Суворова (1986), у солевыводящих форм отмечено снижение активности пероксидазы и поддержание её на стабильном уровне у соленакапливающих. Это свидетельствует об отличном от гликофитов механизме поддержания ионного гомеостаза у этих растений.

Таким образом, собственные и литературные данные позволяют нам сделать вывод, что изменение активности пероксидазы в корнях кукурузы в условиях хлоридного засоления можно считать проявлением нарушений нормальных метаболических процессов в клетках, которое может быть снижено действием экзогенных биостимуляторов. Подтверждением тому являются результаты опытов по изучению содержания белка в условиях засоления и при действии биологически активных веществ.

#### Список литературы

1. Удовенко Г.В. Механизмы адаптации растений к стрессам // Физиол. и биохим. культ. раст. – 1979. – 11, № 2. – С. 99-107.
2. Молоков Л.Г., Яковлев В.В., Алёшин В.П. Активность цитохромоксидазы в проростках риса при засолении субстрата // Физиология растений. – 1973. – Т. 20, Вып. 6. – С. 1170-1175.
3. Аббасова З.И., Аллахвердиев С.Р., Зейналова Э.М. Действие полистимулинов К и А-6 на активность пероксидазы при засолении // V Международная конф. "Регуляторы роста и развития растений". Москва, 29 июня-1 июля 1999 г.: Тез. докл. / РАН. – М., 1999. – С. 81.
4. Кабузенко С.М. Вплив засолення та екзогенних фітогормонів на ріст та деякі фізіолого-біохімічні функції рослин на ранніх етапах онтогенезу: Автореф. дисс. ... докт. біол. наук. – Киев, 1997. – 46 с.
5. Burbas N.K., Erdei L. Enzyme assays: catalase, peroxidase and superoxide in sunflower (*Helianthus annuus* L.) under salt, osmotic and heavy metal stresses // Biol. plant. – 1994. – 36, Suppl. – P. 259.
6. Barber Michael J., Notton Brian A., Kay Christopher J., Solomon Larry P. Chloride inhibition of spinach nitrate reductase // Plant Physiol. – 1985. – 90, N 1. – P. 70-94.
7. Кабузенко С.Н., Просянникова И.Б. Влияние экзогенного препарата 6-БАП на показатели белкового обмена злаковых культур в условиях засоления // Учебно-методическая и научная конф. проф.-преп. Коллектива Южно-Украинского колледжа экономики, экологии и права. Симферополь, 12-15 апреля 1994 г.: Тез. докл., Ч. 2. – Симферополь, 1994. – С. 68.
8. Калініна Н.О. Вплив регуляторів росту на проростання кукурудзи в умовах засолення // Конф. молодих вчених-ботаніків України "Актуальні питання ботаніки та екології". Ніжин, 14-17 вересня 1999 р.: Мат. конф. – Ніжин, 1999. – С. 113.
9. Lowry O.H., Rosebrought N.Z., Farr A.L., Randall R.Z. Protein measurement with Folin Fenol Reagent // J. Biol. Chem. – 1951. – V. 193. – P. 265.
10. Бояркин А.И. Быстрый метод определения активности пероксидазы // Биохимия. – 1951. – Т. 16, Вып. 4. – С. 352-358.
11. Сех О.К., Троян В.М., Терек О.І. Вплив АБК на інтенсивність синтезу білка в меристемах коренів кукурудзи в умовах гіпотермії // Укр. ботан. журнал. – 1997. – 54, № 1. – С. 91-97.



12. Достанова Р.Х., Клышев Л.К., Приходько Л.С., Ракова Р.М. Биохимические пути защиты // V Всес. биохим. съезд.: Тез. докл. – М., 1986. – Т. 3. – С. 203.
13. Singh Gurbaksh, Jain Suman. Effect of some growth regulators on certain biochemical parameters during seed development in chickpea under salinity // Indian J. Plant Physiol. – 1982. – 25, N 2. – P. 167-179.
14. Войников В.К., Корьгов М.В. Синтез стрессовых белков в проростках озимой пшеницы при закаливании к холоду // Физиол. растений. – 1991. – 38, Вып. 5. – С. 960-969.
15. Лсонова Т.Г., Шевякова Н.И. Влияние различных концентраций солей на интенсивность синтеза белка в опытах *in vivo* и *in vitro* у растений // III Всес. конф. по физиологии и биохимии солеустойчивости растений. Матер. конф. – Алма-Ата, 1974. – С. 17-18.
16. Клышев Л.К., Ракова Н.М., Алипа Б.А., Геррман Ф. Влияние NaCl на активность некоторых ферментов листьев гороха // III Всесоюз. конф. по физиол. и биохимии солеуст. растений. Матер. конф. – Алма-Ата, 1974. – С. 22-23.
17. Курчій Б.О. Про роль стресових білків як можливих антиокислювачів // II з'їзд Укр. товариш. фізіологів рослин. Тези доп. – Київ, 1993. – С. 124-125.
18. Троян В.М., Яворська В.Н., Пономаренко С.П., Ніколаєнко Т.К., Безвенюк З.О., Левченко С.І., Драгочов І.В., Личенко Л.М. Теоретичні основи застосування регулятора росту 2,6-диметилпіридин-N-оксиду в рослинництві // Физиол. и биохим. культ. раст. – 1991. – 23, № 5. – С. 468-473.
19. Романюк Н.Д., Терек О.І., Троян В.М., Сех О.К., Терек К.В. Дослідження фізіологічної активності регуляторів росту – івіну, емістиму й агростимуліну // Вісник Львівського ун-ту "Фізіолого-біохімічна оцінка дії техногенних факторів на рослини". Сер. біол. – 1997. – Вип. 24. – С. 39-45.
20. Пономаренко С.П. Регулятори роста растений на основе N-окисленных производных пиридина. – Киев: Техника, 1998. – С. 101-161.
21. Белецкий Ю.Д., Карнаухова Т.Б., Шевякова Н.И. Изоферменты пероксидазы как биохимического как биохимические маркеры устойчивости растений к сульфатному засолению // IV Всес. симпозиум по солеустойчивости растений. Тезисы докл.—Ташкент: ФАН, 1986. -- С. 62.
22. Суворов В.И. Изменение активности и изоэнзимного состава пероксидазы и оксидифенилоксидазы галофитов при усилении засоления // IV Всес. симпозиум по солеустойчивости растений. Тезисы докл.—Ташкент: ФАН, 1986. -- С. 45.

#### Анотація

**Калиніна Н.О., Кабузенко С.М. Дія хлоридного засолення та регуляторів росту на вміст білку і активність пероксидази в коренях кукурудзи // Вчені записки ТНУ, 2000**

*Досліджували вміст білку та активність пероксидази у коренях трьохдобових проростків кукурудзи. Було встановлено, що 0,1 н хлоридне засолення знижувало вміст загального білку та значно підвищувало активність пероксидази. Регулятори росту виявили захисну дію на вивчені параметри.*

Ключові слова: кукурудза, пероксидаза, загальний білок, хлоридне засолення, регулятори росту

#### Summary

**Kalinina N.O., Kabuzenko S.N. Effect of chloride salinity and growth regulators on the protein's content and peroxidase activity in the root of *Zea mays*// Buchenye zapiski TNU, 2000**

*The protein's content and peroxidase activity in the root of *Zea mays* were reserch. Was established that chrорide salinity decrease the total protein's content and considerable increase peroxidase acrivity. The growth regulators was action on the stady harametres*

Key words: *Zea mays*, peroxidase, total protein, chrорide salinity, growth regurators

УДК 517.9

## ФУНКЦИИ ЛЯПУНОВА В ЗАДАЧЕ ОБ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Анашкин О. В.<sup>1</sup>

*В рамках прямого метода Ляпунова получены достаточные условия экспоненциальной устойчивости нулевого решения нелинейной системы обыкновенных дифференциальных уравнений с малым параметром. В отличие от известного критерия Красовского функция Ляпунова не является монотонной вдоль решений системы.*

Ключевые слова: экспоненциальная устойчивость, функции Ляпунова, нелинейные дифференциальные уравнения, усреднение

### ВВЕДЕНИЕ

Экспоненциальная устойчивость является важным частным типом асимптотической устойчивости. Например, в линейных системах обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами асимптотическая устойчивость может быть только экспоненциальной. Для исследования устойчивости с успехом применяется второй метод Ляпунова [1]. В рамках этого метода вопрос был основательно изучен Н. Н. Красовским, который в своей фундаментальной монографии [2] показал, что для экспоненциальной устойчивости нулевого решения нормальной системы обыкновенных дифференциальных уравнений общего вида необходимо и достаточно существование функции Ляпунова, обладающей свойствами, характерными для квадратичных форм. Изложим критерий Красовского подробнее.

Пусть правая часть системы дифференциальных уравнений

$$\dot{x} = X(t, x) \quad (1)$$

непрерывна и имеет непрерывные частные производные по фазовым переменным в области  $G = R_+ \times B_H$ , где  $R_+ = [0, \infty)$ ,  $B_H = \{x \in R^n : |x| < H\}$ ,  $|\cdot|$  – норма в  $R^n$ .

Пусть  $x(t; t_0, x_0)$  – решение системы (1), удовлетворяющее начальному условию  $x(t_0) = x_0$ . Нулевое решение системы (1) называется *экспоненциально устойчивым*, если для некоторых постоянных  $\alpha > 0$ ,  $C > 0$ ,  $h \in (0, H)$  и для всех  $t \geq t_0$ ,  $x_0 \in B_h$

$$|x(t; t_0, x_0)| \leq C|x_0| \exp[-\alpha(t - t_0)]. \quad (2)$$

Согласно Красовскому, оценка (2) имеет место тогда и только тогда, когда существует функция Ляпунова  $v: G \rightarrow R_+$ , такая, что в области  $G$

---

<sup>1</sup> Кафедра дифференциальных и интегральных уравнений, E-mail: anashkin@crimea.edu

$$c_1|x|^2 \leq v(t, x) \leq c_2|x|^2, \quad (3)$$

$$\dot{v}|_{(1)} = v_t + v_x X(t, x) \leq -c_3|x|^2, \quad (4)$$

$$|v_x| \leq c_4|x|, \quad (5)$$

где  $c_1, \dots, c_4$  – некоторые положительные постоянные,  $v_x$  – градиент функции  $v$ . При этом не имеет значения, является система (1) линейной или нелинейной. Впрочем, очевидно, что в нелинейной системе (1) нулевое решение может быть экспоненциально устойчивым в том и только в том случае, когда система имеет экспоненциально устойчивое линейное приближение.

Естественным недостатком универсальности критерия Красовского является то, что поиск функции  $v$ , удовлетворяющей условиям (3) – (5), может оказаться слишком трудной задачей. В настоящей статье предлагаются достаточные условия экспоненциальной устойчивости нелинейной системы дифференциальных уравнений, близкой к устойчивой. Используется метод обобщенных функций Ляпунова [3–4], применявшийся ранее для исследования асимптотической устойчивости [5–7]. Обобщенные функции Ляпунова не являются, вообще говоря, монотонно убывающими вдоль решений и это существенно облегчает подбор подходящих функций.

Предлагаемый подход применим и к функционально-дифференциальным уравнениям, рассмотренного в статьях [7–9] типа.

### ДОСТАТОЧНЫЕ УСЛОВИЯ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Рассмотрим систему дифференциальных уравнений

$$\dot{x} = F(t, x, \mu) = f(t, x) + \mu r(t, x, \mu), \quad F(t, 0, \mu) \equiv 0, \quad (6)$$

где  $\mu$  – малый неотрицательный параметр, функция  $r(t, x, 0)$  не равна нулю тождественно, функция  $F$  определена в области  $G \times [0, \mu_*]$ , непрерывна по  $\mu$  в точке  $\mu = 0$  и при каждом фиксированном  $\mu \in [0, \mu_*]$  удовлетворяет условиям Каратеодори [10] в области  $G$ , т.е.,  $F(t, x, \mu)$  измерима по  $t$ , непрерывна по  $x$  при почти всех  $t \in R_+$  и имеет суммируемую мажоранту. Предполагается, что функции  $f$  и  $r$  удовлетворяют условию Липшица по  $x$  с функцией Липшица  $L \in UI(R_+)$ , где  $UI(R_+)$  класс равномерно суммируемых на  $R_+$  функций  $M : R_+ \rightarrow R_+$  таких, что  $\int_{t_1}^{t_2} M(t) dt \leq M_0(t_2 - t_1)$ , на любом конечном отрезке  $[t_1, t_2] \subset R_+$ .

Наряду с возмущенной системой (6) рассмотрим невозмущенную систему

$$\dot{x} = f(t, x) \quad (7)$$

Предполагается, что функция  $f$  допускает в некоторой окрестности начала пространства фазовых переменных представление:  $f(t, x) = A(t)x + g(t, x)$ , где  $A(t)$  –

$n \times n$ -матрица (возможно  $A(t) \equiv 0$ ), а функция  $g(t, x)$  удовлетворяет в области  $G$  неравенству  $|g(t, x)| \leq M(t)|x|^{d_0}$  для некоторой постоянной  $d_0 > 1$  и функции  $M \in UI(R_+)$ .

Введем в рассмотрение *линеаризацию* невозмущенной системы

$$\dot{z} = A(t)z. \quad (8)$$

Далее будем обозначать  $x(t, \mu) = x(t; t_0, x_0, \mu)$  и  $x(t, 0) = x(t; t_0, x_0, 0)$  решения возмущенной системы (6) и невозмущенной системы (7), соответственно, с начальными данными  $(t_0, x_0) \in G$ . Пусть невозмущенная система имеет равномерно устойчивое нулевое решение и  $v: G \rightarrow R_+$  есть соответствующая определенно положительная и допускающая бесконечно малый высший предел функция Ляпунова. Для производной функции  $v$  в силу уравнений возмущенной системы (6) получим неравенство:  $\dot{v}|_{(6)} = \dot{v}|_{(7)} + \mu\varphi(t, x, \mu) \leq \mu\varphi(t, x, \mu)$ , где  $\varphi(t, x, \mu) = \frac{\partial v}{\partial x}r(t, x, \mu)$ . Теперь мы готовы сформулировать достаточные условия экспоненциальной устойчивости.

**Теорема.** Пусть для всех  $(t, x) \in G$  выполнены требования:

1) существует дифференцируемая функция  $v: G \rightarrow R_+$ , производная которой в силу уравнений системы (6) не положительна и для некоторых постоянных  $0 < v_1 \leq v_2$ ,  $m > 1$  справедливы неравенства:

$$v_1|x|^m \leq v(t, x) \leq v_2|x|^m; \quad (9)$$

2) существует функция  $M \in UI(R_+)$ , такая, что

$$|\varphi(t, x, \mu)| \leq M(t)|x|^m \text{ для } \mu \in [0, \mu_*],$$

$$|\varphi(t, x, \mu) - \varphi(t, y, \mu)| \leq M(t)\rho^{m-1}|x - y|$$

для любых  $x, y \in B_\rho$ ,  $0 < \rho < H$ ,  $\mu \in [0, \mu_*]$ ;

3) существуют постоянные  $T > 0$ ,  $\delta > 0$  и  $h \in (0, H)$  такие, что для всех  $t_0 \geq 0$ ,  $x_0 \in B_h$  при  $\Delta t \geq T$  имеет место оценка

$$I(\Delta t; t_0, x_0) = \int_0^{t_0 + \Delta t} \varphi(t, z(t; t_0, x_0), 0) dt \leq -2\delta|x_0|^m \Delta t,$$

где  $z(t; t_0, x_0)$  – решение линеаризации (8).

Тогда существует  $\mu_0 > 0$  такое, что при всех  $\mu \in (0, \mu_0]$  нулевое решение возмущенной системы (6) экспоненциально устойчиво.

**Доказательство.** В условиях данной теоремы справедлива любая из теорем о равномерной асимптотической устойчивости [7–9]. В статье [8] в ходе доказательства теоремы выводится основное неравенство

$$V_{k+1} \leq V_k - \mu \Delta T |x_k|^m, \quad k = 0, 1, \dots, \quad (10)$$

где  $V_k = v(t_k, x_k)$ ,  $t_k = t_0 + kT$ ,  $x_k = x(t_k, \mu)$ . Это неравенство справедливо для любых  $t_0 \geq 0$ ,  $x_0 \in B_h$  и  $\mu \in (0, \mu_0]$  для достаточно малого  $\mu_0 > 0$ . Из (10) с учетом неравенства (9) в условии 1) теоремы получим для любого  $k = 0, 1, \dots$

$$v_1 |x_k|^m \leq V_k \leq \left(1 - \mu \frac{\delta T}{v_2}\right)^k V_0 \leq \left(1 - \mu \frac{\delta T}{v_2}\right)^k v_2 |x_0|^m. \quad (11)$$

Это означает экспоненциальное убывание последовательности  $\{|x(t_k, \mu)|^m\}$ :

$$|x(t_k, \mu)|^m \leq \frac{v_2}{v_1} \left(1 - \mu \frac{\Delta T}{v_2}\right)^k |x_0|^m, \quad k = 0, 1, \dots \quad (12)$$

Принимая во внимание, что  $-\ln(1 - \mu c) = c\mu + \frac{c^2 \mu^2}{2} + \frac{c^3 \mu^3}{3} + \dots > c\mu$  при  $c > 0$ ,

(12) можно заменить неравенством  $|x(t_k, \mu)| \leq \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{1}{m}} \exp\left(-\mu \frac{\Delta T k}{v_2 m}\right) |x_0|$ . Функция Ляпунова  $v$  не возрастает вдоль решения  $x(t, 0)$  невозмущенной системы (7), поэтому из (9) получаем:  $v_1 |x(t, 0)|^m \leq v(t, x(t, 0)) \leq v(t_0, x_0) \leq v_2 |x_0|^m$ . Отсюда для любого  $t \geq t_0$  имеем

$$|x(t, 0)| \leq \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{1}{m}} |x_0|, \quad (13)$$

Принимая во внимание (13) и лемму Гронуолла, на отрезке  $t \in [t_0, t_0 + T]$  легко получить оценку

$$|x(t, \mu) - x(t, 0)| \leq \mu C_0(T) |x_0|, \quad (14)$$

где  $C_0(T)$  – постоянная, не зависящая от начальных данных  $t_0$  и  $x_0$ . Из (13) и (14) для  $t_0 \leq t \leq t_0 + T$  имеем

$$|x(t, \mu)| \leq |x(t, 0)| + |x(t, \mu) - x(t, 0)| \leq \left(\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{1}{m}} + \mu C_0(T)\right) |x_0|. \quad (15)$$

Основное неравенство (10) и неравенство (12), верно для всякого  $t_0 \geq 0$ , поэтому при любом  $s \in [0, T]$   $|x(t_0 + s + Tk, \mu)|^m \leq \frac{v_2}{v_1} \left(1 - \mu \frac{\Delta T}{v_2}\right)^k |x(t_0 + s, \mu)|^m$ . Используя (15), отсюда получим

$$|x(t_0 + s + Tk, \mu)| \leq \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{1}{m}} \left(1 - \mu \frac{\Delta T}{v_2}\right)^{\frac{k}{m}} \left(\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{1}{m}} + \mu C_0(T)\right) |x_0|. \quad (16)$$

Положим  $\alpha_0 = \frac{\delta}{mv_2}$ . Пусть  $\mu_0 C_0(T) \leq \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{1}{m}}$ , тогда из (13) и (16) получим для любых  $s \in (0, T]$  и  $\mu \in (0, \mu_0]$  оценку

$$|x(t_0 + s + Tk, \mu)| \leq 2 \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{1}{m}} \exp(\mu_0 \alpha_0 T) \exp[-\mu \alpha_0 (Tk + s)] |x_0|.$$

Здесь мы учли, что

$$\exp(-\mu \alpha_0 Tk) = \exp(\mu \alpha_0 s) \exp[-\mu \alpha_0 (Tk + s)] \leq \exp(\mu_0 \alpha_0 T) \exp[-\mu \alpha_0 (Tk + s)].$$

Таким образом, для любого  $t_0 \geq 0$  и  $x_0 \in B_h$  справедливо неравенство (2) с пара-

метрами:  $C = 2 \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{\frac{2}{m}} \exp\left(\mu_0 \frac{\delta}{mv_2} T\right)$  и  $\alpha = \mu \frac{\delta}{mv_2} T$ .

Теорема доказана.

### ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Как уже было отмечено выше, доказанная теорема есть по сути частный вариант теоремы о равномерной асимптотической устойчивости [7–9]. Таким образом мы показали, что методика, применяемая в этих работах, может использоваться и для исследования экспоненциальной устойчивости. При этом, в отличие от критерия Красовского, изложенного во введении, функция Ляпунова в условии нашей теоремы не является монотонно изменяющейся вдоль решений системы. Это существенно расширяет класс подходящих функций.

В качестве одного из следствий доказанной теоремы нетрудно получить известное утверждение о том, что экспоненциальная устойчивость нулевого решения усредненной системы в стандартной форме влечет экспоненциальную устойчивость нулевого решения исходной системы. Отметим, что этот результат был воспроизведен в недавней публикации Aeyels и Reuteman [11], которые также используют немонотонную функцию Ляпунова, но при более жестких ограничениях на гладкость правой части системы, чем в нашей статье.

### Список литературы

1. Ляпунов А. М. Общая задача об устойчивости движения. – Л.-М.: ОНТИ, 1935. – 386с.
2. Красовский Н. Н. Некоторые задачи теории устойчивости движения. – М.: Физматгиз, 1959. – 211 с.
3. Хапасев М. М. Усреднение в теории устойчивости: Исследование резонансных многочастотных систем. – М.: Наука, 1986. – 192 с.
4. Хапасев М. М. Асимптотические методы и устойчивость в теории нелинейных колебаний. – М.: Высшая школа, 1988. – 184 с.
5. Анашкин О. В. Об асимптотической устойчивости в нелинейных системах // Дифференц. уравнения. – 1978. – Т. 14, № 8. – С. 1490 – 1493.
6. Анашкин О. В. Асимптотические методы в теории устойчивости. – Симферополь: СГУ, 1983. – 48с.
7. Анашкин О. В. Метод усреднения в теории устойчивости функционально-дифференциальных уравнений // Дифференц. уравнения. – 1997. – Т. 33, №4. – С. 448 – 457.
8. Анашкин О. В. Достаточные условия устойчивости и неустойчивости для одного класса нелинейных функционально-дифференциальных уравнений // Дифференц. уравнения. – 1998. – Т. 34, № 7. – С. 867 – 876.
9. Анашкин О. В. Об одном методе исследования на устойчивость в теории функционально-дифференциальных уравнений // Ученые записки СГУ. – 1998. – № 7(46). – С. 54 – 56.
10. Филиппов А. Ф. Дифференциальные уравнения с разрывной правой частью. – М.: Наука, 1985. – 224 с.
11. Aeyels D., Peuteman J. On exponential stability of nonlinear time-varying differential equations // Automatica. – 1999. – V. 35. – P. 1091 – 1100.

#### Анотація

*Анашкин, О. В. Функции Ляпунова у задачі про експоненціальну стійкість // Вчені записки ТНУ. – 2000. – №.000 – С. 00 – 00.*

*В границях прямого методу Ляпунова одержані достатні умови експоненційної стійкості нульового розв'язку нелінійної системи звичайних диференціальних рівнянь з малим параметром. На відміну від звичайного критерія М.М.Красовського функція Ляпунова не є монотонною вздовж розв'язків системи.*

Ключові слова: експоненційна стійкість, функції Ляпунова, нелінійні диференціальні рівняння, усереднення

#### Summary

*Anashkin, O. V. Lyapunov functions in the problem on exponential stability // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.0, 00 – 00.*

*In the framework of Lyapunov's direct method, sufficient conditions for exponential stability of the zero solution of nonlinear system of ordinary differential equations with a small parameter are obtained. Unlike with the well-known Krasovskii's criterion the Lyapunov function is non-monotone along solutions of the system.*

Keywords: exponential stability, Lyapunov functions, nonlinear differential equations, averaging.

УДК 517.926

## СУЩЕСТВОВАНИЕ СЧЕТНОГО ЧИСЛА БЕГУЩИХ ВОЛН ФУНКЦИОНАЛЬНО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Белан Е.П.<sup>1</sup>

*В статье рассматривается задача существования счетного числа устойчивых бегущих волн квазилинейных функционально-дифференциальных уравнений Кортевега – де Фриза, Буссинеска.*

Ключевые слова: функционально-дифференциальные уравнения, бегущие волны, устойчивость

В работе [1] найдены условия существования счетного числа орбитально асимптотически устойчивых предельных циклов для ряда модельных задач. В частности, для квазилинейного уравнения Кортевега–де Фриза на окружности были найдены условия существования счетного числа орбитально асимптотически устойчивых  $2\pi$  – периодических бегущих волн. Существование счетного числа орбитально асимптотически устойчивых  $\pi$  – антипериодических бегущих волн было установлено для квазилинейного уравнения Буссинеска. Качественное отличие в проблеме устойчивости бегущих волн этих модельных уравнений было установлено в цитированной выше работе.

Согласно принятой в [2] терминологии в рассмотренных в [1] динамических системах имеет место явление гипербуферности. В настоящей статье показано, что при переходе к динамическим системам, порождаемых функционально-дифференциальными уравнениями, явление буферности может не сохраняться. В частности, найдены условия, обеспечивающие для функционально-дифференциального уравнения КдФ счетного числа  $2\pi$  – периодических бегущих волн, ни одно из которых не является устойчивым.

### Бегущие волны квазилинейного уравнения КдФ

Рассмотрим краевую задачу

$$u_t + u_{xxx} = \varepsilon f(u_h), \quad u(t, x + 2\pi) = u(t, x), \quad (1)$$

где  $0 < \varepsilon \ll 1$ ,  $f \in C^\infty(\mathbb{R})$ ,  $h \neq 0 \pmod{2\pi}$ ,  $u_h(t, x) = u(t, x + h)$ .

Под решением задачи (1) с начальным условием  $u_0(x)$ , где  $u_0(x) \in W_2^3, W_2^3$  – гильбертово пространство  $2\pi$  – периодических функций, понимается решение интегрального уравнения

---

<sup>1</sup> Кафедра дифференциальных и интегральных уравнений



$$u(t, x) = T(t)u_0 + \varepsilon \int_0^t T(t-\tau) f(u(\tau, x+h)) d\tau, \quad (2)$$

где  $T(t)$  – группа, порожденная в  $W_2^3$  оператором  $-d^3/dx^3$ . С помощью принципа сжимающих отображений можно убедиться, что оно определено при  $|t| < t_0/\varepsilon$ , где  $t_0 = t_0(u_0) > 0$  и гладко зависит от  $u_0, \varepsilon$ .

Будем интересоваться существованием и устойчивостью у краевой задачи (1) бегущих волн, т.е. периодических решений вида

$$u = v(y), \quad y = \omega t + nx, \quad n = 1, 2, \dots,$$

где  $2\pi$  – периодическая функция  $v$  удовлетворяет уравнению

$$v''' + \sigma v' = \mu f(u_{nh}), \quad (3)$$

где  $\sigma = \omega/n^3$ ,  $\mu = \varepsilon/n^3$ .

При построении периодического решения  $v(y, \mu, n)$  уравнения (3) используем метод усреднения [3, 4]. Положим в уравнении (3)  $\sigma = 1 + \mu\tilde{\sigma}$  и перейдем от переменных  $(v, v', v'')$  к переменным  $(c, \xi, \tau)$  согласно равенств

$$v = c + \xi \cos \tau, \quad v' = -\xi \sin \tau, \quad v'' = -\xi \cos \tau. \quad (4)$$

Полученной системе дифференциально-разностных уравнений сопоставим усредненную систему

$$\begin{aligned} c' &= \mu M[f(c + \xi \cos(\tau + nh))], \quad \xi' = -\mu M[f(c + \xi \cos(\tau + nh))]\cos \tau, \\ \tau' &= 1 + \frac{\mu}{\xi} (M[f(c + \xi \cos(\tau + nh))\sin \tau] + \tilde{\sigma} \frac{\xi}{2}), \end{aligned} \quad (5)$$

где  $M[\ ]$  – среднее значение по  $\tau$ . Обозначим

$$\psi(c, s) = M[f(c + \sqrt{s} \cos \tau)], \quad \varphi(c, s) = -M[f(c + \sqrt{s} \cos \tau)\cos \tau]/\sqrt{s}. \quad (6)$$

Предположим, что система

$$\psi(c, s) = 0, \quad \varphi(c, s) = 0 \quad (7)$$

имеет решение  $(c_0, s_0)$ ,  $s_0 > 0$ , причем отвечающая ему матрица

$$A = \begin{pmatrix} \psi'_c(c_0, s_0) & \varphi'_c(c_0, s_0) \\ \psi'_s(c_0, s_0) & \varphi'_s(c_0, s_0) \end{pmatrix} \quad (8)$$

такова, что

$$\text{dct } A \neq 0, \quad \text{sp } A \neq 0. \quad (9)$$

Зафиксируем  $\delta > 0$ . Предположим, что  $n$  удовлетворяет условию

$$|\cos nh| > \delta. \quad (10)$$

Из [4] следует, что уравнение (3) имеет периодическое решение  $v(y, \mu, \tilde{\sigma}, n)$  периода

$$T(\mu, \tilde{\sigma}, n) = 2\pi[1 + \mu\Delta(\mu, \tilde{\sigma}, n)], \quad \text{где гладкая по } (\mu, \tilde{\sigma}) \text{ функция } \Delta \text{ такова, что}$$

$$\Delta(0, 0, n) = 0, \quad \Delta_{\tilde{\sigma}}(0, 0, n) = -1/2. \quad (11)$$

Равенства (11), являющиеся следствием третьего уравнения системы (5) и выбора  $(c_0, s_0)$ , позволяют определить имеющийся в запасе параметр  $\tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}(\mu, n)$  из уравнения  $\Delta(\mu, \tilde{\sigma}, n) = 0$ . Полагая

$$v(y, \mu, n) = v(y, \mu, \tilde{\sigma}, n)|_{\tilde{\sigma}=\tilde{\sigma}(\mu, n)}, \quad \sigma(\mu, n) = 1 + \tilde{\sigma}(\mu, n),$$

получаем искомые функции. Таким образом доказана теорема.

**Теорема 1.** Пусть система (7) имеет решение  $(c_0, s_0)$ ,  $s_0 > 0$ , удовлетворяющее условиям (9). Тогда для любого целого  $n$ , удовлетворяющего условию (10), найдется такое  $\mu_0$ ,  $\mu_0 = \mu_0(n)$  ( $\mu_0(n) < \varepsilon_0/n$ ,  $\varepsilon_0$  не зависит от  $n$ ), что при всех  $0 < \mu < \mu_0$  ему отвечает единственная пара достаточно гладких функций

$$\{v, \sigma : v(y + 2\pi, \mu, n) = v(y, \mu, n), v(y, 0, n) = c_0 + \sqrt{s_0} \cos y, \sigma(0, n) = 1\},$$

обращающих уравнение (3) в тождество.

Итак, построено счетное число бегущих волн уравнения (1) вида

$$u = v(y, \varepsilon/n^3, n), \quad y = n^3 \sigma(\varepsilon/n^3, n) + \pi x, \quad (12)$$

где целые  $n > 0$  удовлетворяют условию (10), а  $v(y, \mu, n)$ ,  $\sigma(\mu, n)$  определены в теореме 1.

**Теорема 2.** Циклы (12) краевой задачи (1) неустойчивы.

Для доказательства теоремы линеаризуем краевую задачу (1) на цикле (12) и перейдем к новой пространственной переменной  $y$ . За устойчивость цикла отвечает расположение спектра задачи

$$-z'''(y) - \sigma z'(y) + \mu a(y, \mu)z(y + nh) = \lambda z(y), \quad z(y + 2\pi n) = z(y), \quad (13)$$

где  $a(y, \mu) = f'(v(y + nh, \mu))$ . При  $\mu = 0$  спектр задачи (13) – это собственные числа

$$i(k/n)^3 - i\sigma(\mu)k/n, \quad k = 0, \pm 1, \dots, \quad (14)$$

которым отвечают собственные функции  $\exp(iky/n)$ . Выполним в (13) замену

$$z \exp(-iky/n) \rightarrow z, \quad \lambda - i(k/n)^3 + i\sigma(\mu)k/n \rightarrow \lambda. \quad (15)$$

В результате проблема сводится к нахождению собственного числа

$$\lambda = \lambda(k/n, \mu), \quad \lambda(k/n, 0) = 0 \text{ и собственной функции } z(y, \frac{k}{n}, \mu), z(y, \frac{k}{n}, 0) = 1$$

вспомогательной спектральной задачи

$$-z'''(y) - 3i\alpha z''(y) + 3\alpha^2 z'(y)a(y, \mu)z(y + nh) = \lambda z(y), \quad z(y + 2\pi n) = z(y), \quad (16)$$

где  $\alpha = k/n$ . Для доказательства теоремы рассмотрим задачу (16) при

$$k/n \in R \setminus \bigcup_{k=-1}^1 (-\Delta\sqrt{\mu} + k, \Delta\sqrt{\mu} + k), \quad (17)$$

где выбором постоянной  $\Delta > 0$  распорядимся позже. Для построения асимптотики собственного числа  $\lambda(k/n, \mu)$  подставим в (16) ряды  $\lambda = \mu \lambda_1 + \dots$ ,

$z = 1 + \mu z_1(y, k/n) + \dots$ . В результате для нахождения  $z_1$  получаем уравнение

$$-(z_1)''' - 3i\alpha(z_1)'' + (3\alpha^2 - 1)(z_1)' = \lambda_1 - \exp(ikh)a(y, 0), \quad (18)$$

разрешимое в классе  $2\pi n$ -периодических функций при

$$\lambda_1 = M[\exp(ikh)a(y, 0)]. \quad (19)$$

Подставляя  $\lambda_1$  в (18), определяем функцию  $z_1(y, k/n)$ ,  
 $z_1(y + 2\pi n, k/n) = z_1(y, k/n)$ ,  $M[z_1] = 0$ .

Завершает доказательство теоремы следующие утверждения.

**Лемма 1.** Для любого  $\Delta \in (\Delta_0, \infty)$ , где  $\Delta_0 > 0$  достаточно велико, найдется такое  $\mu_0 = \mu_0(\Delta) > 0$ , что при  $0 < \mu < \mu_0$  и при условии (17) для собственного числа  $\lambda(k/n, \mu)$  справедлива асимптотическая формула

$$\lambda(k/n, \mu) = \mu M[\exp(ikh)a(y, 0)] + \mu q(k/n, \mu),$$

где функция  $q$  удовлетворяет оценке  $|q| < N/\Delta^2$  с независимой от  $\mu$ ,  $k/n$ ,  $\Delta$  постоянной  $N$ .

Доказательство леммы 1 аналогично доказательству леммы 2. 1 в [1].

**Лемма 2.** Справедливо равенство

$$M[a(y, \mu)] = -2s_0(2s_0 - 1)^{-1} \text{sp } A,$$

где  $A$  – матрица (8).

Для доказательства леммы достаточно проверить соотношение

$$\psi_c(c_0, s_0) = -2s_0 \varphi_s(c_0, s_0).$$

Для его доказательства используем формулы (6), из которых с учетом равенства  $\varphi(c_0, s_0) = 0$  выводим

$$\begin{aligned} \psi_c(c_0, s_0) + 2s_0 \varphi_s(c_0, s_0) &= M[f'(c_0 + \sqrt{s_0} \cos \tau) \sin^2 \tau] = \\ &= -M[\sin \tau f'_\tau(c_0 + \sqrt{s_0} \cos \tau)]/\sqrt{s_0} = M[\sin \tau f(c_0 + \sqrt{s_0} \cos \tau) \cos \tau]/\sqrt{s_0} = 0. \end{aligned}$$

Заметим, что при  $s_0 = 1/2$   $\text{sp } A = 0$ .

### Бегущие волны уравнения Буссинеска

Рассмотрим краевую задачу

$$u_{tt} - u_{xx} - a^2 u_{xxt} = \varepsilon (u_h^3 / 3 - u_h)_{xxt}, \quad u(t, x + \pi) = -u(t, x), \quad (20)$$

где  $0 < \varepsilon \ll 1$ ,  $h \neq 0$ . В качестве её фазового пространства возьмем  $W_2^2 \times W_2^2$ , где  $W_2^2$  – соболевское пространство  $\pi$ -антипериодических функций.

Рассуждая аналогично [1], можно убедиться в локальной однозначной разрешимости отвечающей (20) смешанной задачи.

Рассмотрим вопрос о существовании и устойчивости у краевой задачи (20) периодических решений вида

$$u = v(y), \quad y = \omega t + (2n+1)x, \quad v(y + \pi) = -v(y), \quad n = 0, \pm 1, \dots \quad (21)$$

Подставляя (21) в (20), для определения функции  $v'' = z$  получаем уравнения

$$z'' + \mu((z^2 - 1)z')_{(2n+1)h} + \sigma z = 0, \quad (22)$$

где  $\mu = \varepsilon / (a^2 \omega)$ ,  $\sigma = ((2n+1)^2 - \omega^2) / (a^2 \omega^2 (2n+1)^2)$ . Отметим, что (22) при  $h = 0$  - известное уравнение Ван дер Поля, свойства которого хорошо изучены [3].

Методы [3] применимы и в случае  $h \neq 0$  (см. [4]). В частности, единственным образом определяется такая функция  $\sigma_n(\mu)$ :  $\sigma_n(0) = 1$ ,  $\sigma_n'(0) = 0$ , что при  $\sigma = \sigma_n(\mu)$  задача (20) имеет  $\pi$  - антипериодическое решение  $z_n(y, \mu)$ ,  $z_n(y, 0) = 2 \cos y$ .

Определим из уравнения

$$((2n+1)^2 - \omega^2) / (a^2 \omega^2 (2n+1)^2) = \sigma_n(\varepsilon / (a^2 \omega))$$

частоты

$$\omega_n(\varepsilon) = \omega_n + O(\varepsilon), \quad \omega_n = (2n+1) / \sqrt{a^2 (2n+1)^2 + 1}, \quad n = 0, \pm 1, \dots$$

Согласно [4] периодическое решение  $z_n(y, \mu)$  уравнения (22) существует для каждого  $n$  при соответствующем выборе  $\mu = \mu_n$ . Требование на  $\mu_n$  приводит к условию  $\varepsilon = \varepsilon_n \rightarrow 0$  при  $n \rightarrow \infty$ . Заметим, что это условие ( $\varepsilon_n = O(1/n^2)$ ) является достаточным. В этой связи вопрос о существовании счетного числа  $\pi$  - антипериодических по  $x$  бегущих волн задачи (20) при фиксированном  $\varepsilon$  является открытым.

Предыдущие рассуждения приводят к теореме.

**Теорема 3.** Для всякого фиксированного  $n$  существует такое

$\varepsilon_0 = \varepsilon_0(n) > 0$ , что при  $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$  задача (20) имеет  $2(n+1)$  бегущих волн

$$u = v_s(y, \varepsilon / (a^2 \omega_s(\varepsilon))), \quad y = \omega_s(\varepsilon)t + (2n+1)x, \quad v_s(y, 0) = 2 \cos y, \quad s = 0, \pm 1, \dots, n. \quad (23)$$

Для исследования устойчивости цикла  $v_0$  рассмотрим краевую задачу

$$w_{tt} - w_{xx} - a^2 w_{xxtt} = \varepsilon (v_0^2(\omega_0 t + x + h, 0) w_h - w_h)_{xxt}, \quad w(t, x + \pi) = -w(t, x),$$

получающуюся из (20) при линеаризации на приближенном периодическом решении и отбрасывании членов порядка малости  $\varepsilon^2$  и выше. Следуя [1], положим

$$w = [w_{m,0}(t, x) + \varepsilon w_{m,1}(t, x)] \exp(\varepsilon \mu_m t),$$

$$w_{m,0}(t, x) = \exp(i(\omega_m t + (2m+1)x)).$$

В результате для определения  $w_{m,1}$  получаем краевую задачу

$$\begin{aligned} & (w_{m,1})_{tt} - (w_{m,1})_{xx} - a^2 (w_{m,1})_{xxtt} = \\ & = (v_0^2 (\omega_0 t + x + h, 0) (w_{m,1})_h - (w_{m,1})_h)_{xxt} - 2\mu_m ((w_{m,1})_t - a^2 (w_{m,1})_{xxt}), \\ & (w)_{m,1}(t, x + \pi) = -(w)_{m,1}(t, x). \end{aligned}$$

Отсюда, действуя обычным образом, находим

$$\mu_m = -(2m+1)^2 (2(1+a^2 m^2))^{-1} \exp i(2m+1)h.$$

При соответствующем выборе  $m$  можно обеспечить неравенство  $\operatorname{Re} \mu_m > 0$ . Следовательно, цикл  $v_0$  является неустойчивым. Рассуждая аналогично относительно решений  $v_s$ ,  $s = \pm 1, \dots, \pm n$  приходим к следующей

**Теорема 4.** Циклы (23) краевой задачи (20) неустойчивы.

### Список литературы

1. Колесов А.Ю. Существование счетного числа устойчивых циклов в средах с дисперсией. // Изв. РАН сер. мат., – 1995, т. 59, №3, С. 141–158.
2. Колесов А.Ю., Мищенко Е.Ф., Розов Н.Х. Явление параметрической буферности в системах параболических и гиперболических уравнений. // Укр. мат. ж., – 1998, т. 50, №1, С. 22–35.
3. Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М.: Наука. 1963, 410 с.
4. Белан Е.П. Глобальные решения и инвариантные торы дифференциально-разностных уравнений. // Укр. мат. ж., – 1997, т. 49, №1, С. 11–24.

### Анотація

**Белан Е. П.** Існування лічильного числа бігучих хвиль функціонально-диференціальних рівнянь// *Вчені записки ТНУ, 2000, 99, No.1*

У роботі розглянута задача існування рахункового числа стійких хвиль, що біжать, квазілінійних функціонально-диференціальних рівнянь Кортевега-де Фріза, Бусінеска.

Ключеві слова: функціонально-диференціальні рівняння, хвилі, що біжать, стійкість.

### Summary

**Belan E. P.** Existence of countable many running waves of functional-differential equations// *Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1,*

The problem of existence of countable many running stable waves for Cortevog-de Fris and Bussinesque quasilinear functional-differential equations is considered.

Keywords: functional-differential equation, running wave, stability.

УДК 517.9:532

## О СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЯХ СЖИМАЕМОЙ СТРАТИФИЦИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

Вронский Б. М.<sup>1</sup>

*Рассмотрена задача о малых движениях и собственных колебаниях сжимаемой стратифицированной жидкости, целиком заполняющей ограниченный сосуд произвольной формы.*

Рассмотрим трехмерную область  $\Omega$ , заполненную идеальной сжимаемой устойчиво стратифицированной жидкостью. Малые движения изучаемой системы описываются следующими уравнениями, краевыми и начальными условиями

(см. 1):

$$\frac{\partial^2 \bar{w}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\rho_0(z)} (\nabla p + g \rho \bar{k}) \quad (\text{в } \Omega) \quad (1)$$

$$\rho + w_z \rho'_0 + \rho_0 \nabla \cdot \bar{w} = 0 \quad (\text{в } \Omega), \quad (2)$$

$$\rho + w_z \rho'_0 = c^{-2} (p - g \rho_0 w_z) \quad (\text{в } \Omega), \quad (3)$$

$$\bar{w} \cdot \bar{n} = 0 \quad (\text{в } \Omega). \quad (4)$$

$$\bar{w}(\bar{x}, 0) = \bar{w}^0(\bar{x}), \quad \frac{\partial \bar{w}(\bar{x}, 0)}{\partial t} = \bar{w}^1(\bar{x}). \quad (5)$$

Условие устойчивой стратификации означает, что выполнено неравенство:  
 $0 < N_-^2 < N^2(z) < N_+^2 < +\infty$ ,

где 
$$N^2(z) = N_0^2(z) - (g/c)^2,$$

$$N_0^2(z) = -g \frac{\rho'_0(z)}{\rho_0(z)}.$$

Выражение  $N_0^2(z)$  называется квадратом частоты плавучести.

В дальнейшем мы будем рассматривать собственные колебания системы, то есть решения задачи (1)–(4), зависящие от времени по закону  $\exp(i\omega t)$ . С помощью метода ортогонального проектирования (см. 2) исследуемая спектральная задача приводится к задаче на собственные значения для матричного операторного пучка следующего вида :

<sup>1</sup> Кафедра математического анализа

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} + B_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}, \text{ где } \lambda = \omega^2. \quad (6)$$

Здесь оператор-матрица  $A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix}$  неотрицателен и норма его рав-

на

$$N_0^2 = \max N_0^2(z).$$

1. Сначала рассматриваются значения параметра  $\lambda \in (N_0^2; +\infty)$ , где  $N_0^2$  — максимум квадрата частоты плавучести. В этом случае спектральная задача (6) приводится к задаче на собственные значения для самосопряженного операторного пучка вида:

$$\begin{aligned} M(\mu)\psi &\equiv (\mu I - B_0^{-1} + \mu S_1 + \mu S_2 + \mu^2 F(\mu))\psi, \\ \mu &\in (0; N_0^{-2}). \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь операторы  $S_i$ ,  $B_0^{-1}$  — самосопряженные положительные и вполне непрерывные, а оператор-функция  $F(\mu)$  принимает значения на множестве самосопряженных компактных операторов. Кроме того, оператор  $B_0^{-1}$  имеет счетное множество конечнократных собственных значений  $\lambda_k$ , для которых справедлива асимптотическая формула:

$$\lambda_k(B_0^{-1}) = c_{B_0^{-1}} k^{-2/3} (1 + o(1)) \text{ при } k \rightarrow \infty$$

Назовем условием устойчивой стратификации условие:

$$\lambda_1(B_0) > \max \left( \left[ \sqrt{N_0^2 + \frac{g^2}{c^4}} - \frac{g}{c^2} \right]^2, \frac{g^2}{c^4} \right).$$

В случае выполнения условия устойчивой стратификации оператор-функция  $M(\mu)$  из (7) допускает спектральную факторизацию вида:

$$M(\mu) = M_+(\mu)(\mu I - Z),$$

где оператор-функция  $M_+(\mu)$  голоморфна и голоморфно обратима при рассматриваемых значениях  $\mu$ , а спектр оператора  $Z$  лежит в указанном в (7) интервале.

Доказаны следующие утверждения:

**ТЕОРЕМА 1.** При выполнении условия устойчивой стратификации спектр задачи (5) вещественный и состоит из последовательности конечнократных собственных значений  $\lambda_k$ ,

$k = 1, 2, \dots$  с асимптотическим поведением

$$\lambda_k = \lambda_k(B_0)(1 + o(1)), \text{ при } k \rightarrow +\infty.$$

Соответствующие им собственные векторы имеют характер акустических волн.

**ТЕОРЕМА 2.** Система собственных векторов операторного пучка (6) образует  $r$ -базис в некотором гильбертовом пространстве.

2. Рассмотрим теперь спектральную зону  $\lambda \in [0, N_0^2]$ . В этом случае можно показать, что спектр исследуемой задачи определяется наличием оператора  $A_{22}$ , спектр которого чисто непрерывный и заполняет указанный отрезок. Доказана следующая:

**ТЕОРЕМА 3.** Предельный спектр задачи (6) совпадает с отрезком  $\lambda \in [0, N_0^2]$

С физической точки зрения дискретному спектру задачи отвечают волны, порожденные сжимаемостью, а предельному спектру – волны, порожденные наличием стратификации.

3. На основе изученных свойств решений спектральной задачи и операторов, входящих в уравнение (6) для начально-краевой задачи (1)–(5) при выполнении условий  $\bar{w}^0(\bar{x}), \bar{w}^1(\bar{x}) \in L_2(\Omega, \rho_0(z))$  может быть доказана теорема о корректной разрешимости задачи Коши и наличие решения с конечной кинетической энергией.

### Список литературы

1. Габов С.А., Свешников А.Г. Задачи динамики стратифицированных жидкостей. – М. Наука, 1986. – 288 с.
2. Копачевский Н.Д., Крейн С.Г., Нго Зуй Кан. Операторные методы в линейной гидродинамике. – М. Наука, 1989. – 416 с.

### Анотація

**Вронський, Б. М.** О власних коливаннях стисливої стратифікованої рідини // *Вчені записки ТНУ*, 2000, № 14

В роботі розглянута задача про малі рухи і власні коливання стратифікованої рідини в обмеженої області. Показано, що спектр складається зі скінченної множини власних значень та ділянки неперервного спектру. Здобуті асимптотичні формули для власних значень. Доказана коректна розв'язність задачі Коші.

### Summary

**Wronsky, B. M.** On proper oscillations of compressible stratified fluid // *Uchenye zapiski TNU*, 2000, No. 14

In the article the problem on small motions and proper oscillations of stratified fluid in the bounded region. It was shown that the spectre consists of a countable set of eigenvalues and a part of continuous spectre. Asymptotic formulas for eigenvalues were obtained. Correct solvability of Cauchy problem has been proven.



УДК 517.9:532

## О СВОЙСТВАХ БАЗИСНОСТИ И АСИМПТОТИКЕ СПЕКТРА В ОДНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЗАДАЧЕ ГИДРОДИНАМИКИ

Загора Д. А.<sup>1</sup>

*В работе рассмотрена спектральная задача, к которой сводится изучение задачи о нормальных колебаниях частично диссипативной гидродинамической системы в неподвижном контейнере. Получены утверждения о базисности Рисса,  $r$ -базисности с конечным дефектом части собственных элементов задачи, асимптотические формулы для ветвей собственных значений.*

Ключевые слова: гидросистема, базис, асимптотика спектра

### Постановка задачи.

Рассмотрим неподвижный сосуд, частично заполненный системой из несмешивающихся жидкостей. Жидкости предполагаются тяжелыми, и в силу этого действие капиллярных сил в этой задаче не учитывается. Область  $\Omega_0$ , самая нижняя по отношению к действию силы тяжести, заполнена вязкой несжимаемой жидкостью плотности  $\rho_0$  и с динамическим коэффициентом вязкости  $\mu$ . Области  $\Omega_i$  ( $i = \overline{1, m}$ ) заполнены идеальными несжимаемыми жидкостями с плотностями  $\rho_i$ . При этом  $\rho_0 > \rho_1 > \dots > \rho_m > 0$ .

Задача о нормальных колебаниях данной гидросистемы сводится к изучению следующего операторного пучка в некотором гильбертовом пространстве  $E$ :

$$\left[ \lambda^2 \begin{pmatrix} T & 0 \\ 0 & A_{2,2} \end{pmatrix} - \lambda \mu \begin{pmatrix} I_1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B & -Q^* \\ -Q & I_2 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, (\psi_1; \psi)' \in E_1 \oplus E_2 =: E, \quad (1)$$

где  $T := A_{1,1} - A_{1,2}A_{2,2}^{-1}A_{2,1}$ ,  $B := \tilde{B} + Q^*Q$ ,  $Q := A_{2,2}^{-1}A_{2,1}$ , а  $I_1, I_2$  – единичные операторы в гильбертовых пространствах  $E_1$  и  $E_2$  соответственно. Операторный блок, элементами которого являются операторы  $A_{i,j}$  ( $i, j = 1, 2$ ), есть положительный и компактный оператор в гильбертовом пространстве  $E$ . Операторы  $T$  и  $A_{2,2}$  конечного порядка и положительны, а их собственные значения имеют степенную асимптотику. Оператор  $\tilde{B}$  конечного порядка ( $\tilde{B} \in S_{p_n}$ ) и неотрицателен, его собственные числа имеют степенную асимптотику. Оператор  $Q$  компактен.

### Свойства базисности части собственных элементов спектральной задачи.

Относительно спектральной задачи (1) имеют место следующие теоремы.

<sup>1</sup> Кафедра математического анализа

**Теорема 1.** Для любого фиксированного  $t_0$  такого, что  $0 < t_0 < (g\|A_{2,2}\|^{-1})^{1/2}$ , и достаточно большой вязкости  $\mu = \mu(t_0)$  спектр задачи (1), лежащий в круге радиуса  $t_0$ , принадлежит интервалу  $[0, t_0)$ , а собственные элементы пучка (1), отвечающие собственным значениям из промежутка  $(0, t_0)$ , после проектирования на:  $(\text{Ker } \tilde{B})^\perp$ , образуют там базис Рисса.

*Доказательство.* Представим матричный пучок (1) в виде системы:

$$\begin{cases} \lambda^2 T \psi_1 - \lambda \mu I_1 \psi_1 + g B \psi_1 - g Q^* \psi = 0 \\ \lambda^2 A_{2,2} \psi - g Q \psi_1 + g I_2 \psi = 0. \end{cases} \quad (2)$$

Преобразуем второе уравнение системы к следующему виду:

$$D(\lambda) \psi := (I_2 + \lambda^2 g^{-1} A_{2,2}) \psi = Q \psi_1. \quad (3)$$

Зафиксируем  $t_0$ , удовлетворяющее условиям леммы. Тогда в открытом круге радиуса  $t_0$  оператор-функция  $D(\lambda)$  обратима и для обратной справедливо разложение в ряд Неймана:

$$D^{-1}(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} (-\lambda^2 g^{-1})^k A_{2,2}^k. \quad (4)$$

При этих условиях на  $\lambda$  из соотношения (3) можно выразить  $\psi$ :

$$\psi = D^{-1}(\lambda) Q \psi_1. \quad (5)$$

Подставим выражение (5) для  $\psi$  в первое уравнение системы (2), получим:

$$\lambda^2 T \psi_1 - \lambda \mu I_1 \psi_1 + g B \psi_1 - g Q^* D^{-1}(\lambda) Q \psi_1 = 0. \quad (6)$$

Преобразуем следующее выражение:

$$\begin{aligned} g B - g Q^* D^{-1}(\lambda) Q &= g \tilde{B} + g Q^* Q - g Q^* \sum_{k=0}^{\infty} (-\lambda^2 g^{-1})^k A_{2,2}^k Q = \\ &= g \tilde{B} + \lambda^2 (A_{1,2} A_{2,2}^{-1/2}) \sum_{k=1}^{\infty} (-\lambda^2 g^{-1})^{k-1} A_{2,2}^{k-1} (A_{2,2}^{-1/2} A_{2,1}) = \\ &= g \tilde{B} + \lambda^2 A_{1,2} A_{2,2}^{-1/2} D^{-1}(\lambda) A_{2,2}^{-1/2} A_{2,1}. \end{aligned} \quad (7)$$

С помощью преобразования (7) уравнение (6), предварительно поделенное на  $-\mu$ , приводится к следующей спектральной задаче:

$$\begin{aligned} l_0(\lambda) \psi_1 &= 0, \quad \psi_1 \in E_1, \\ l_0(\lambda) &:= \lambda I_1 - g \mu^{-1} \tilde{B} - \lambda \mu^{-1} G_0(\lambda), \quad G_0(\lambda) := \lambda T + \lambda A_{1,2} A_{2,2}^{-1/2} D^{-1}(\lambda) A_{2,2}^{-1/2} A_{2,1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Очевидно, что пучок  $l_0(\lambda)$  самосопряженный ( $l_0^*(\lambda) = l_0(\bar{\lambda})$ ), это следует из свойств входящих в него операторов. Пучок  $l_0(\lambda)$  вырожден в том смысле, что  $\text{Ker } \tilde{B} \neq \{0\}$ .

Перейдем к невырожденному операторному пучку. Обозначим через  $\Pi_1$  ортопроектор на  $\text{Ker } \tilde{B} =: E_{1,1}$ , а через  $\Pi_2 := (I_1 - \Pi_1)$  – ортопроектор на  $(\text{Ker } \tilde{B})^\perp =: E_{1,2}$ , тогда  $\psi_1 = \tau_1 + \tau_2$ , где  $\tau_i = \Pi_i \psi_1$  ( $i = 1, 2$ ). Подставим представление для  $\psi_1$  в (8) и применим к полученному выражению поочередно ортопроекторы  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ . Получим два соотношения:

$$\lambda I_{1,1} \tau_1 - \lambda \mu^{-1} \Pi_1 G_0(\lambda) (\Pi_1 \tau_1 + \Pi_2 \tau_2) = 0, \quad (9)$$

$$\lambda I_{1,2} \tau_2 - g \mu^{-1} \Pi_2 \tilde{B} \Pi_2 \tau_2 - \lambda \mu^{-1} \Pi_2 G_0(\lambda) (\Pi_1 \tau_1 + \Pi_2 \tau_2) = 0, \quad (10)$$

где  $I_{1,1}$  и  $I_{1,2}$  – единичные операторы в  $E_{1,1}$  и  $E_{1,2}$  соответственно. Выберем  $\mu_1$  так, что  $\mu_1 > \max_{\lambda \leq t_0} \Pi_1 G_0(\lambda) \Pi_1$ , тогда из (9), при  $\mu > \mu_1$ , можно выразить  $\tau_1$ :

$$\tau_1 = \mu^{-1} M_1^{-1}(\lambda) \Pi_1 G_0(\lambda) \Pi_2 \tau_2, \quad M_1(\lambda) := I_{1,1} - \mu^{-1} \Pi_1 G_0(\lambda) \Pi_1. \quad (11)$$

Подставим представление (11) в соотношение (10), получим следующую спектральную задачу в гильбертовом пространстве  $E_{1,2}$ :

$$m_0(\lambda) := (\lambda I_{1,2} - g \mu^{-1} \Pi_2 \tilde{B} \Pi_2 - \lambda \mu^{-1} M_2(\lambda)) \tau_2 = 0, \quad (12)$$

$$M_2(\lambda) := \Pi_2 G_0(\lambda) \Pi_2 + \mu^{-1} \Pi_2 G_0(\lambda) \Pi_1 M^{-1}(\lambda) \Pi_1 G_0 \Pi_2.$$

Легко проверить, что  $M_2^*(\lambda) = M_2(\bar{\lambda})$ . Это означает, что  $m_0(\lambda)$  самосопряженная оператор-функция. Таким образом, мы преобразовали вырожденный пучок  $l_0(\lambda)$  к самосопряженному пучку  $m_0(\lambda)$ , рассматриваемому в  $E_{1,2}$ , причем  $\text{Ker } \Pi_2 \tilde{B} \Pi_2 = \{0\}$  в  $E_{1,2}$ . Так как оператор  $\tilde{B}$  является оператором конечного порядка, оператор  $\Pi_2 \tilde{B} \Pi_2$  – полный оператор конечного порядка. Кроме того, можно проверить, что в открытом круге радиуса  $t_0$  оператор-функция  $M_2(\lambda)$  представима в виде ряда по  $\lambda$ , начиная с первой степени, с самосопряженными операторными коэффициентами:

$$M_2(\lambda) = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k R_k, \quad R_k = R_k^* \in \mathcal{S}_{\infty}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (13)$$

Выберем  $\mu_2$  следующим образом:

$$\mu_2 > g t_0^{-1} \|\Pi_2 \tilde{B} \Pi_2\| + \sum_{k=0}^{\infty} t_0^k \|R_{k+1}\|,$$

тогда для пучка  $m_0(\lambda)$  при  $\mu > \mu_2$  выполнится факторизационное неравенство

$$g(\mu t_0)^{-1} \Pi \tilde{B} \Pi_2 + \sum_{k=1}^{\infty} t_0^{k-1} \mu^{-1} R_k^{-1} < 1. \quad (14)$$

Пусть  $\mu > \max\{\mu_1, \mu_2\}$ . В этом случае пучок  $m_0(\lambda)$  удовлетворяет всем требованиям общей теоремы из [1,2] о базисности Рисса. Таким образом, собственные элементы пучка  $m_0(\lambda)$ , отвечающие собственным значениям из промежутка  $(0, t_0)$ , образуют базис Рисса в пространстве  $E_{1,2}$ . Теорема доказана.

**Теорема 2.** Для любого достаточно малого  $\varepsilon > 0$  собственные элементы спектральной задачи (1), отвечающие собственным значениям из промежутка  $(0, \varepsilon)$ , после проектирования на  $(\text{Ker } \tilde{B})^\perp$  образуют  $p$ -базис при  $p \geq p_B$  в пространстве  $(\text{Ker } \tilde{B})^\perp$  с точностью до конечного дефекта.

*Доказательство.* При достаточно малых  $\lambda$ , без ограничения на вязкость, с помощью рассуждений теоремы 1 приходим к спектральной задаче (12) с пучком операторов  $m_0(\lambda)$ . Для пучка  $m_0(\lambda)$  выполнены, как несложно проверить, следующие условия:  $m_0'(0) = I_{1,2} \gg 0$  (в  $E_{1,2}$ ),  $m_0(0) = -g\mu^{-1}\Pi_2\tilde{B}\Pi_2 \in S_{p_B}$ . Используя теорему из работы [3] о  $p$ -базисности, получаем, что для любого достаточно малого  $\varepsilon > 0$  собственные элементы пучка  $m_0(\lambda)$ , отвечающие собственным значениям из промежутка  $(0, \varepsilon)$ , образуют  $p$ -базис при  $p \geq p_B$  в пространстве  $E_{1,2}$  с точностью до конечного дефекта. Теорема доказана.

**Асимптотика ветвей собственных значений.** Из теорем 1 и 2, кроме свойств базисности части собственных элементов, следует, что точка нуль является предельной точкой некоторой ветви собственных значений спектральной задачи (1), локализованных у положительной полуоси.

Относительно спектральной задачи (1) имеют место следующие теоремы.

**Теорема 3.** Для ветви  $\{\lambda_k^0\}_{k=1}^{\infty}$  собственных значений спектральной задачи (1), имеющей предельной точкой нуль, справедлива асимптотическая формула:

$$\lambda_k^0 = g\mu^{-1}\lambda_k(\tilde{B})(1 + o(1)) \quad (k \rightarrow \infty). \quad (15)$$

*Доказательство.* Для достаточно малых  $\lambda$  получена задача (12) в пространстве  $E_{1,2}$ . Произведем в пучке задачи (12) замену  $\lambda = \tilde{\lambda}^{-1}$  и обозначим  $\tilde{m}_0(\tilde{\lambda}) := \tilde{\lambda}m_0(\tilde{\lambda}^{-1})$ . Тогда при достаточно больших  $\tilde{\lambda}$ , имеет место представление

$$\tilde{m}_0(\tilde{\lambda}) = I_{1,2} - \tilde{\lambda}g\mu^{-1}\Pi_2\tilde{B}\Pi_2 - \mu^{-1}\sum_{k=1}^{\infty}\tilde{\lambda}^{-k}R_k,$$

где  $R_k$  – операторы из (13). Применив к пучку  $\tilde{m}_0(\tilde{\lambda})$  теорему из [5], получим, что

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_k(\tilde{m}_0(\tilde{\lambda})) &= \mu g^{-1}\lambda_k^{-1}(\tilde{B})(1 + o(1)) \quad (k \rightarrow \infty), \\ \lambda_k^0 = \lambda_k(l_0(\lambda)) &= \tilde{\lambda}_k^{-1}(\tilde{m}_0(\tilde{\lambda})) = g\mu^{-1}\lambda_k(\tilde{B})(1 + o(1)) \quad (k \rightarrow \infty). \end{aligned}$$

Теорема доказана.

**Теорема 4.** Обозначим  $\Lambda_{R,\varepsilon} := \{\lambda, |\lambda| > R, \arg \lambda < \varepsilon\}$  ( $-\pi < \arg \lambda \leq \pi$ ). Для любого как угодно малого  $\varepsilon > 0$  и достаточно большого  $R = R(\varepsilon)$  спектральная задача (1) имеет ветвь  $\{\lambda_k^\infty\}_{k=1}^\infty$  собственных значений, расположенных в секторе  $\Lambda_{R,\varepsilon}$ , со следующей асимптотикой:

$$\lambda_k^\infty = \mu \lambda_k (T^{-1})(1 + o(1)) \quad (k \rightarrow \infty). \quad (16)$$

*Доказательство.* Аналогично теореме 1 при  $\lambda \in \Lambda_{R,\varepsilon}$  получим уравнение (6). Преобразовав, как и в теореме 1, разность третьего и четвертого слагаемых, получим следующее уравнение:

$$\lambda^2 T \psi_1 - \lambda \mu I_1 \psi_1 + g \tilde{B} \psi_1 + \lambda^2 A_{1,2} A_{2,2}^{-1/2} D^{-1}(\lambda) A_{2,2}^{-1/2} A_{2,1} \psi_1 = 0. \quad (17)$$

Разделив (17) на  $-\lambda \mu$ , получим спектральную задачу

$$I_1(\lambda) \psi_1 = 0, \quad \psi_1 \in E_1, \quad (18)$$

$$I_1(\lambda) := I_1 - \lambda \mu^{-1} T - G_1(\lambda), \quad G_1(\lambda) := g(\lambda \mu)^{-1} \tilde{B} + \lambda \mu^{-1} A_{1,2} A_{2,2}^{-1/2} D^{-1}(\lambda) A_{2,2}^{-1/2} A_{2,1}.$$

Докажем, что  $G_1(\lambda) \rightarrow 0$  ( $\lambda \rightarrow \infty, \lambda \in \Lambda_{R,\varepsilon}$ ). Для этого достаточно показать, что

$$\|A_{1,2} A_{2,2}^{-1/2} D^{-1}(\lambda) A_{2,2}^{-1/2} A_{2,1}\| = o(|\lambda|^{-1}) \quad (\lambda \rightarrow \infty, \lambda \in \Lambda_{R,\varepsilon}). \quad (19)$$

Используя оценки из работы [4], произведем следующие преобразования:

$$\begin{aligned} \|A_{1,2} A_{2,2}^{-1/2} D^{-1}(\lambda) A_{2,2}^{-1/2} A_{2,1}\| &= \|A_{1,2} A_{2,2}^{-1/2} (I_2 + i \lambda g^{-1/2} A_{2,2}^{1/2})^{-1} (I_2 - i \lambda g^{-1/2} A_{2,2}^{1/2})^{-1} A_{2,2}^{-1/2} A_{2,1}\| \leq \\ &\leq \|A_{1,2} A_{2,2}^{-3/4}\| \cdot \|(I_2 + i \lambda g^{-1/2} A_{2,2}^{1/2})^{-1} g^{-1/4} A_{2,2}^{1/4}\| \times \\ &\times \|(I_2 - i \lambda g^{-1/2} A_{2,2}^{1/2})^{-1} g^{-1/4} A_{2,2}^{1/4} (A_{2,2}^{-3/4} A_{2,1})\| \cdot g^{1/2} = o(|\lambda|^{-1}). \end{aligned}$$

Из последней оценки и теоремы [5] следует утверждение настоящей теоремы.

**Теорема 5.** Для любого как угодно малого  $\varepsilon > 0$  и достаточно большого  $R = R(\varepsilon)$  спектральная задача (1) имеет две комплексно-сопряженные ветви  $\{\lambda_k^{\pm i}\}_{k=1}^\infty$  собственных значений, расположенных в секторах  $\Lambda_{R,\varepsilon}^\pm$ , со следующей асимптотикой:

$$\lambda_k^{\pm i} = \pm i g^{-1/2} \lambda_k^1 (A_{2,2}^{-1})(1 + o(1)) \quad (k \rightarrow \infty). \quad (20)$$

*Доказательство.* Преобразуем первое уравнение системы (2) к виду:

$$K(\lambda) \psi_1 := (I_1 - \lambda \mu^{-1} T - g(\lambda \mu)^{-1} B) \psi_1 = -g(\lambda \mu) Q^* \psi. \quad (21)$$

В силу структуры пучка  $K(\lambda)$ , для каждого  $\varepsilon > 0$  можно подобрать  $R = R(\varepsilon)$  таким образом, что оператор-функция  $K(\lambda)$  будет непрерывно обратима в области  $\Lambda_{R,\varepsilon}^+ \cup \Lambda_{R,\varepsilon}^-$ . Считаем, что  $\lambda \in \Lambda_{R,\varepsilon}^+ \cup \Lambda_{R,\varepsilon}^-$  и выразим  $\psi_1$  из (21):

$$\psi_1 = -g(\lambda\mu)^{-1} K^{-1}(\lambda) Q^* \psi. \quad (22)$$

Подставим (22) во второе уравнение системы (2), получим спектральную задачу:

$$I_2(\lambda)\psi = 0, \quad \psi \in E_2, \quad (23)$$

$$I_2(\lambda) := I_2 + \lambda^2 g^{-1} A_{2,2} + G_2(\lambda), \quad G_2(\lambda) := g(\lambda\mu)^{-1} Q K^{-1}(\lambda) Q^*.$$

Можно проверить, что для оператор-функции

$$T(\lambda) := (I_2 - \lambda g^{-1/2} A_{2,2}^{-1/2})^{-1} G_2(\lambda) (I_2 + \lambda g^{-1/2} A_{2,2}^{1/2})^{-1}$$

выполняется условие:  $T(\lambda) \rightarrow 0$  ( $\lambda \rightarrow \infty$ ,  $\lambda \in \Lambda_{R,\varepsilon}^+ \cup \Lambda_{R,\varepsilon}^-$ ). Отсюда и из результатов работы [6] следует формула (20). Теорема доказана.

Автор выражает благодарность научному руководителю Н. Д. Копачевскому за постоянное внимание и помощь в работе.

#### Список литературы

1. Маркус А. С., Мацаев В. И. О базисности некоторой части собственных и присоединенных векторов самосопряженного операторного пучка // Математический сборник, 1987 г., Т. 133, №3, С. 293–313.
2. Вирозуб А. И., Мацаев В. И. // Функциональный анализ и его приложения. 1974 г., Т. 8, Вып. 1. С. 1–10.
3. Гринштейн В. А. Базисность части системы собственных векторов голоморфной оператор-функции // Математические заметки, 1991 г., Т. 50, Вып. 1, С. 142–144.
4. Радзисевский Г. В. Кратная полнота корневых векторов пучка М. В. Келдыша, возмущенного аналитической в круге оператор-функцией // Математический сборник, 1973 г., Т. 91, №3, С. 310–335.
5. Авакян В. А. Асимптотическое распределение спектра линейного пучка, возмущенного аналитической оператор-функцией // Функциональный анализ и его приложения, 1978 г., Т. 12, №2, С. 66–67.
6. Оразов М. Б. О локализации спектра в задаче о нормальных колебаниях упругой оболочки заполненной вязкой несжимаемой жидкостью // Журнал математики и математической физики, 1985 г., Т. 25, №3, С. 403–412.

#### Анотація

*Загора, Д.А. О свойствах базисности і асимптотике спектра в одній спектральній задаче гідродинаміки // Вчені записки ТНУ, 2000, No, , –.*

*В роботі здобуті результати про асимптотичну поведінку власних значень, та твердження про  $p$ -базис, базис Рісса частини властних елементів одного операторного в'язка.*

#### Summary

*Zakora, D.A. On basicity property and spectrum asymptotics for some hydrodynamical spectral problem // Uchenye zapiski TNU, 2000, No, , –.*

*Some statements on  $p$ -basis property, Riesz` basis property of part of root elements, asymptotic behavior for eigenvalues are obtained.*

УДК 532.5

**СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОДНОГО ОПЕРАТОРНОГО ПУЧКА,  
ПРЕВЫШАЮЩИЕ ПАРАМЕТР КОРИОЛИСА**

*Иванов Ю. Б.<sup>1</sup>*

*В работе рассматривается полиномиальный операторный пучок, возникающий при исследовании на математических моделях свободных колебаний вращающейся жидкости. Доказывается теорема о существовании собственных значений этого пучка, превышающих параметр Кориолиса.*

Ключевые слова: операторный пучок, спектр, идеальная жидкость, колебания.

Исследование свободных колебаний жидкости в больших природных водоемах, например, таких как Черное море, на математических моделях [1], учитывающих вращение Земли и форму дна, приводит к необходимости изучения спектральной задачи для полиномиального пучка третьей степени с неограниченными самосопряженными операторными коэффициентами

$$\lambda^3 \xi - \lambda(\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})\xi + \alpha \mathbb{M}\xi = 0, \quad (1)$$

где  $\alpha > 0$  – параметр Кориолиса, зависящий от угловой скорости вращения и от геометрических размеров бассейна.

Операторы, входящие в коэффициенты уравнения (1), представляют собой самосопряженные расширения (по Фридрихсу [2]) соответствующих дифференциальных операторов. Среди решений спектральной задачи рассматриваем решения, имеющие положительную ориентацию, то есть удовлетворяющие условию  $(\mathbb{M}\xi, \xi) \geq 0$ .

Под обобщенным решением спектральной задачи будем понимать вещественное собственное значение  $\lambda$  и собственный вектор  $\xi$  уравнения (1), обладающее при  $\alpha > 0$  следующими свойствами

$$\lambda \in \mathbb{R}, \quad \lambda(\lambda^2 - \alpha^2) \neq 0;$$

$$\xi \in D(\mathbb{L}) \subset \mathbb{H}^1(G) \xrightarrow{c} \mathbb{L}_2(G), \quad \xi \neq 0; \quad (\mathbb{M}\xi, \xi) \geq 0.$$

Существование обобщенных собственных векторов и собственных значений уравнения (1), таких что  $\lambda > \alpha$ , доказывается в следующем утверждении.

---

<sup>1</sup> Кафедра прикладной математики

**Теорема.** Пусть гильбертово пространство  $\mathbb{H}^1(G)$  компактно вложено в гильбертово пространство  $\mathbb{L}_2(G)$ , то есть  $\mathbb{H}^1(G) \subset \xrightarrow{c} \mathbb{L}_2(G)$ .

Пусть оператор  $\mathbb{L} : D(\mathbb{L}) \rightarrow \mathbb{L}_2(G)$  с областью определения  $D(\mathbb{L}) \subset \mathbb{H}^1(G)$  является самосопряженным, положительно определенным оператором, порождающим гильбертову пару  $(\mathbb{H}^1(G), \mathbb{L}_2(G))$ .

Пусть  $\mathbb{M} : \mathbb{H}^1(G) \rightarrow \mathbb{L}_2(G)$  – ограниченный, самосопряженный оператор, удовлетворяющий условиям  $\mathbb{L} \geq \mathbb{M}$ ,  $\mathbb{M} \geq 0$ .

Тогда уравнение

$$(\lambda^3 \mathbb{E} - \lambda(\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E}) + \alpha \mathbb{M}) \xi = 0 \quad (2)$$

при  $\alpha > 0$  имеет решение  $(\lambda, \xi)$ , такое что  $\xi \in D(\mathbb{L})$ ,  $\lambda > \alpha$ ,  $\lambda$  – вещественное собственное значение конечной кратности.

**Доказательство.** Будем искать вещественные решения уравнения (2), удовлетворяющие условиям  $\lambda \geq \alpha > 0$ ,  $\xi \in D(\mathbb{L})$ . В этом случае уравнение (2) можно записать в виде

$$(\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E}) \xi = \frac{\lambda^2}{\alpha^2} \left( \alpha^2 \mathbb{E} + \left( \frac{\alpha}{\lambda} \right)^3 \mathbb{M} \right) \xi. \quad (3)$$

От уравнения (3) перейдем к уравнению с ограниченными операторами. Сделаем в (3) замену переменной

$$(\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{1/2} \xi = \eta, \quad \eta \in \mathbb{H}^1(G). \quad (4)$$

Введем, также, новый спектральный параметр  $\mu = \alpha/\lambda$ ,  $0 < \mu \leq 1$ . Применим к левой и правой части этого уравнения оператор  $(\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{-1/2}$  и умножим его на  $\mu^2$ . Получим уравнение

$$(\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{-1/2} (\alpha^2 \mathbb{E} + \mu^3 \mathbb{M}) (\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{-1/2} \eta = \mu^2 \eta,$$

которое запишем в виде

$$\mathbb{Q}(\mu) \eta = \mu^2 \eta, \quad (5)$$

где

$$\mathbb{Q}(\mu) = (\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{-1/2} (\alpha^2 \mathbb{E} + \mu^3 \mathbb{M}) (\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{-1/2} \quad (6)$$

Рассмотрим оператор  $\mathbb{Q}(\tau)$ ,  $0 < \tau \leq 1$ . Оператор  $\mathbb{Q}(\tau)$  – самосопряженный, компактный, положительный, имеет счетное множество конечнократных собственных значений, сходящихся к нулю

$$\begin{aligned} \mu^{(1)}(\tau) &\geq \mu^{(2)}(\tau) \geq \dots \mu^{(m)}(\tau) \geq \dots \\ \mu^{(m)}(\tau) &> 0, \quad m = 1, 2, \dots \\ \mu^{(m)}(\tau) &\rightarrow 0 \quad \text{при } m \rightarrow \infty. \end{aligned}$$



Оператор  $\mathbb{Q}(\tau)$  и его собственные значения  $\mu^{(m)}(\tau)$  монотонно зависят от параметра  $\tau$ , то есть если  $\tau^{(a)} \geq \tau^{(b)}$ , то  $\mathbb{Q}(\tau^{(a)}) \geq \mathbb{Q}(\tau^{(b)})$  и  $\mu^{(m)}(\tau^{(a)}) \geq \mu^{(m)}(\tau^{(b)})$ ,  $m = 1, 2, \dots$

Так как  $\mathbb{L} \geq \mathbb{M} \geq 0$ , то для однопараметрического семейства операторов  $\mathbb{Q}(\tau)$  на отрезке  $[0, 1]$  имеет место оценка  $\|\mathbb{Q}(\tau)\| \leq 1$ . Эта оценка следует из неравенства

$$\left( (\mathbb{M} + \alpha^2 \mathbb{E}) \xi, \xi \right) = \left( (\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{1/2} \xi, (\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{1/2} \xi \right), \quad \xi \in D(\mathbb{L}),$$

справедливого для  $\mathbb{L} \geq \mathbb{M}$ .

Обозначим наименьшее на отрезке  $[\alpha, +\infty)$  собственное значение уравнения (2), если оно существует, через  $\lambda^{(1)}$ ; большие собственные значения  $\lambda^{(n)}$  занумеруем в порядке возрастания  $\lambda^{(n)} \leq \lambda^{(n+1)}$ . Для доказательства существования  $\lambda^{(n)}$ ,  $n = 1, 2, \dots$  будет построена бесконечная последовательность операторов  $\mathbb{Q}_k^{(n)}$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , определяемая следующими рекуррентными по индексу  $k$  формулами

$$\begin{aligned} \mathbb{Q}_0^{(n)} &= \mathbb{Q}(0), \\ \tau_k^{(n)2} &= \mu^{(n)2}(\mathbb{Q}_{k-1}^{(n)}), \\ \mathbb{Q}_k^{(n)} &= (\mathbb{Q} \tau_k^{(n)}) \end{aligned} \tag{7}$$

$$\mu^{(n)2}(\mathbb{Q}_{k-1}^{(n)}) - n\text{-ое собственное значение оператора } \mathbb{Q}_{k-1}^{(n)},$$

где оператор  $\mathbb{Q}(\tau)$  определен формулой (6).

Полагаем в рекуррентных формулах (7)  $n = 1$ . Докажем, что уравнение (5) имеет решение  $(\mu^{(1)}, \eta^{(1)})$ ,  $0 < \mu^{(1)} \leq 1$ ,  $\eta^{(1)} \in \mathbb{H}^1(G)$ . Доказательство проводим методом итераций по индексу  $k$ .

Для  $k = 0$  полагаем, согласно (7),  $\mathbb{Q}_0^{(1)} = \mathbb{Q}(0)$ . Пусть  $[\mu_0^{(1)}]^2 = [\mu^{(1)}(\mathbb{Q}_0^{(1)})]^2$  – наибольшее собственное значение неотрицательного, не равного тождественно нулю, самосопряженного компактного оператора

$$\mathbb{Q}_0^{(1)} = \mathbb{Q}(0) = \alpha^2 (\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{-1/2} (\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{-1/2}.$$

Из теорем о спектре вполне непрерывных самосопряженных операторов [2] следует, что такая спектральная пара  $\left( [\mu_0^{(1)}]^2, \eta_0^{(1)} \right)_0$  всегда существует и удовлетворяет условиям  $\mu_0^{(1)} > 0$ ,  $\eta_0^{(1)} \in \mathbb{H}^1(G)$ ,  $\|\eta_0^{(1)}\| = 1$ . Покажем, что  $\mu_0^{(1)} \leq 1$ . Действительно,  $\mu_0^{(1)} = \mu^{(1)}(\mathbb{Q}(0))$ . В силу свойства монотонности  $\mu^{(1)}(\mathbb{Q}(0)) \leq \mu^{(1)}(\mathbb{Q}(1))$ . В силу свойства ограниченности норм семейства операторов  $\mathbb{Q}(\tau)$  имеем  $\mu^{(1)}(\mathbb{Q}(1)) \leq 1$ , то есть  $\mu_0^{(1)} \leq 1$ .

Сделаем первый шаг итерации,  $k = 1$ . Построим оператор  $\mathbb{Q}_1^{(1)} = \mathbb{Q}(\tau_1^{(1)})$ , где  $\tau_1^{(1)} = \mu_0^{(1)}$ . Из установленных неравенств  $0 < \mu_0^{(1)} \leq 1$  следует, в силу свойства монотонности, что  $\mathbb{Q}_1^{(1)} \geq \mathbb{Q}_0^{(1)}$  и наибольшее собственное значение оператора  $\mathbb{Q}_1^{(1)}$  удовлетворяет неравенству  $\mu_1^{(1)} \geq \mu_0^{(1)}$ . С другой стороны, так как  $\tau_1^{(1)} = \mu_0^{(1)} \leq 1$ , то  $\mathbb{Q}_1^{(1)} = \mathbb{Q}(\tau_1^{(1)}) \leq \mathbb{Q}(1)$ , и из свойства ограниченности норм следует неравенство  $\mu_1^{(1)} \leq 1$ .

Процесс построения операторов  $\mathbb{Q}_k^{(1)}$ , определяемых рекуррентными формулами (7) при  $n = 1$ , может быть неограниченно продолжен. В результате получаем монотонную ограниченную последовательность чисел  $0 < \mu_0^{(1)} \leq \mu_1^{(1)} \leq \dots \leq \mu_k^{(1)} \leq \dots \leq 1$  и ограниченную последовательность векторов  $\{\eta_k^{(1)}\}_{k=0}^{\infty}$ ,  $\|\eta_k^{(1)}\| = 1$ ,  $\eta_k^{(1)} \in \mathbb{H}^1(G)$ . В силу теоремы о числовых монотонных последовательностях [3], монотонная ограниченная последовательность  $\{\mu_k^{(1)}\}_{k=0}^{\infty}$  имеет предел, обозначим его  $\mu_{\infty}^{(1)}$ , который должен удовлетворять неравенствам  $0 < \mu_{\infty}^{(1)} \leq 1$ .

Покажем, что последовательность операторов  $\{\mathbb{Q}_k^{(1)}\}_{k=0}^{\infty}$  равномерно сходится к компактному оператору  $\mathbb{Q}_{\infty}^{(1)} = \mathbb{Q}(\mu_{\infty}^{(1)})$ . Действительно, имеем очевидные равенства

$$\begin{aligned} & \|\mathbb{Q}_k^{(1)} - \mathbb{Q}_{\infty}^{(1)}\| = \\ & = \|\mathbb{Q}(\mu_{k-1}^{(1)}) - \mathbb{Q}(\mu_{\infty}^{(1)})\| = |(\mu_{k-1}^{(1)})^3 - (\mu_{\infty}^{(1)})^3| \cdot \|(\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{-1/2} \mathbb{M}(\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{-1/2}\| \end{aligned}$$

и, следовательно  $\|\mathbb{Q}_k^{(1)} - \mathbb{Q}_{\infty}^{(1)}\| \rightarrow 0$  при  $\mu_k^{(1)} \rightarrow \mu_{\infty}^{(1)}$ .

Из ограниченной бесконечной последовательности векторов  $\{\eta_k^{(1)}\}_{k=0}^{\infty}$ ,  $\|\eta_k^{(1)}\| = 1$ ,  $\eta_k^{(1)} \in \mathbb{H}^1(G)$  можно извлечь сходящуюся в  $\mathbb{L}_2(G)$  подпоследовательность. Перенумеруем элементы подпоследовательности и будем считать, что существует предел  $\eta_{\infty}^{(1)} \in \mathbb{L}_2(G)$  у всей последовательности векторов.

Переходя к пределу в левой и правой части равенства

$$\mathbb{Q}_k^{(1)} \eta_k^{(1)} = [\mu_k^{(1)}]^2 \eta_k^{(1)},$$

получаем, что для предельных величин выполнено равенство

$$\mathbb{Q}(\mu_{\infty}^{(1)}) \eta_{\infty}^{(1)} = [\mu_{\infty}^{(1)}]^2 \eta_{\infty}^{(1)},$$

то есть  $\eta_{\infty}^{(1)}$  есть собственный вектор, а  $[\mu_{\infty}^{(1)}]^2$  есть конечнократное собственное значение уравнения (5), при этом  $0 < \mu_{\infty}^{(1)} \leq 1$ ,  $\eta_{\infty}^{(1)} \in \mathbb{H}^1(G)$  как собственный вектор

вполне непрерывного оператора  $\mathbb{Q}(\mu_\infty^{(1)})$ . Определим вектор  $\xi_\infty^{(1)} \in D(\mathbb{L})$  из равенства  $(\mathbb{L} + \alpha^2 \mathbb{E})^{1/2} \xi_\infty^{(1)} = \eta_\infty^{(1)}$ . Легко показать теперь, что  $\xi_\infty^{(1)}$  есть собственный вектор,  $\lambda_\infty^{(1)} = \alpha / \mu_\infty^{(1)}$  есть собственное значение уравнения (2), обладающее требуемыми свойствами.

Если  $\lambda^{(1)} \equiv \lambda_\infty^{(1)} = \alpha$ , то полагаем в рекуррентных формулах (7)  $n = 2$  и находим второе собственное значение уравнения (2), при этом  $\lambda^{(2)} \geq \lambda^{(1)} \geq \alpha$ . Если  $\lambda^{(2)} = \alpha$ , то находим следующее собственное значение уравнения (2). Так как  $\mu = 1$  может быть только конечнократным собственным значением вполне непрерывного оператора  $\mathbb{Q}(1)$ , то найдется такое  $n$  при котором выполняется строгое неравенство  $\lambda^{(n)} > \alpha$ , что требовалось доказать.

### Список литературы

1. Иванов Ю. Б. Моделирование баротропных сейш в Черном море // Доп. НАН України.– 1999.– №6.– С. 117–120.
2. Рисс. Ф., Сёкифальфи-Надь Б. Лекции по функциональному анализу. М.: Мир. 1979.– 587 с.
3. Смирнов В. И. Курс высшей математики. Т.1.– М.: Наука. 1974.– 479 с.

### Анотація

**Власні значення однієї операторної в'язки, які перевищують параметр коріоліса.**

*В роботі розглядається операторна поліноміальна в'язка, яка виникає при дослідженні вільних коливань рідини що обертається. Доводиться теорема про існування власних значень такої в'язки, які перевищують параметр Коріоліса.*

### Summary

**Eigenvalues of one operator pencil, which exceed coriolis parameter.**

*Operator polynomial pencil, associated with the problem of free oscillations in rotating ideal liquid is considered. Existence theorem for the pencil eigenvalues which exceed Corioles parameter is proved.*

УДК 517.98

## ПРИНЦИПЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ШКАЛАХ ПРОСТРАНСТВ: ТЕОРЕМА ХАНА-БАНАХА

Орлов И.В.<sup>1</sup>

*Теорема Хана-Банаха и ее основные следствия перенесены на линейные индуктивные шкалы топологических векторных пространств. Для нелинейных шкал получен ослабленный вариант теоремы.*

Ключевые слова: теорема Хана-Банаха, шкала пространств, шкала гильбертовых, функциональная шкала.

### Введение

Открытые С.Г. Крейном и Ж. Лионсом шкалы гильбертовых и банаховых пространств и соответствующие функциональные и операторные шкалы (см. определения и обзор литературы в [1]) получили в последние десятилетия широкое признание. В настоящее время потребности практики приводят к исследованию общих шкал топологических векторных пространств [2].

Характерной особенностью в применениях индуктивных шкал является то обстоятельство, что переход к индуктивному пределу часто приводит к потере важных свойств шкалы. Таким образом, возникает потребность в переносе основных принципов функционального анализа непосредственно на шкалы пространств и операторов.

Мы покажем, что теорема Хана-Банаха может быть перенесена на линейные шкалы пространств. Для нелинейных шкал это не так, однако справедлив ослабленный вариант теоремы. По поводу приложений для дифференциального исчисления в шкалах см. [3].

### ИНДУКТИВНЫЕ ШКАЛЫ ПРОСТРАНСТВ, ПОДМНОЖЕСТВ И ФУНКЦИОНАЛОВ

Для простоты изложения мы рассматриваем здесь только внутренние шкалы (с тождественными вложениями); общие определения см. в ([2], гл. I).

*Индуктивной шкалой топологических векторных пространств* (ТВП) (в частности – локально выпуклых пространств (ЛВП)) назовем систему ТВП (ЛВП)

$\hat{E} = \{E_i\}_{i \in I}$ , индуктивно упорядоченную по непрерывному вложению:  
 $(i_1 \leq i_2) \Rightarrow (E_{i_1} \subseteq E_{i_2})$ .

---

<sup>1</sup> Кафедра математического анализа

Носитель шкалы  $E = |\bar{E}|$  есть объединение всех пространств шкалы. Шкала  $\bar{E}$  *отделима*, если любая точка  $x \in E$ ,  $x \neq 0$ , отделима от нуля в некотором  $E_i$ ,  $i = i(x)$ . Две шкалы ТВП  $\bar{E} = \{E_i\}_{i \in I}$  и  $\bar{F} = \{F_j\}_{j \in J}$  *эквивалентны*, если каждое  $E_i$  непрерывно вложено в некоторое  $F_j$ , и наоборот. Очевидно, при этом  $|\bar{E}| = |\bar{F}|$ . Всюду далее шкалы пространств рассматриваются с точностью до эквивалентности. Шкала ТВП  $\bar{E}$  *линейна*, если порядок в  $I$  линейен (с точностью до эквивалентности). Отметим, что большинство шкал пространств, применяемых в современной математике, линейны (см. [1], [2]). *Шкалой подмножеств* в  $\bar{E}$  назовем систему  $\bar{A} = \{A_i | A_i \subset E_i\}_{i \in I}$ , такую, что  $(i_1 \leq i_2) \Rightarrow (A_{i_2} \cap E_{i_1} = A_{i_1})$ . В частности,  $\bar{\emptyset}$  – шкала пустых подмножеств. *Объединение, пересечение и включение* для шкал подмножеств  $\bar{A} = \{A_i\}_{i \in I}$ ,  $\bar{B} = \{B_i\}_{i \in I}$  в  $\bar{E}$  определяются по координатно:

$$\bar{A} \cup \bar{B} = \{A_i \cup B_i\}_{i \in I}, \quad \bar{A} \cap \bar{B} = \{A_i \cap B_i\}_{i \in I}, \quad (\bar{A} \subset \bar{B}) \Leftrightarrow (A_i \subset B_i, i \in I).$$

Носитель шкалы подмножеств  $A = |\bar{A}|$  есть объединение всех множеств шкалы. *Функциональной шкалой* на  $\bar{E}: \bar{f} \in \bar{E}^*$  назовем систему линейных непрерывных функционалов  $\bar{f} = \{f_i | f_i \in E_i^*\}_{i \in I}$ , такую, что  $(i_1 \leq i_2) \Rightarrow (f_{i_2}(x) = f_{i_1}(x) \text{ при } x \in E_{i_1})$ .

*Функциональный образ* шкалы подмножеств  $\bar{A}$  в  $\bar{E}$  относительно функциональной шкалы  $\bar{f}$  есть множество  $\bar{f}(\bar{A}) = \bigcup_{i \in I} f_i(A_i)$ . Наконец, назовем шкалу подмножеств  $\bar{A}$  *слабо замкнутой* в  $\bar{E}$ , если  $(x \in A_i, i \in I) \Leftrightarrow (f_i(x) \in f_i(A_i) \text{ при любом } \bar{f} = \{f_i\}_{i \in I} \in \bar{E}^*)$ .

### ТЕОРЕМА ХАНА-БАНАХА ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ ШКАЛ ТВП

Покажем, что классическая теорема Хана-Банаха в ее геометрической форме естественным образом переносится на линейные шкалы ТВП.

**Теорема 1.** Пусть  $\bar{E}$  – линейная шкала ТВП.

(1). Если  $\bar{F}$  – шкала аффинных подпространств в  $\bar{E}$ ,  $\bar{A}$  – шкала выпуклых открытых подмножеств в  $\bar{E}$ ,  $\bar{F} \cap \bar{A} = \bar{\emptyset}$ , то найдется такая шкала  $\bar{H}$  замкнутых гиперплоскостей в  $\bar{E}$ , что  $\bar{H} \supset \bar{F}$  и  $\bar{H} \cap \bar{A} = \bar{\emptyset}$ .

(2). Если  $\vec{E}$  – вещественная шкала,  $\vec{F}$  – шкала векторных подпространств в  $\vec{E}$ ,  $\vec{A}$  – шкала собственных выпуклых открытых подмножеств в  $\vec{E}$ ,  $\vec{F} \cap \vec{A} = \vec{\emptyset}$ , то найдется такая функциональная шкала  $\vec{f}$  на  $\vec{E}$ , что  $\vec{f}(\vec{F}) = 0 < \vec{f}(\vec{A})$ .

**Доказательство.** Пусть  $\vec{E} = \{E_i\}_{i \in I}$ ,  $\vec{F} = \{F_i\}_{i \in I}$ ,  $\vec{A} = \{A_i\}_{i \in I}$ . В силу известной порядковой леммы ([4], гл. III, §2)  $I$  можно считать вполне упорядоченным; обозначим через  $i_0$  начальный индекс  $I$ .

(1). Пусть  $t(i_0)$  – сильнейшая локально выпуклая топология в  $E = |\vec{E}|$ , в которой вложение  $E_{i_0} \subseteq E$  непрерывно. Тогда  $A = |\vec{A}|$  открыто в  $(E, t(i_0))$ ,  $F^{i_0} = |\vec{F}|$  – аффинное подпространство  $E$ , и  $F^{i_0} \cap A = \emptyset$ . Применяя классическую теорему Хана-Банаха ([5], гл. II), найдем такую замкнутую в  $(E, t(i_0))$  гиперплоскость  $H^{i_0} \supset F^{i_0}$ , что  $H^{i_0} \cap A = \emptyset$ . Тогда  $H_{i_0} = H^{i_0} \cap E_{i_0}$  – замкнутая гиперплоскость в  $E_{i_0}$ ;  $H_{i_0} \cap A = \emptyset$ ;  $(H_{i_0} + F_i) \cap A_i = \emptyset$  при  $i \geq i_0$ .

Предположим, по трансфинитной индукции, что для всех  $k < i_1 \in I$  построены такие замкнутые гиперплоскости  $H_k$  в  $E_k$ , что  $H_k \cap A = \emptyset$ ,  $(H_k + F_i) \cap A_i = \emptyset$  при  $i \geq k$ ,  $H_i \subset H_k$  при  $i \leq k$ . Пусть  $t(i_1)$  – сильнейшая локально выпуклая топология в  $E$ , в которой вложение  $E_{i_1} \subseteq E$  непрерывно. Тогда  $A$  открыто в  $(E, t(i_1))$ , а множество

$$F^{i_1} = \left( \bigcup_{k < i_1} H_k \right) + \left( \bigcup_{i \geq i_1} F_i \right) = \bigcup_{k < i_1} \bigcup_{i \geq i_1} (H_k + F_i)$$

является аффинным подпространством  $E$ , и из допущения индукции следует  $F^{i_1} \cap A = \emptyset$ . Применяя теорему Хана-Банаха, найдем такую замкнутую в  $(E, t(i_1))$  гиперплоскость  $H^{i_1} \supset F^{i_1}$ , что  $H^{i_1} \cap A = \emptyset$ . Тогда  $H_{i_1} = H^{i_1} \cap E_{i_1}$  – замкнутая гиперплоскость в  $E_{i_1}$ ,  $H_{i_1} \cap A = \emptyset$ ,  $(H_{i_1} + F_i) \cap A_i = \emptyset$  при  $i \geq i_1$ ,  $H_k \subset H_{i_1}$  при  $k < i_1$ .

Таким образом, согласно принципу трансфинитной индукции, построена шкала замкнутых гиперплоскостей  $\vec{H} = \{H_i\}_{i \in I}$  в  $\vec{E}$ , содержащая  $\vec{F}$  и не пересекающаяся с  $\vec{A}$ .

(2). Применяя доказанное выше утверждение к шкале векторных подпространств  $\vec{F}$  в  $\vec{E}$ , построим шкалу замкнутых однородных гиперплоскостей  $\vec{H} = \{H_i\}_{i \in I}$  в  $\vec{E}$ ,  $\vec{H} \supset \vec{F}$ ,  $\vec{H} \cap \vec{A} = \vec{\emptyset}$ .

Как известно ([5], гл. I),  $H_i = \ker \tilde{f}_i \in E_i^*$ . Выберем произвольно  $x_{i_0} \in E_{i_0} \setminus H_{i_0}$ ; для любого  $x \in E$  существует единственное разложение  $x = h + \lambda \cdot x_{i_0}$ ,  $h \in H = |\tilde{H}|$ . Положим при  $x \in E_i$ :  $f_i(x) = \lambda \cdot \tilde{f}_{i_0}(x_{i_0})$ . Тогда  $H_i = \ker f_i$  ( $i \in I$ ), и  $f_{i_1}$  – сужение  $f_{i_2}$  на  $E_{i_1}$  при  $i_1 \leq i_2$ , т.е.  $\vec{f} = \{f_i\}_{i \in I}$  – функциональная шкала на  $\vec{E}$ . При этом  $\vec{f}(\vec{H}) = 0$ , и т.к.  $\vec{f}(\vec{A})$  – вещественный интервал, не содержащий 0, то можно считать, что  $\vec{f}(\vec{A}) > 0$ .

На случай линейных шкал переносятся основные следствия теоремы Хана-Банаха.

**Следствие 1.** *Если  $\vec{E}$  – линейная шкала ТВП, то на  $\vec{E}$  существует функциональная шкала  $\vec{f} \neq \vec{0}$  тогда и только тогда, когда в  $\vec{E}$  найдется шкала  $\vec{A}$  собственных открытых выпуклых подмножеств.*

**Доказательство.** Если  $\vec{f} \neq \vec{0}$  – функциональная шкала на  $\vec{E}$ ,  $\vec{f} = \{f_i\}_{i \in I}$ , то множества  $A_i = \{x \in E_i \mid f_i(x) < 1\}$  – выпуклые, открытые, собственные (начиная с некоторого  $i$ ) подмножества  $E_i$ , образующие искомую шкалу  $\vec{A}$ .

Обратно, пусть  $\vec{A} = \{A_i\}_{i \in I}$  – шкала собственных открытых выпуклых подмножеств в  $\vec{E}$ . Тогда для некоторого  $i_0 \in I$  найдется  $x_{i_0} \in E_{i_0} \setminus A_{i_0}$ , и по теореме 1 (ч.2), найдется такая функциональная шкала  $\vec{f}$  на  $\vec{E}$ , что  $\vec{f}(x_{i_0}) = 0 < \vec{f}(\vec{A})$ , т.е.  $\vec{f} \neq \vec{0}$ .

**Следствие 2.** *Если  $\vec{E}$  – вещественная линейная шкала ТВП,  $\vec{A}$  – шкала выпуклых открытых подмножеств в  $\vec{E}$ ,  $\vec{B}$  – шкала выпуклых подмножеств в  $\vec{E}$ ,  $\vec{A} \cap \vec{B} = \vec{\emptyset}$ , то найдется такая функциональная шкала  $\vec{f} \neq \vec{0}$  на  $\vec{E}$  и  $\alpha \in \mathbf{R}$ , что  $\vec{f}(\vec{A}) < \alpha \leq \vec{f}(\vec{B})$ .*

**Доказательство.** Если  $\vec{A} = \{A_i\}_{i \in I}$ ,  $\vec{B} = \{B_i\}_{i \in I}$ , то множества  $K_i = A_i - B_i$  выпуклы и открыты в  $E_i$  ( $i \in I$ ), образуют шкалу  $\vec{K}$  и не содержат 0. Следовательно, по теореме 1 (ч.2), найдется такая функциональная шкала  $\vec{f} \neq \vec{0}$  на  $\vec{E}$ , что  $\vec{f}(\vec{K}) < 0$ . Пусть  $\alpha_i = \sup f_i(A_i)$  ( $i \in I$ ); тогда  $\alpha_i$  конечны и  $f(A_i) \leq \alpha_i \leq f(B_i)$ . Но т.к.  $\vec{f} \neq \vec{0}$ , то  $f_i$  открыты ( $i \geq i_0$ ), откуда  $f_i(A_i)$  открыты, и следовательно  $f(A_i) < \alpha_i$ . Применение теоремы Кантора к системе вложенных отрезков

$\{[\sup f_i(A_i); \inf f_i(B_i)]\}_{i \in I}$  приводит к искомому результату.

**Следствие 3.** (1). Если  $\vec{E}$  – вещественных линейная шкала ЛВП,  $\vec{A}$  – шкала замкнутых выпуклых подмножеств в  $\vec{E}$ ,  $x_0 \in E \setminus A$ , то на  $\vec{E}$  найдется такая функциональная шкала  $\vec{f}$ , что  $\vec{f}(x_0) > \sup \vec{f}(\vec{A})$ .

(2). Если  $\vec{E}$  – линейная шкала ЛВП,  $\vec{A}$  – шкала замкнутых абсолютно выпуклых подмножеств в  $\vec{E}$ ,  $x_0 \in E \setminus A$ , то на  $\vec{E}$  найдется такая функциональная шкала  $\vec{f}$ , что  $|\vec{f}(x_0)| > \sup |\vec{f}(\vec{A})|$ .

**Доказательство.** (1). Фиксируем  $i_0 \in I$  так, чтобы  $x_0 \in E_{i_0}$  и выберем на луче  $Ox_0$  в  $E_{i_0}$  открытый векторный отрезок  $B_{i_0}$ , содержащий точку  $x_0$  как неконцевую и не пересекающийся с  $A_{i_0}$ . Применяя следствие 2 к шкале замкнутых выпуклых подмножеств  $\vec{A}$  и тривиальной шкале замкнутых подмножеств  $\vec{B} = \{B_{i_0}\}$ , найдем такую функциональную шкалу  $\vec{f} \neq \vec{0}$  на  $\vec{E}$  и  $\alpha \in \mathbf{R}$ , что  $\vec{f}(\vec{A}) < \alpha \leq \vec{f}(\vec{B})$ . Так как  $\vec{f}(\vec{B}) = f_{i_0}(B_{i_0}) = (a; b) \ni x_0$ , то отсюда  $\vec{f}(\vec{A}) < \alpha \leq a < \vec{f}(x_0)$ , и значит  $\vec{f}(x_0) > \sup \vec{f}(\vec{A})$ .

(2). Переход от (1) к (2) осуществляется стандартным образом (см. [5], 2.1.4).

**Следствие 4.** Если  $\vec{E}$  – линейная шкала ЛВП,  $\vec{F}$  – шкала замкнутых подпространств в  $\vec{E}$ ,  $x_0 \in E \setminus F$ , то на  $\vec{E}$  найдется такая функциональная шкала  $\vec{f}$ , что  $\vec{f}(\vec{F}) = 0 \neq \vec{f}(x_0)$ .

**Доказательство.** Достаточно применить следствие 3 (п.2) при  $\vec{A} = \vec{F}$ ; мы получим  $\sup |\vec{f}(\vec{F})| < |\vec{f}(x_0)|$ , откуда  $\vec{f}(\vec{F}) = 0$ .

В частности,  $\vec{F}$  есть пересечение всех содержащих ее шкал  $\vec{H}$  замкнутых гиперподпространств в  $\vec{E}$ .

**Следствие 5.** Если  $\vec{E}$  – отделимая линейная шкала ЛВП, то точки  $\vec{E}$  отделяются функциональными шкалами на  $\vec{E}$ .

**Доказательство.** Так как  $E_i$  – отделимые ЛВП, то  $\vec{F} = \{\{0\}_i\}_{i \in I}$  – шкала замкнутых подпространств в  $\vec{E}$ , и применяя следствие 4 при любом  $x_0 \neq 0$ , получаем  $\vec{f}(x_0) \neq 0$ .



**Следствие 6.** Если  $\vec{E}$  – линейная шкала ЛВП, то любая шкала  $\vec{F}$  замкнутых выпуклых подмножеств в  $\vec{E}$  слабо замкнута в  $\vec{E}$ .

**Доказательство.** Если  $\vec{E}$  – вещественная шкала,  $x_0 \notin F = |\vec{F}|$ , то по следствию 3 (п.1), найдется такая функциональная шкала  $\vec{f}$  на  $\vec{E}$ , что  $\vec{f}(x_0) > \sup \vec{f}(\vec{A})$ , откуда

$$x_0 \notin \bigcap_{\vec{f} \in \vec{E}^*} \vec{f}^{-1}(\overline{\vec{f}(\vec{F})}),$$

т.е. шкала  $\vec{F}$  слабо замкнута в  $\vec{E}$ . Если же  $\vec{E}$  – комплексная шкала, то достаточно заметить, что комплексное слабое замыкание совпадает с вещественным.

**Следствие 7.** Если  $\vec{E}$  – линейная шкала ЛВП,  $\vec{F}$  – шкала замкнутых подпространств в  $\vec{E}$ ,  $\vec{f}$  – функциональная шкала на  $\vec{F}$ , то шкалу  $\vec{f}$  можно продолжить до функциональной шкалы  $\vec{f}_1$  на  $\vec{E}$ .

**Доказательство.** Пусть  $\vec{H}$  – шкала ядер  $\vec{f}$  в  $\vec{F}$ ,  $x_0 \in F \setminus H$ . Применяя следствие 4, найдем такую функциональную шкалу  $\vec{f}'$  в  $\vec{E}$ , что  $\vec{f}'(\vec{H}) = 0 \neq \vec{f}'(x_0)$ . Тогда  $\vec{f}'$  и  $\vec{f}$  отличаются на  $\vec{F}$  только скалярным множителем  $\lambda$ ; шкала  $\vec{f}_1 = \lambda \cdot \vec{f}'$  – искомая.

### СЛАБАЯ ФОРМА ТЕОРЕМЫ ХАНА-БАНАХА ДЛЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ШКАЛ ЛВП

Если локально выпуклый индуктивный предел индуктивной шкалы ЛВП  $\varinjlim \vec{E}$  тривиален:  $(\varinjlim \vec{E})^* = \{0\}$ , то в силу ([6], гл.II, 6.1) также и  $(\vec{E})^* = \{0\}$ , а значит, результаты следствий 3–7 теоремы 1, связанные с функциональной отделимостью, не выполняются. Отметим, что в число таких шкал попадает и шкала сходимости почти всюду [7], [8]. Таким образом, теорема 1 не переносится на нелинейные шкалы ТВП.

Однако, ограничиваясь шкалами открытых выпуклых множеств, носители которых открыты в индуктивной топологии, нетрудно получить ослабленный вариант теоремы 1 для нелинейных шкал ЛВП.

Пусть  $\vec{E}$  – индуктивная шкала ЛВП,  $\vec{A}$  – шкала выпуклых открытых подмножеств в  $\vec{E}$ . Если для любой точки  $x \in |\vec{A}|$  найдется такая шкала  $\vec{U}^x$  абсолютно выпуклых окрестностей нуля в  $\vec{E}$ , что  $x + \vec{U}^x \subset \vec{A}$ , то назовем  $\vec{A}$  *однородной шкалой*.

**Теорема 2.** Пусть  $\vec{E}$  – произвольная индуктивная шкала ЛВП.

(1). Если  $\vec{F}$  – шкала аффинных подпространств в  $\vec{E}$ ,  $\vec{A}$  – однородная шкала выпуклых открытых подмножеств в  $\vec{E}$ ,  $\vec{F} \cap \vec{A} = \vec{\emptyset}$ , то найдется такая шкала  $\vec{H}$  замкнутых гиперплоскостей в  $\vec{E}$ , что  $\vec{H} \supset \vec{F}$  и  $\vec{H} \cap \vec{A} = \vec{\emptyset}$ .

(2). Если  $\vec{E}$  – вещественная шкала,  $\vec{F}$  – шкала векторных подпространств в  $\vec{E}$ ,  $\vec{A}$  – однородная шкала собственных выпуклых открытых подмножеств в  $\vec{E}$ ,  $\vec{F} \cap \vec{A} = \vec{\emptyset}$ , то найдется такая функциональная шкала  $\vec{f}$  на  $\vec{E}$ , что  $\vec{f}(\vec{F}) = 0 < \vec{f}(\vec{A})$ .

Отметим, что, при добавлении требования однородности шкалы  $\vec{A}$ , на нелинейный случай переносятся результаты следствий 1 и 2 из теоремы 1.

### Список литературы

1. Крейн С.Г., Петунин Ю.И., Семенов Е.М. Интерполяция линейных операторов. – Москва: Наука, 1978. – 400 с.
2. Волевич Л.Р., Гиндикин С.Г. Обобщенные функции и уравнения в свертках. – Москва: Наука, 1994. – 336 с.
3. Orlov I.V. Hahn-Banach theorem in linear and nonlinear scales of the topological vector spaces // Spectral and evolutionary problems. Proceedings of the Seventh Crimean Autumn Mathematical School-Symposium. – 1997. – №7. – С.27–31.
4. Бурбаки Н. Теория множеств. – Москва: Мир, 1965. – 455 с.
5. Эдвардс Р. Функциональный анализ. Теория и приложения. – Москва: Мир, 1969. – 1072 с.
6. Шефер Х. Топологические векторные пространства. – Москва: Мир, 1971. – 360 с.
7. Orlov I.V. The space of measurable functions with almost everywhere convergence is a nonlinear scale of the locally convex spaces // Spectral and evolutionary problems. Proceedings of the Eighth Crimean Autumn Mathematical School-Symposium. – 1998. – №8. – С.45–51.
8. Орлов И.В. Сходимость почти всюду как сходимость в нелинейной индуктивной шкале локально выпуклых пространств // Ученые записки Таврического национального университета. – 2001. – (в печати).

### Анотація

Орлов, І.В. Принципи функціонального аналізу в шкалах просторів: теорема Хана-Банаха // Вчені записки ТНУ, 2000, , No., –

Теорема Хана-Банаха та її основні наслідки перенесені на лінійні індуктивні шкали топологічних векторних просторів. Для нелінійних шкал одержано послаблений варіант теореми.

### Summary

Orlov, I. V. The principles of functional analysis in the scales of spaces: Hahn-Banach theorem // Uchenye zapiski TNU, 2000, , No., –

Hahn-Banach theorem and its corollaries are transformed to the linear inductive scales of topological vector spaces. The weakened variant of the theorem is obtained for nonlinear scales.

УДК 517.36

## К ВОПРОСУ О ЗНАКООПРЕДЕЛЕННОСТИ КВАДРАТИЧНЫХ ФОРМ В КОНУСЕ

Персидский С. К.<sup>1</sup>, Дрёмов С. Ю.<sup>2</sup>

*В статье критерий С. К. Персидского знакоопределенности квадратичных форм в конусе применен для обобщения известной теоремы Л. Грүйнга об экспоненциальной устойчивости сложных систем; для задач большой размерности дано описание компьютерной реализации указанного критерия.*

Ключевые слова: квадратичная форма, знакоопределенность, устойчивость, конус.

Рассмотрим квадратичную форму

$$V(x) = x^T Ax \quad (1)$$

где  $x \in R^n$ ,  $A$  – вещественная постоянная симметричная матрица размерности  $n \times n$  с положительными диагональными элементами  $a_{ss}$  ( $s = \overline{1, n}$ ).

Согласно работе [1] введем квадратичную форму той же размерности  $V_1(x) = x^T A_1 x$ , которую назовем «оценочной», если в неотрицательном конусе  $K_+^n : x \geq 0$  пространства  $R^n$  выполняется неравенство

$$V(x) = x^T Ax \geq V_1(x) = x^T A_1 x \geq \alpha \|x\|^2, \text{ где } \alpha > 0 \quad (2)$$

Согласно [1] для положительной знакоопределенности формы  $V(x)$  в конусе  $K_+^n$  необходимо и достаточно выполнение в  $K_+^n$  неравенства (2).

Для построения оценочной матрицы  $A_1$  умножим все положительные недиагональные элементы матрицы  $A$  на параметр  $\lambda \leq 1$ . Если при некотором  $\lambda = \lambda_0 \leq 1$  для  $A(\lambda_0)$  будет выполнен критерий положительной знакоопределенности Сильвестра, то, очевидно, что  $A_1 = A(\lambda_0)$  будет «оценочной» матрицей для матрицы  $A$ . Практическая реализация этого критерия с помощью ЭВМ приведена в заключительной части работы.

Заметим, что такой подход позволяет не только установить факт знакоопределенности квадратичной формы в  $K_+^n$ , но и с использованием «оценочной» квадратичной формы можно получить некоторые неравенства, аналогичные оценкам для квадратичных форм в пространстве  $R^n$ .

<sup>1</sup> Кафедра дифференциальных и интегральных уравнений, E-mail: persidskiy@ccssu.crimea.ua.

<sup>2</sup> Кафедра дифференциальных и интегральных уравнений, E-mail: s\_dremov@yahoo.com.

Используем приведенные выше критерии знакоопределенности квадратичных форм в конусе для обобщения теоремы Л. Груйича [2] об экспоненциальной устойчивости сложных систем.

Рассмотрим сложную динамическую систему

$$x' = f(t, x), \quad f \in R^n, \quad f(t, 0) = 0 \quad (3)$$

состоящую из  $s$  взаимосвязанных подсистем, задаваемых векторными уравнениями [2]:

$$x'_i = g_i(t, x_i) + h_i(t, x), \quad g_i \in R^{n_i}, \quad h_i \in R^{n_i} \quad (i = \overline{1, s}). \quad (4)$$

Изолированные подсистемы имеют вид:

$$x'_i = g_i(t, x_i), \quad g_i(t, 0) = 0 \quad x_i \in R^{n_i}, \quad x = x(x_1, \dots, x_s), \quad (5)$$

где  $x_i$  – подвекторы вектора  $x$ .

Будем предполагать, что в области  $R: t \geq 0, \|x\| < \infty$  правые части системы (3) удовлетворяют условиям теоремы существования и единственности решения.

Предположим, что нулевые решения изолированных подсистем (5) могут быть либо экспоненциально устойчивыми, либо экспоненциально неустойчивыми, и пусть для каждой  $i$ -й подсистемы (5) существует функция  $v_i(t, x_i)$ , удовлетворяющая неравенствам:

$$c_{i1} \|x_i\|^2 \leq v_i(t, x_i) \leq c_{i2} \|x_i\|^2 \quad (i = \overline{1, s}) \quad (6)$$

$$\mu_i c_{i3} \|x_i\|^2 \leq v'_i(t, x_i) \leq \mu_i c_{i4} \|x_i\|^2 \quad (i = \overline{1, s}) \quad (7)$$

где  $c_{ir} > 0$  ( $r = \overline{1, 4}$ ) – вещественные постоянные,  $\mu_i = -1$ , если нулевое решение  $i$ -й подсистемы (5) экспоненциально устойчиво и  $\mu_i = 1$  в случае экспоненциальной неустойчивости.

Следуя работе [2], будем говорить, что вектор  $h(t, x)$  принадлежит классу  $H$ , если для любых  $t, x$  из области  $R$  выполняется неравенство

$$\sum_{i=1}^n (\text{grad } v_i(t, x_i), h_i(t, x)) \leq \sum_{i,r=1}^s a_{ir} \|x_i\| \|x_r\|, \quad (8)$$

где  $a_{ir} = a_{ri}$  – некоторые вещественные числа.

Положим  $V(t, x) = \sum_{i=1}^s v_i(t, x_i)$ , тогда, согласно (7) – (8), полная производная

$V$  в силу системы (3) будет удовлетворять неравенству

$$V'_{(3)} \leq \sum_{i,r=1}^s d_{ir} \|x_i\| \|x_r\| \quad (d_{ir} = d_{ri}) \quad (9)$$

где  $d_{ij} = \mu_i c_{i4} \delta_{ij} + a_{ij}$  ( $i, j = \overline{1, s}$ ),  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера.

Имеет место следующая **теорема**:

Если квадратичная форма

$$-\sum_{i,r=1}^s d_{ir} y_i y_r \quad (10)$$

является функцией положительной знакоопределенной в неотрицательном конусе  $K_+^s : y_i \geq 0 \ (i = \overline{1, s})$ , то есть в указанном конусе выполняется неравенство

$$-\sum_{i,r=1}^s d_{ir} \|x_i\| \|x_r\| \geq \alpha \|x\|^2, \text{ где } \alpha > 0 \quad (11)$$

то нулевое решение  $x \equiv 0$  исходной системы (3) экспоненциально устойчиво в целом. Действительно, на решениях системы (3) полная производная  $V'_{(3)} \leq -\alpha \|x\|^2$ , что следует из (11). Кроме того, полагая  $\min c_{i1} = C_1$ ,  $\max c_{i2} = C_2$ , будем иметь  $C_1 \|x\|^2 \leq V(t, x) \leq C_2 \|x\|^2$ , откуда следует, что

$$V'(t, x(t)) \leq -\alpha \frac{V(t, x(t))}{C_1}, \text{ или } V(t, x(t)) \leq V(t_0, x(t_0)) e^{-\frac{\alpha}{C_1}(t-t_0)},$$

что и доказывает теорему.

Заметим, что указанная теорема обобщает теоремы Л. Груйича [2] и С. А. Житникова [3].

Действительно, в теореме Л. Груйича требуется, чтобы квадратичная форма (10) удовлетворяла критерию положительной знакоопределенности Сильвестра, а в теореме С. А. Житникова не делается заключение об экспоненциальной устойчивости нулевого решения системы (3).

В качестве примера рассмотрим сложную систему, приведенную в [3].

Пусть система (3) состоит из трех взаимосвязанных подсистем вида (4), для которых

$$h_1(x) = 0,5 \begin{pmatrix} 2x_{31} \text{sign}(x_{11}x_{31}) - 2x_{22} \text{sign}(x_{11}x_{22}) + x_{11} \cos(x_{21} + x_{32}) \\ - 2x_{22} \text{sign}(x_{12}x_{22}) - 2x_{23} \text{sign}(x_{12}x_{23}) + x_{12} \cos(x_{31} + x_{11}) \\ - 2x_{23} \text{sign}(x_{13}x_{23}) - 2x_{21} \text{sign}(x_{13}x_{21}) + x_{13} \cos(x_{33} + x_{12}) \end{pmatrix},$$

$$h_2(x) = 0,5 \begin{pmatrix} - 2x_{11} \text{sign}(x_{11}x_{21}) - 2x_{12} \text{sign}(x_{12}x_{21}) + 5x_{21} \sin(x_{31}x_{23}) \\ 10x_{32} \text{sign}(x_{22}x_{32}) - 2x_{13} \text{sign}(x_{13}x_{22}) + 5x_{22} \sin(x_{11}x_{33}) \\ 10x_{33} \text{sign}(x_{23}x_{33}) - 2x_{11} \text{sign}(x_{11}x_{23}) + 5x_{23} \sin(x_{12}x_{32}) \end{pmatrix},$$

$$h_3(t, x) = 0,5 \begin{pmatrix} 10x_{21} \text{sign}(x_{31}x_{21}) - 27x_{31}(2 + \cos(tx_{13})) \\ 2x_{12} \text{sign}(x_{32}x_{12}) - 9x_{32}(4 + \sin(tx_{21})) \\ 2x_{13} \text{sign}(x_{33}x_{13}) - 3x_{33}(10 + \sin(tx_{23})) \end{pmatrix},$$

$$g_1(x_1) = -x_1, \quad g_2(x_2) = -3x_2, \quad g_3(x_3) = 0,5x_3.$$

Для каждой изолированной подсистемы выберем соответствующую функцию Ляпунова  $v_i(x_i) = \|x_i\|^2$ , ( $i = \overline{1,3}$ ). Тогда  $V = \|x_1\|^2 + \|x_2\|^2 + \|x_3\|^2$ . В силу полной системы  $-V'$  будет допускать следующую оценку [3]

$$-V' \geq (\|x_1\|, \|x_2\|, \|x_3\|) \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -5 \\ -1 & -5 & 26 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \|x_1\| \\ \|x_2\| \\ \|x_3\| \end{pmatrix}$$

Умножая положительные недиагональные коэффициенты этой матрицы на  $\lambda \leq 1$ , мы видим, что указанная матрица будет положительной знакоопределенной в  $R^3$  при  $\lambda \in (0, \frac{5}{13})$ . Полагая  $\lambda = 0,2$ , для  $V'$  получаем следующую оценку

$V'(t, x(t)) \leq -0,03703 \|x\|^2$ , откуда следует неравенство  $V(t, x(t)) \leq V(t_0, x(t_0)) \times e^{-0,03703(t-t_0)}$ , что доказывает экспоненциальную устойчивость рассматриваемой сложной системы.

Заметим, что в [3] при рассмотрении этой задачи С. А. Житников сделал заключение об асимптотической устойчивости в целом, но не об экспоненциальной устойчивости.

Рассмотрим далее некоторые вопросы компьютерной реализации рассмотренного в статье критерия знакоопределенности квадратичных форм в неотрицательном конусе  $K_+^n \subset R^n$ .

Для квадратичной формы  $V(x) = x^T A x$ , где  $x \in R^n$ ,  $A$  – вещественная симметричная матрица с положительными диагональными элементами, строим матрицу  $A(\lambda)$ , умножая все недиагональные положительные элементы на параметр  $\lambda \leq 1$ . Квадратичная форма  $V(x)$  будет положительной знакоопределенной в  $K_+^n$ , когда хотя бы для одной из матриц  $A(1) = A$ ,  $A(0)$ ,  $A(\lambda)$  выполняется критерий Сильвестра.

В первых двух случаях проверка критерия Сильвестра не вызывает затруднений, а в третьем случае для  $A(\lambda)$  строим главные диагональные миноры  $\Delta_k(\lambda) = P_k(\lambda)$ , где  $P_k(\lambda)$  – многочлены от  $\lambda$  степени не выше  $k$ . Среди полученных  $P_k(\lambda)$  находим первый многочлен второй степени (обозначим его как  $P_j(\lambda)$ ,  $\lambda_1, \lambda_2$  – его корни). Так как ветви параболы  $P_j(\lambda)$  направлены вниз (в силу симметричности матрицы  $A(\lambda)$ ), то  $P_j(\lambda) > 0$  на отрезке  $(\lambda_1, \lambda_2)$ . Пусть  $\lambda_1 < \lambda_2$  и  $\lambda_1 < 1$  (в противном случае критерий не выполняется), обозначим как  $\bar{\lambda} = \min\{1, \lambda_2\}$ . Тогда для  $P_{j+s}(\lambda)$ ,  $s \geq 1$  на множестве  $\sigma_j = (\lambda_1, \bar{\lambda})$  ищем области  $\sigma_{j+s}$ , на которых  $P_{j+s}(\lambda) > 0$ . Обозначим через  $\sigma$  пересечение полученных мно-

жеств. Тогда, если  $\sigma \neq \emptyset$ ,  $\forall \lambda \in \sigma$   $A(\lambda)$  – положительная знакоопределенная и  $V(x)$  – положительная знакоопределенная в  $K_+^n$ .

Программа, реализующая вышеописанные алгоритмы, имеет ряд особенностей. В частности, структуры данных, описывающие матрицы, многочлены и множества  $\sigma_{j+s}$ , являются динамическими (конкретно – линейные списки), что позволяет работать с задачами практически любой размерности. Так, матрица представляет собой линейный список, состоящий из элементов вида  $a_{ij}\lambda^k$  ( $i, j = \overline{1, n}$ ), где  $a_{ij}$  – соответствующий элемент матрицы  $A$  (если параметр  $\lambda$  при нем отсутствует, то  $k = 0$ ); многочлен – также линейный список из элементов вида  $c\lambda^m B$ , где  $c$  – вещественный коэффициент,  $B$  – матрица. За счет такой структуры данных реализована нерекурсивная процедура вычисления определителей произвольного порядка, которые раскрываются по элементам первого столбца до тех пор, пока все матрицы в многочлене не будут порядка 3, после чего все полученные матрицы раскрываются обычным образом, приводятся подобные слагаемые, элементы многочлена упорядочиваются по убыванию показателей степени параметра  $\lambda$ . Приближенные корни многочлена на отрезке ищутся методом дихотомии – отрезок разбивается на  $10^3$  равных частей, на концах которых проверяются значения многочленов, при необходимости разбиение загущается. Для нахождения множества  $\sigma$  реализована процедура нахождения пересечения множеств, состоящих из нескольких отрезков.

### Список литературы

1. Персидский С. К. Об одном критерии знакоопределенности квадратичных и квазиквадратичных форм в конусе // Динамические системы. – 1999. – №15. – С. 14–19. – ISSN 0203-3755.
2. Grujic L. T. Stability analysis of large-scale systems with stable and unstable subsystems. – Int. J. Contr. – 1974. – V. 20. – №3. – P. 453–463.
3. Житников С. А. К вопросу об устойчивости сложных систем // Математика. – 1981. – №7 (230). – С. 34–39.

### Анотація

*Персідський С. К., Дрьомов С. Ю. До питання про знаковизначеність квадратичних форм у конусі.*

*У статті критерій С. К. Персідського знаковизначеності квадратичних форм у конусі застосований для узагальнення відомої теореми Л. Груїча про експонентну стійкість складних систем; для задач великої розмірності надан опис комп'ютерної реалізації зазначеного критерію.*

### Summary

**Persidskiy, S. K., Dryomov, S. Y. Concerning property of having fixed sign quadratic forms in a cone**

*In this article a criterion of S. K. Persidskiy property of having fixed sign quadratic forms in a cone applied for generalization of a well-known theorem of L. Grujic about exponential stability of complex systems. A description of computer realization of above criterion is given for a tasks of large demension.*

УДК 539.143.43

## СИГНАЛЫ ЯМР В ПРИМЕСНЫХ МАГНЕТИКАХ

Андреева Л.Ю.<sup>1</sup>, Бержанский В.Н.<sup>1</sup>, Полулях С.Н.<sup>1</sup>, Швец М.<sup>1</sup>

*Проведено компьютерное моделирование спектров ЯМР примесных макромолекул. Показана эквивалентность предложенного подхода с известными ранее и получены выражения для скорости затухания спинового эхо.*

Ключевые слова: ЯМР, магнитная релаксация, примесные магнетики

### Введение

В магнитных диэлектриках и полупроводниках частота ЯМР и скорость ядерной магнитной релаксации определяются валентным состоянием иона, которому принадлежит резонирующее ядро [1]. В силу этого, существенное влияние на спектральные и релаксационные параметры сигналов ЯМР могут оказать эффекты переменной валентности, состоящие в том, что валентность иона флуктуирует во времени, принимая одно из двух возможных значений.

Эффекты переменной валентности привлекались для анализа ЯМР экспериментов, например, в работах [2-4]. Исходя из предположения о большой частоте изменения валентности, авторам работ [2] удалось объяснить экспериментально наблюдаемое значение частоты ЯМР, соответствующее состоянию иона с дробной валентностью.

В работах [3, 4] эффекты переменной валентности привлекались для анализа ЯМР экспериментов в магнитных полупроводниках с гетеровалентным легированием. Было показано, что на базе гетеровалентной примеси образуется примесная макромолекула так, что эффекты переменной валентности имеют место для ионов основной решетки, входящих в состав макромолекул. Состояние с измененной валентностью возможно лишь для одного иона макромолекулы и это состояние стохастически переносится с одного иона на другой за счет миграций избыточного электрона (дырки), привнесенного примесью. Эффекты переменной валентности как источника флуктуаций частоты ЯМР использованы в работах [3, 4] для анализа ядерной магнитной релаксации. Однако детальный анализ влияния миграций избыточного электрона (дырки) на спектры ЯМР в работах [3, 4] проведен не был.

Задача о спектре ЯМР в условиях переменной валентности соответствует известной в теории ЭПР ситуации обмена между двумя частотами [5, 6]. Теоретический анализ спектров магнитного резонанса в этом случае, как правило, проводят на основе феноменологических уравнений Мак-Коннела или других подобных уравнений [5 - 7]. С другой стороны, анализ влияния частотного обмена на затухание сигналов свободной индукции и спинового эхо может быть проведен на основе марковского бинарного случайного процесса [6]. В настоящей работе

---

<sup>1</sup> Кафедра экспериментальной физики, E-mail: roton@ccssu.crimea.ua



анализ сигналов ЯМР от примесных макромолекул в магнетиках проводится методами компьютерного моделирования.

### Модель подвижности

Будем полагать, что избыточный электрон (дырка) локализован на одном из ионов макромолекулы в течении времени  $\tau$  после чего скачком переходит на какой-либо другой ион и т.д. Временем скачка будем пренебрегать, а время локализации будем полагать случайной величиной. Для описания миграции электрона (дырки) будем использовать марковский случайный процесс.

К марковским случайным процессам относятся такие процессы, в которых будущее зависит только от настоящего и не зависит от прошлого [8]. Для описания марковских процессов используется условная вероятность перехода  $p(A|B, \Delta t)$ , которая определяет вероятность того, что система, находящаяся в состоянии  $A$ , спустя время  $\Delta t$  будет обнаружена в состоянии  $B$  [6]. Условная вероятность  $p$  зависит только от длительности временного интервала  $\Delta t$  и подчиняется кинетическим уравнениям [6]

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(x|A, \Delta t)}{\partial t} &= -\frac{1}{\tau_c} (p(x|A, \Delta t) - p(x|B, \Delta t)), \\ \frac{\partial p(x|B, \Delta t)}{\partial t} &= -\frac{1}{\tau_c} (p(x|B, \Delta t) - p(\omega|A, \Delta t)). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $x$  может принимать значение либо  $A$  или  $B$ ,  $\tau_c$  – время корреляции случайного процесса. Анализ выражений (1) показывает, что время жизни системы в фиксированном состоянии есть случайная величина с экспоненциальным распределением, то есть вероятность  $P(\tau)$  обнаружить время жизни  $\tau$  есть

$$P(\tau) = \frac{1}{2\tau_c} \exp\left(-\frac{\tau}{2\tau_c}\right). \quad (2)$$

### Компьютерное моделирование спектров

Компьютерное моделирование спектров магнитного резонанса представляется удобным произвести в два этапа. На первом этапе рассчитывается сигнал свободной индукции после мощного  $90^\circ$ -го импульса. Второй этап – непосредственное восстановление спектра ЯМР путем Фурье-преобразования сигнала свободной индукции.

Для описания динамики ядерной спиновой используем классические уравнения движения намагниченности. Если в течении временного интервала  $\Delta t$  резонансная частота  $\omega$  остается неизменной, то намагниченность к концу этого интервала определяется намагниченностью в начальный момент этого интервала [9]

$$\begin{pmatrix} m_x(\Delta t) \\ m_y(\Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega\Delta t) & -\sin(\omega\Delta t) \\ \sin(\omega\Delta t) & \cos(\omega\Delta t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x(0) \\ m_y(0) \end{pmatrix}. \quad (3)$$

При компьютерном моделировании предварительно определяется длительность временного интервала  $T_0$ , в течении которого будет рассчитываться сигнал свободной индукции. Интервал  $T_0$  разбивается на  $k$  интервалов равной длительности так, что намагниченность будет вычисляться в моменты времени  $t_j = jT_0 / k$ . Для последующего применения алгоритма быстрого преобразования Фурье число таких интервалов  $k$  должно быть степенью двойки.

Рассматривается кластер из  $N$  частиц. В начальный момент времени резонансная частота одной, случайно выбранной, частицы полагается равной  $\omega_B$ , резонансные частоты остальных –  $\omega_A$ . Намагниченности всех частиц в начальный момент времени полагаются ориентированными вдоль оси  $Ox$  ( $90^\circ$ -й импульс).

Текущее время  $t$  полагается равным нулю. При помощи генератора случайных чисел с распределением (2) определяется длительность временного интервала  $\tau$ . Вычисляется время  $t' = t + \tau$ . Для временных интервалов  $t_j$ , попадающих в интервал  $t' < t_j < t$ , в соответствии с (3), вычисляются намагниченности, которые суммируются. Для каждой частицы вычисляется намагниченность к концу временного интервала  $\tau$  также в соответствии с (3).

Намагниченности, рассчитанные к концу временного интервала, принимаются за начальные. Текущее время  $t$  полагается равным  $t'$ . Для частицы, имевшей резонансную частоту  $\omega_B$ , частота полагается равной  $\omega_A$ . Выбирается какая-либо другая случайная частица и ее частота полагается равной  $\omega_B$ . Вновь генерируется интервал  $\tau$ . Расчеты повторяются до тех пор, пока текущее время не достигнет значения  $T_0$ .

Описанный алгоритм представляет собой один шаг метода Монте Карло. При моделировании спада свободной индукции расчеты проводятся  $N_{MC}$  раз.

### Сигналы ЯМР в примесных макромолекулах

В качестве примера на рис.1 сплошными линиями приведены результаты компьютерного моделирования для кластера из  $N=6$  частиц при  $\omega_A=2\pi$ ,  $\omega_B=4\pi$ ,  $T_0=500$ ,  $N_{MC}=5000$ ,  $k=1024$ .

С другой стороны, для описания спектров магнитного резонанса в условиях частотного обмена могут быть использованы уравнения Мак-Коннела [5]

$$\begin{aligned} m_+^{A,B} &= (-i\omega_{A,B} - T_{2A,B}^{-1} - \tau_{A,B}^{-1})m_+^{A,B} + \tau_{B,A}^{-1}m_+^{B,A}, \\ m_z^{A,B} &= -\omega_1 m_y^{A,B} - T_{1A,B}^{-1}(m_z^{A,B} - m_0^{A,B}) - \tau_{A,B}^{-1}m_z^{A,B} + \tau_{B,A}^{-1}m_z^{B,A}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\tau_A$  и  $\tau_B$  – времена жизни в состояниях  $A$  и  $B$ ,  $T_{2A}$  и  $T_{2B}$  – времена поперечной, а  $T_{1A}$  и  $T_{1B}$  – времена продольной релаксации в этих состояниях,  $\omega_1$  – амплитуда переменного магнитного поля. Наряду с временами жизни  $\tau_A$  и  $\tau_B$ , используются вероятности обнаружить соответствующее состояние

$$P_{A,B} = \frac{\tau_{A,B}}{\tau_A + \tau_B}. \quad (5)$$

В случае примесной макромолекулы из  $N$  частиц вероятность обнаружить частицу в состоянии с избыточным электроном (дыркой) в  $(N - 1)$  раз меньше, чем в основном состоянии, откуда  $\tau_B = (N - 1) \tau_A$ . Пунктирными линиями на рис.1 приведены спектры магнитного резонанса, полученные из уравнений (1) при  $N=6$ ,  $\omega_A=2\pi$ ,  $\omega_B=4\pi$ ,  $\tau_A = \tau_c$  и  $T_{2A,B}=0$ . Как следует из данных рис.1 а также из специально проведенных расчетов, оба рассмотренных подхода эквивалентны. Однако, преимущество подхода, основанного на уравнениях Мак-Коннела состоит в наличии аналитического решения.

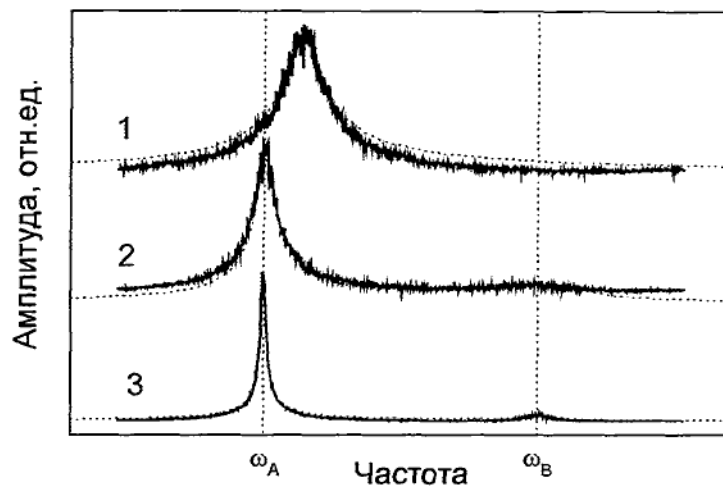


Рис. 1. Расчетные спектры при  $\Delta\omega=2\pi$  и  $N = 6$ . Сплошные линии – компьютерное моделирование при  $\tau_c = 0.05$  (1),  $\tau_c = 0.5$  (2),  $\tau_c = 2.0$  (3). Пунктирные линии – решение уравнений (4) при  $\tau_B = \tau_c$ .

Рассмотренные подходы соответствуют экспериментальной ситуации регистрации магнитного резонанса при помощи методики непрерывного прохождения. В тоже время, в работах [2 - 4] использовалась методика спинового эхо, позволяющая выделять релаксационные характеристики по скорости затухания сигнала эхо. Представляется интересным, используя уравнения (4), произвести анализ спектральных и релаксационных характеристик сигналов спинового эхо в условиях частотного обмена.

Медленный обмен  $\tau_{A,B}^{-1} \ll \cdot \omega_A - \omega_B |$ .

Спектр состоит из двух одиночных лорентцевых линий на частотах  $\omega_A$  и  $\omega_B$  (зависимость 3 на рис.1). Полная скорость затухания сигнала эхо на каждой из частот имеет два вклада – собственный вклад, определяемый временем поперечной релаксации в соответствующем состоянии и вкладом частотного обмена

$$T_{2A,B}^{-1} = T_{2A,B}^{-1} + \tau_{A,B}^{-1} \quad (6)$$

Быстрый обмен  $\tau_{A,B}^{-1} \gg \omega_A - \omega_B$ .

Спектр состоит из одиночной лорентцевой линии на частоте  $\omega$ , соответствующей центру тяжести спектра

$$\omega = P_A \omega_A + P_B \omega_B \quad (7)$$

(зависимость I на рис.1). Скорость затухания эхо

$$\frac{1}{T_2} = \frac{P_A}{T_{2A}} + \frac{P_B}{T_{2B}} + \frac{P_A P_B (\omega_A - \omega_B)^2 \tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B} \quad (8)$$

### Заключение

При медленном обмене увеличение частоты обмена приводит к увеличению скорости релаксации. Это связано с тем, что изменение частоты, на некоторое время, приводит к стохастическому изменению фазы прецессии и, как следствие, к необратимой релаксации. При этом, увеличение частоты обмена приводит к увеличению скорости релаксации. Ширина каждой из линий в непрерывном спектре также определяется выражением (6). Для рассмотренной выше макромолекулы  $\tau_A > \tau_B$ , что приводит к большей ширине линии в состоянии с избыточным электроном. В результате, соотношение амплитуд отличается от соотношения числа ионов в макромолекуле.

В работе [3], несмотря на наличие частотного обмена типа  $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ , сигналы наблюдались на частоте, соответствующей ЯМР ядер  $^{57}Fe$  ионов  $Fe^{3+}$ . Однако, анализ смещения резонансной частоты вследствие частотного обмена в работе [4] проведен не был. Исходя из валентных состояний, получаем  $|\omega_A - \omega_B| = \omega_A/3$ , а исходя из оценки размеров примесной макромолекулы имеем  $P_B < 10P_A$ . Тогда, используя (7), получаем что смещение резонансной частоты меньше ширины линии.

При  $T_{2A,B} = 0$  выражения (6) и (8) совпадают с результатами, полученными в рамках модели спектральной диффузии для затухания сигналов эхо, обусловленного только частотным обменом, когда в собственные скорости релаксации в каждом из состояний равны нулю [6].

### Список литературы

1. Куркин М.И., Туров Е.А., Ядерный магнитный резонанс в магнито-упорядоченных веществах и его применения. – Москва: Наука, 1990. – 244 с.
2. Kovtun N.M., Prokopenko V.K., Shemyakov A.A. //Sol. St. Comm. – 1978. – v.26. – p. 877–878.
3. Бержанский В.Н., Горбованов А.И., Полулях С.Н., Пронина Н.В. // ФТТ. – 1998. – т. 40. – с. 1494.
4. Abelyashev G.N., Polulyah S.N., Berzhansky V.N., Sergeev N.A. // JMMM. – 1995. – v. 147. – p. 305 - 308.
5. Бажин Н.М., Салихов К.М., ЭПР. Релаксация свободных радикалов в жидкостях. – Новосибирск. 1973.
6. Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д., Электронное спиновое эхо и его применения. – Новосибирск: Наука, 1976. – 342 с.

7. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А., ЯМР в одном и двух измерениях. – Москва: МИР, 1990.
8. Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных данных. – Москва: МИР, 1989.
9. Полулях С.Н. // Уч. зап. СГУ. – № 4(43). – с. 41.

#### **Анотація**

*Андреева Л.Ю., Бержанський В.Н., Полулях С.М., Швець М. Сигнали ЯМР в домішкових магнетиках.*

*Здійснено комп'ютерне моделювання спектрів ЯМР домішкових макромолекул. Доведено еквівалентність підходу, що пропонується з відомими та отримано співвідношення для швидкості затухання спінової луни.*

Ключові слова: ЯМР, магнітна релаксація, домішкові магнетики

#### **Summary**

*Andreeva L. Yu., Berzhansky V. N., Polulyakh S. N., Shwetz M. NMR signals in doped magnets.*

*The NMR spectra of the impurity macromolecules are simulated. The equivalence between approach proposed and known approaches is shown. The equations described the spin-echo relaxation rate are obtained.*

Key words: NMR, magnetic relaxation, doped magnetics.

УДК 621.396.6

## ВЛИЯНИЕ ВЫСШИХ ТИПОВ ВОЛН НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ВБЛИЗИ НЕОДНОРОДНОСТИ

Таран Е. П.<sup>1</sup>

*Предлагается численная модель расчета электромагнитных полей в волноводах, содержащих неоднородные включения. Проведены исследования по влиянию высших типов волн на структуру электромагнитного поля вблизи неоднородностей.*

Ключевые слова: минимальные автономные блоки, рекомпозиция, неоднородность.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проведено большое количество исследований по воздействию электромагнитных полей (ЭМП) на электронную технику и ее компоненты [1-3], а также на полупроводниковые материалы с целью получения новых свойств [4]. Первые исследования по воздействию импульсных электромагнитных полей на микросхемы в открытом пространстве были проведены в Национальном Научном Центре «Харьковский физико-технический институт» (ХФТИ) [3]. Однако для выяснения механизмов деградации и катастрофических отказов интегральных микросхем (ИМС) необходимо было знать соотношения между падающей, отраженной, прошедшей и поглощенной мощностями, что весьма затруднительно сделать в открытом пространстве. В дальнейшем, в координации с сотрудниками ХФТИ, на кафедре радиофизики Симферопольского государственного университета был проведен комплекс исследований по воздействию ЭМП на ИМС в волноводном тракте. Использование волноводного тракта позволяет экспериментально достаточно просто определить соотношения между падающей, поглощенной, отраженной и прошедшей волнами для основной волны  $H_{10}$  и найти соотношение мощностей, а следовательно, определить механизмы деградационных явлений. Экспериментальные данные по порогам стойкости ИМС и деградационным порогам по напряженности поля падающей волны для определенного класса микросхем приведены в [2].

Анализ влияния ЭМП на элементы радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) показывает, что существует два основных механизма воздействия ЭМП - тепловой и полевой механизм [1,2]. Эти механизмы определяются разными временными параметрами - полевой механизм преобладает при длительности импульса менее 1 мкс, в то время как тепловой механизм начинает играть существенную роль при длительностях импульса 1-10 нс [5]. При воздействии мощных ЭМП СВЧ-диапазона на элементы радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) основную роль играет полевой механизм деградационных процессов в ИМС, который в итоге может привести к отказу устройства в целом [2,3]. Для более глубокого исследования процессов, имеющих

---

<sup>1</sup> Кафедра радиофизики, E-mail taran@ccssu.crimea.ua

место в ИМС при полевом механизме воздействия, в частности, вопросов локализации тепла в металлизации микросхем, необходимы данные о поле вблизи микросхемы с учетом высших типов волн. ИМС в волноводном тракте играет роль неоднородного включения, которое вызывает существенное изменение картины распределения ЭМП. Исходя из этого, в работе приводятся результаты численного расчета ЭМП вблизи неоднородных включений в волноводный тракт.

### **ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЕКОМПОЗИЦИОННОГО МЕТОДА**

Расчет картины ЭМП на неоднородных структурах, помещенных в волноводный тракт, строился на основе метода декомпозиции [6]. Волноводный тракт вместе с неоднородными включениями был разбит на минимальные автономные блоки (МАО), которые имели минимальный базис собственных волн. Каждый МАО описывался своим дескриптором, в качестве которого использовалась матрицы рассеяния 12 порядка. Для учета скачков волновых сопротивлений, имеющих место на неоднородных включениях, использовались блоки перехода. Отличительной особенностью использования данного метода являлось то, что учет металлических включений происходил с помощью введения элементов короткого замыкания. После определения матриц рассеяния всех МАО проводилась рекомпозиция структуры – объединение всех дескрипторов в один, описывающий рассеяние электромагнитных волн на всей неоднородной структуре.

При определении поля вблизи неоднородных включений в волноводном тракте рассматривалась структура поля в ближней зоне. В отличие от ранних исследований [2], в которых амплитуды отраженной и прошедшей волн находились в приближении основной волны, в данной работе проведен расчет поля вблизи неоднородности с учетом высших типов волн. При этом количество высших типов волн определялось разбиением исследуемого пространства на МАО и в оптимальном варианте составляло 20-30 в зависимости от структуры неоднородного включения. Для учета высших типов волн в методе МАО используются коммутаторы и фильтры, которые осуществляют прямое и обратное преобразование Фурье [6]. В отличие от стандартных подходов, в данной работе была проведена оптимизация метода МАО, на основе которой впервые были получены фильтры волн без учета коммутаторов. Исключение коммутаторов дало существенный выигрыш во времени – скорость расчета возросла на порядок. Сам метод стал более гибким к заданию неоднородных включений различной геометрической формы.

На основе данного метода разработана численная модель исследования структуры ЭМП на неоднородных включениях разной геометрической формы, помещенных в волноводный тракт. Разработанная модель была апробирована на стандартных тестовых структурах. Полученные в результате расчета тестовой задачи зависимости достаточно точно ведут себя по отношению к рассчитанным классическим методом [7].

## СТРУКТУРА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА НЕОДНОРОДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЯХ В ВОЛНОВОДЕ

Для проведения численного эксперимента использовался прямоугольный волновод 72x34 мм. Анализ экспериментальных данных показывает [2], что деградиционные явления и катастрофические отказы наступали раньше (на порядок-полтора по напряженности ЭМП) для тех ориентаций ИМС и поля, в которых плоскость чипа была параллельна вектору напряженности электрического поля волны  $H_{10}$ . Это обусловлено прежде всего тем, что по металлизации ИМС течет большой ток проводимости ( $\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$ , где  $\vec{j}$  - плотность тока проводимости,  $\sigma$  - электропроводность,  $\vec{E}$  - напряженность электрического поля), что и приводит к деградиционным явлениям.

В этой связи в качестве объекта исследований в настоящей работе выбрано диэлектрическое тело, приведенное на рис.1. Универсальность его состоит в том, что при  $d_1 \rightarrow 0$  получается пластина, расположенная вдоль волновода. Подобная структура используется в аттенюаторах и фазовращателях. При уменьшении размера  $d_2$  ( $d_2 \rightarrow 0$ ) получается диэлектрическая пластинка, которая обычно используется в пондеромоторных измерителях мощности. Для обоих предельных случаев имеются экспериментальные результаты и расчеты, полученные различными методами. С точки зрения воздействия ЭМП на ИМС данная неоднородность учитывает все три типа наиболее характерных ориентаций ИМС относительно поля [2], в которых плоскость чипа параллельна вектору напряженности ЭМП.

Для численного эксперимента в качестве падающей волны использовалась волна основного типа  $H_{10}$  с напряженностью 10В/м. Диэлектрическая проницаемость неоднородности равна 5.

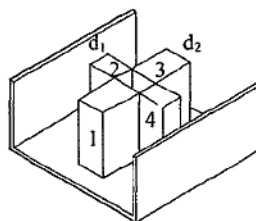


Рис.1. Разрез волноводного тракта с неоднородным включением:  
 $d_1=10$  мм,  $d_2=14$  мм – геометрические параметры неоднородности.

На рис.2 приведены структуры ЭМП в поперечном сечении неоднородного включения, приведенного на рис.1, в зависимости от количества учитываемых гармоник. Анализ показывает, что учет высших типов волн приводит к качественному и количественному изменению структуры поля на неоднородности.

Проведенный численный расчет показал, что для данного расположения неоднородного включения в волноводном тракте при учете больше 9 типов волн не наблюдалось изменений картин поля в поперечном сечении [рис.2]. На краях неоднородного включения напряженность ЭМП превосходит амплитуду напряженности в одномодовом режиме. Структура ЭМП зависит от расположения неоднородности



относительно падающей волны: в конфигурации, приведенной на рис. 1, присутствовали только нечетные гармоники.

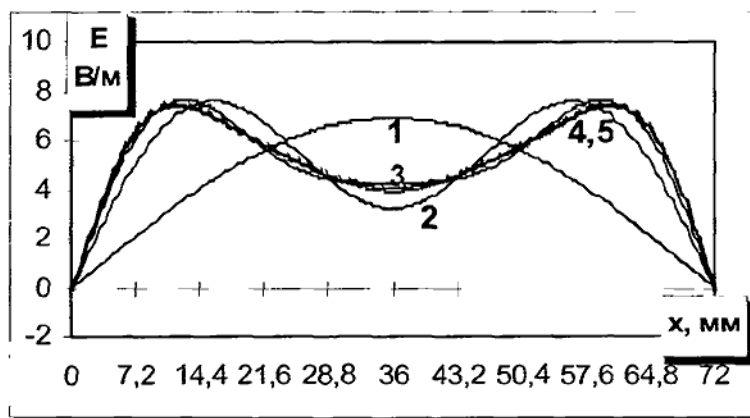


Рис.2. Структура ЭМП в поперечном сечении неоднородности в зависимости от учитываемых гармоник: 1 –  $H_{10}$ ; 2 –  $H_{10}, H_{30}$ ; 3 –  $H_{10}, H_{30}, H_{50}$ ; 4 –  $H_{10}, H_{30}, H_{50}, H_{70}$ ; 5 –  $H_{10}, H_{30}, H_{50}, H_{70}, H_{90}$ .

Проведенные тестовые исследования показали, что для неоднородного включения, представленного на рис.1, полную картину распределения ЭМП можно получить с учетом 9 гармоник. На основе этого была проведена оценка влияния диэлектрической проницаемости неоднородного включения на структуру поля с учетом 9 типов волн в волноводном тракте. Полученные распределения ЭМП (рис.3) позволяют судить о характере краевых эффектов, которые особенно ярко проявляются при исследовании деградационных явлений в ИМС. С другой стороны существуют определенное значение диэлектрической проницаемости, при которых изменяется характер краевых искажений. Это вызвано тем, что на определенных гармониках наблюдаются резонансные явления, и эти гармоники не дают вклад в структуру поля на неоднородности.

Зависимость распределения ЭМП поля от диэлектрических свойств материалов позволяет говорить о том, что именно на границе раздела слоев в ИМС могут возникать перенапряжения, которые в итоге приводят к деградационным процессам и дальнейшим отказам ИМС.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения численных расчетов были получены распределения ЭМП на неоднородных структурах, помещенных в волноводный тракт, с учетом высших типов волн. Решение поставленной задачи открывает возможность расчета электромагнитных полей в структурах, в большей степени моделирующих реальные микросхемы, с учетом их геометрических и электрофизических свойств. Оригинальность разработанного программного обеспечения состоит в том, что оно позво-

ляет исследовать структуру ЭМП на неоднородных включениях как стандартного, так и произвольного типа.

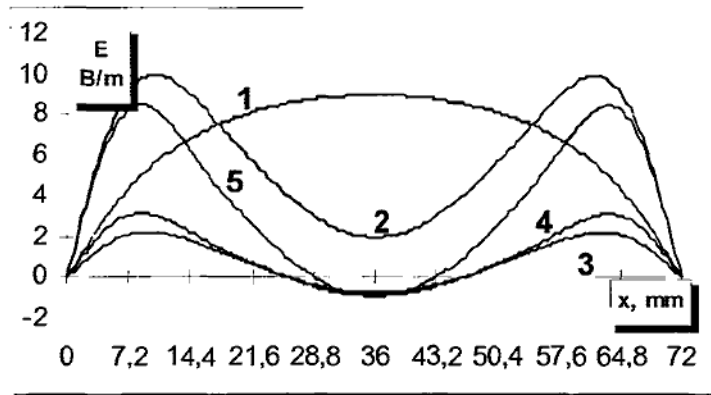


Рис 3. Структура электромагнитного поля на неоднородности: 1 -  $\epsilon=2$ ; 2 -  $\epsilon=7$ ; 3 -  $\epsilon=10$ ; 4 -  $\epsilon=15$ ; 5 -  $\epsilon=17$ .

#### Список литературы

1. R. Antinone A Review of the Phenomenology of High Power Microwave Effects on Electronic Components // International Symposium on Electromagnetic Environments and Consequence, Bordeaux, France, May-June. 1994.
2. Старостенко В.В., Таран Е.П., Григорьев Е.В., Борисов А.А. Воздействие электромагнитных полей на интегральные микросхемы // Измерительная техника, №4, 1998 г. - с.65-67.
3. Гадешкий Н.П., Кравцов К.А., Магда И.И. «Исследования воздействия электромагнитных излучений ультркороткой длительности на РЭА СВЧ-диапазона». - В кн.: 6-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии». Материалы конференции. [Севастополь, 16-19 сент. 1996 г.]. Севастополь: Вебер, 1997, с. 441-446.
4. Беляев А.А., Беляев А.Е., Ермолович И.Б. и др. Влияние сверхвысокочастотной обработки на электрофизические характеристики технически важных полупроводников и поверхностно-барьерных структур // Журнал технической физики, т.98, №12, 1998 г. - с.49-54.
5. Wunsch D.C. The application of Electrical Overstress Models to State Protective Network. 16-th Annual Proceeding Reliability Physics, 1978 (IEEE Electron Devices Society IEEE Reliability Group, San Diego, CA, 1978, p. 47-55.
6. Никольский В.В., Никольская Т.И. Декомпозиционный подход к задачам электродинамики. - М.: Наука, 1983. - 204 с.
7. Старостенко В.В., Таран Е.П., Шадрин А.А., Воистинов А.В., Григорьев Е.В. Расчет электромагнитных полей в волноведущих структурах со сложной геометрией // Материалы докладов 8-ой Международной Крымской Конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии», Севастополь, 1998, с.273-274.

#### Анотація

*Таран Є.П. Вплив вищих типів хвиль на розподіл електромагнітних полів поблизу неоднорідності*

*Запропонована чисельна модель розрахунку електромагнітних полів у хвиляводах, які містять неоднорідні включення. Проведені дослідження по впливу вищих типів хвиль на структуру електромагнітного поля поблизу неоднорідності.*

Ключові слова: мінімальні автономні блоки, рекомпозиція, неоднорідність.

### **Summary**

*Taran Ye.P. The influence of higher types of waves on electromagnetic field distribution near to heterogeneity.*

*The numerical model of calculation of electromagnetic fields in waveguides structures containing non-uniform inclusions is offered. The researches on influence of higher types of waves on structure of an electromagnetic field near to heterogeneity are carried out.*

Keywords: minimal independent blocks, recomposition, to heterogeneity.

УДК 537.612

## ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХОСНОГО НЕГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Фридман Ю.А., Космачев О.А.<sup>1</sup>

*В работе исследованы спектры связанных магнитоупругих волн двухосного ферромагнетика с биквадратичным взаимодействием в зависимости от величины внешнего магнитного поля. Показано, что динамические свойства магнитоупругих волн и фазовые состояния системы определяются соотношением констант гейзенберговского и биквадратичного обмена. Построена трехмерная фазовая диаграмма исследуемой системы.*

Ключевые слова: биквадратичное взаимодействие, фазовая диаграмма, квазифононы, квазимагноны, спектры

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вызывает большой интерес исследование магнетиков с более сложным, нежели гейзенберговский обмен, взаимодействием между магнитными ионами [1-4]. В практическом отношении представляется интересным изучение характеристик спектра возбуждений таких магнетиков при изменении внешнего магнитного поля. Важность такого исследования определяется существованием ряда синглетных магнетиков [5,6], которые, как известно, при  $H = 0$  могут находиться в немагнитном состоянии (в так называемых квадрупольных (КУ) фазах), а при наложении достаточно большого внешнего магнитного поля испытывают переход в магнитную фазу. Природа такого метамагнитного перехода может быть различной. В частности, синглетное основное состояние магнетика может быть обусловлено большой величиной одноионной анизотропии (ОА) [3,4,7]. Другой механизм, приводящий к немагнитной фазе при  $H = 0$ , может быть наличие биквадратичного взаимодействия [1,2]. В сильно анизотропных, негейзенберговских магнетиках эти два фактора могут действовать одновременно, формируя особенности как основного состояния, так и спектральных свойств.

Кроме указанных факторов на спектральные характеристики магнетиков (особенно в окрестности ориентационных фазовых переходов (ОФП)) большое влияние оказывает учет магнитоупругого (МУ) взаимодействия [8,9].

В этой связи естественно ожидать, что исследование полевых зависимостей спектров магнитных и звуковых возбуждений для различных областей параметров взаимодействий позволяет получить дополнительные сведения о природе синглетных магнетиков и метамагнитных переходов.

---

<sup>1</sup> Кафедра теоретической физики, E-mail: [MAN@expl.cris.crimea.ua](mailto:MAN@expl.cris.crimea.ua)

ДИСПЕРСИОННОЕ УРАВНЕНИЕ СВЯЗАННЫХ МАГНИТОУПРУГИХ ВОЛН

В качестве исследуемой системы рассмотрим ферромагнитный кристалл с двухосной ОА и биквадратичным обменным взаимодействием, находящийся во внешнем магнитном поле  $\vec{H} \parallel OX$ . Гамильтониан такой системы можно представить в следующем виде:

$$H = -H \sum_n S_n^x - \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \left\{ J(n-n') \bar{S}_n \bar{S}_{n'} + K(n-n') (\bar{S}_n \bar{S}_{n'})^2 \right\} - B_2^0 \sum_n \left( 3(S_n^z)^2 - S(S-1) \right) - B_2^2 \sum_n \frac{1}{2} \left\{ (S_n^+)^2 + (S_n^-)^2 \right\} + \nu \sum_n S_n^i S_n^j u_{ij}(n) + \int dr \left\{ \frac{\lambda + \eta}{2} \sum_i u_{ii}^2 + \eta \sum_{i,j} u_{ij}^2 + \lambda \sum_{i \neq j} u_{ii} u_{jj} \right\}, \quad (1)$$

где  $S_n^i$  – спиновый оператор в узле  $n$ ;  $J(n-n')$ ,  $K(n-n')$  – константы гейзенберговского и биквадратичного взаимодействий, соответственно;  $B_2^0, B_2^2$  – константы ОА;  $\nu$  – константа МУ связи;  $\lambda, \eta$  – упругие модули;  $u_{ij}(n)$  – компоненты тензора упругих деформаций ( $i, j = x, y, z$ ).

Не ограничивая общности, можно считать, что  $B_2^2 > 0$ , поскольку полуплоскость  $B_2^2 < 0$  является лишь зеркальным отражением первой с заменой индекса  $x$  на  $y$ . Таким образом, при  $B_2^2 < 0$  после поворота системы координат вокруг оси  $OZ$  на угол  $\pi/2$ , мы получили бы гамильтониан (1) с заменой  $B_2^2 \rightarrow |B_2^2|$ . Учет влияния внешнего поля, направленного вдоль оси  $OX$ , нарушает симметрию задачи, поэтому, в дальнейших вычислениях мы будем учитывать тот факт, что  $B_2^2 > 0$ . Для простоты вычислений предположим, что спин магнитного иона  $S = 1$ .

Точный учет ОА и МУ связи удастся провести, используя технику операторов Хаббарда [9,10], построенных на полном базисе одноионных состояний.

Выделяя в обменной части (1) среднее поле  $\langle S^x \rangle$  и дополнительные поля  $q_2^p$  ( $p = 0, 2$ ), для одноузельного гамильтониана  $H_0(n)$  получаем:

$$H_0(n) = -\bar{H} S_n^x - \tilde{B}_{2n}^0 O_{2n}^0 - \tilde{B}_{2n}^2 O_{2n}^2 + \nu S_n^i S_n^j u_{ij}(n), \quad (2)$$

где:  $\bar{H} = H + \sum_n \left\{ J(n-n') - \frac{1}{2} K(n-n') \right\} \langle S^x \rangle$ ;  $\tilde{B}_{2n}^0 = B_{2n}^0 + \frac{1}{6} \sum_{n'} K(n-n') q_{2n}^0$ ;

$$\tilde{B}_{2n}^2 = B_{2n}^2 + \frac{1}{2} \sum_{n'} K(n-n') q_{2n}^2$$
;  $q_{2n}^0 = \langle O_{2n}^0 \rangle$ ,  $q_{2n}^2 = \langle O_{2n}^2 \rangle$ ;  $O_{2n}^0 = 3(S_n^z)^2 - 2$ ;
$$O_{2n}^2 = \frac{1}{2} \left\{ (S_n^+)^2 + (S_n^-)^2 \right\}.$$

Решая с гамильтонианом (2) одноионную задачу  $H_0 \Psi_n(M) = E_M \Psi_n(M)$ , получим собственные функции одноузельного гамильтониана и энергетические уровни магнитного иона с учетом МУ взаимодействия:

$$E_+ = \frac{\tilde{B}_2^0 - \tilde{B}_2^2}{2} + \nu \left( u_{xx}^{(0)} + \frac{u_{yy}^{(0)} + u_{zz}^{(0)}}{2} \right) - \frac{\chi}{2}, \quad E_0 = \frac{\tilde{B}_2^0 - \tilde{B}_2^2}{2} + \nu \left( u_{xx}^{(0)} + \frac{u_{yy}^{(0)} + u_{zz}^{(0)}}{2} \right) + \frac{\chi}{2},$$

$$E_- = \tilde{B}_2^2 - \tilde{B}_2^0 + \nu \left( u_{yy}^{(0)} + u_{zz}^{(0)} \right), \quad \chi^2 = 4\bar{H}^2 + \left( 3\tilde{B}_{2n}^0 + \tilde{B}_{2n}^2 + \nu \left( u_{yy}^{(0)} - u_{zz}^{(0)} \right) \right)^2; \quad (3)$$

$$\Psi_n(+)=\cos\theta|+\rangle+\sin\theta|0\rangle; \quad \Psi_n(0)=-\sin\theta|+\rangle+\cos\theta|0\rangle; \quad \Psi_n(-)=|-\rangle. \quad (4)$$

$$\cos 2\theta = \frac{3\tilde{B}_{2n}^0 + \tilde{B}_{2n}^2 + \nu \left( u_{yy}^{(0)} - u_{zz}^{(0)} \right)}{\chi}, \quad |\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |1\rangle \pm |-1\rangle \right), \quad |0\rangle, |1\rangle, |-1\rangle - \text{собственн}$$

ые функции оператора  $S^z$ ,  $u_{ij}^{(0)}$  - спонтанные деформации, которые определяются из условия минимума плотности свободной энергии, и при низких температурах имеют вид:

$$u_{xx}^{(0)} = -\frac{\nu(\lambda + \eta)}{\eta(\eta + 3\lambda)}; \quad u_{yy}^{(0)} = -\frac{\nu(\eta - \lambda)}{\eta(\eta + 3\lambda)} \sin^2 \theta; \quad u_{zz}^{(0)} = -\frac{\nu(\eta - \lambda)}{\eta(\eta + 3\lambda)} \cos^2 \theta.$$

На собственных функциях (4) одноузельного гамильтониана  $H_0$  построим операторы Хаббарда [9,10]  $X_n^{M'M} \equiv |\Psi_n(M')\rangle\langle\Psi_n(M)|$ , описывающие переход магнитного иона из состояния  $M'$  в состояние  $M$ . В терминах операторов Хаббарда гамильтониан (2) можно представить в виде:

$$H_0(n) = \sum_M P_M H_n^M + \sum_\alpha P_\alpha X_n^\alpha,$$

где  $H_n^M \equiv X_n^{MM}$  - диагональные операторы Хаббарда,  $\alpha$  - корневые векторы.

Связь спиновых операторов с операторами Хаббарда определяется стандартным образом, и в нашем случае имеет вид:

$$S_n^+ = (H_n^+ - H_n^0) \sin 2\theta + (X_n^{+0} + X_n^{0+}) \cos 2\theta + (X_n^{-+} - X_n^{+-}) \sin \theta + (X_n^{-0} - X_n^{0-}) \cos \theta$$

$$S_n^- = (S_n^+)^+, \quad S_n^z = (X_n^{+-} + X_n^{-+}) \cos \theta - (X_n^{0-} + X_n^{-0}) \sin \theta. \quad (5)$$

Используя метод функций Грина, подробно описанный в [7,9], удастся получить дисперсионное уравнение связанных магнитоупругих волн, справедливое во всем температурном интервале магнитоупорядоченного состояния системы, и при произвольных соотношениях материальных констант. Это уравнение имеет вид:

$$\det \|\delta_{ij} + x_{ij}\| = 0. \quad (6)$$

**СПЕКТРЫ СВЯЗАННЫХ МАГНИТОУПРУГИХ ВОЛН И ФАЗОВЫЕ  
ДИАГРАММЫ ДВУХОСНОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА**

Проанализируем уравнение (6) при различных соотношениях между константами гейзенберговского и биквадратичного обменов ( $J_0 > K_0$  и  $J_0 < K_0$ ). Для простоты вычислений ограничимся рассмотрением случая низких температур ( $T \ll T_c, T_c$  – температура Кюри).

Рассмотрим наиболее интересный случай, когда волновой вектор совпадает с направлением внешнего поля ( $\vec{k} \parallel OX$ ). В такой геометрии отличными от нуля компонентами единичного вектора поляризации являются  $e_l^x, e_l^z, e_\tau^y$ .

Как было показано в [3,4], в отсутствие внешнего поля в системе могут реализоваться четыре фазы: две магнитные ( $\Phi M_x$  – фаза с  $\langle S \rangle \parallel OX$  и  $\Phi M_z$  – фаза с  $\langle S \rangle \parallel OZ$ ) и две КУ – фазы. При  $H \neq 0$  ( $H$  велико, больше некоторого  $H_c$ ) анализ параметров порядка системы показывает, что в системе не могут существовать КУ – фазы ни при каких значениях материальных констант,  $B_2^0, B_2^2 > 0, K_0, J_0$ , поскольку включение магнитного поля приводит к появлению в системе ненулевого магнитного момента. При  $H \leq H_c$ , система перейдет в квадрупольно – ферромагнитную угловую  $K\Phi M_{zx}$ - фазу, в которой одновременно существуют  $\langle S^x \rangle$  и  $\langle S^z \rangle$  компоненты вектора намагниченности. Поле перехода  $H_c$  определяется из спектров связанных МУ волн. Для этого исследуем дисперсионное уравнение при  $H \geq H_c$ , то есть предполагая что система находится в  $K\Phi M_x$  – фазе, вблизи линии фазового перехода  $K\Phi M_x - K\Phi M_{zx}$ .

Уравнение (6) в этом случае “расщепляется” по поляризациям, и решения его имеют вид:

$$\begin{aligned} \omega_1(k) &= \omega_l(k); \quad \omega_2(k) \approx \omega_\tau(k); \quad \varepsilon_1(k) \approx \chi; \\ \varepsilon_2^2(k) &= [E_{+-} + J(k)]^2 - [J(k) - K(k)]^2 \cos 2\theta - \\ &= \frac{a_0 [E_{+-} + J(k) - (J(k) - K(k)) \cos 2\theta] \omega_l^2(k) (1 - \cos \theta)}{(E_{+-} + J(k))^2 - (J(k) - K(k))^2 \cos^2 2\theta}, \\ \omega_3^2(k) &= \omega_l^2(k) \left\{ 1 + \frac{[E_{+-} + J(k) - (J(k) - K(k)) \cos 2\theta] a_0 (1 - \cos \theta)}{(E_{+-} + J(k))^2 - (J(k) - K(k))^2 \cos^2 2\theta} \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Из (7), что  $l$  – и  $\tau$  – поляризованные фононы с магнитной подсистемой не взаимодействуют;  $\varepsilon_1(k)$  – высокочастотная магнитная ветвь так же с упругой подсистемой не взаимодействует. Низкочастотная квазимагнитная ветвь и  $l$  – поляризованная звуковая волна (квазифононная ветвь  $\omega_3(k)$ ) взаимодействуют друг с другом, образуя гибридизованную МУ волну.

Необходимо отметить, что при уменьшении магнитного поля до величины  $H_c$  происходит уменьшение модуля вектора намагниченности до значения  $\langle S^x \rangle_{H=H_c}$ . При  $H = H_c$  система переходит в КФМ<sub>zx</sub> – фазу, а при  $H = 0$  компонента  $\langle S^x \rangle$  обращается в ноль и система переходит в ФМ<sub>z</sub> – фазу [3,4]. Поле  $H_c$  мы трактуем как поле фазового перехода (ФП), и оно определяется из условия размягчения спектра  $t$  – поляризованных квазифононов. При этом, спектр квазифононов имеет вид:

$$\omega_3^2(k) = \omega_t^2(k) \frac{\alpha k^2 + H - H_c}{\alpha k^2 + H - H_c + a_0},$$

где  $\alpha = J_0 R_0^2$ ,  $R_0$  – радиус взаимодействия. Поле ФП равно:

$$H_c = \sqrt{\frac{3B_2^0 - B_2^2}{2} \cdot [\xi - B_2^2 - 3B_2^0 - 2(J_0 - K_0 - a_0)]},$$

$$\xi = \sqrt{[3(B_2^2 - B_2^0) + 2(J_0 - K_0 - a_0)]^2 + 16(3B_2^0 - B_2^2)(J_0 - K_0 - a_0)}.$$

Таким образом, при  $H = H_c$ , в длинноволновом пределе ( $\alpha k^2 \ll a_0$ ) спектр квазифононов размягчается, а в спектре квазимагнонов появляется МУ щель, равная:

$$\varepsilon_2(0) = \sqrt{a_0(1 - \cos 2\theta_c)[a_0(1 - \cos 2\theta_c) + 2(J_0 - K_0)]},$$

$$\cos 2\theta_c = \cos 2\theta_{H=H_c} = \frac{3(B_2^2 - B_2^0) - 2(J_0 - K_0 - a_0) + \xi}{4(J_0 - K_0 - a_0)}.$$

Таким

образом, ФП КФМ<sub>x</sub> – КФМ<sub>zx</sub> – фаза происходит путем уменьшения модуля вектора намагниченности, то есть не является переориентационным. Однако, в точке ФП мягкой модой является  $t$  – поляризованная квазифононная мода, что характерно для переориентационных фазовых переходов [8]. Следовательно, переориентация в данном случае сводится к повороту главных осей тензора квадрупольных моментов. Такое же поведение наблюдалось в рассматриваемой системе при  $H = 0$  и  $K_0 > J_0$  [4].



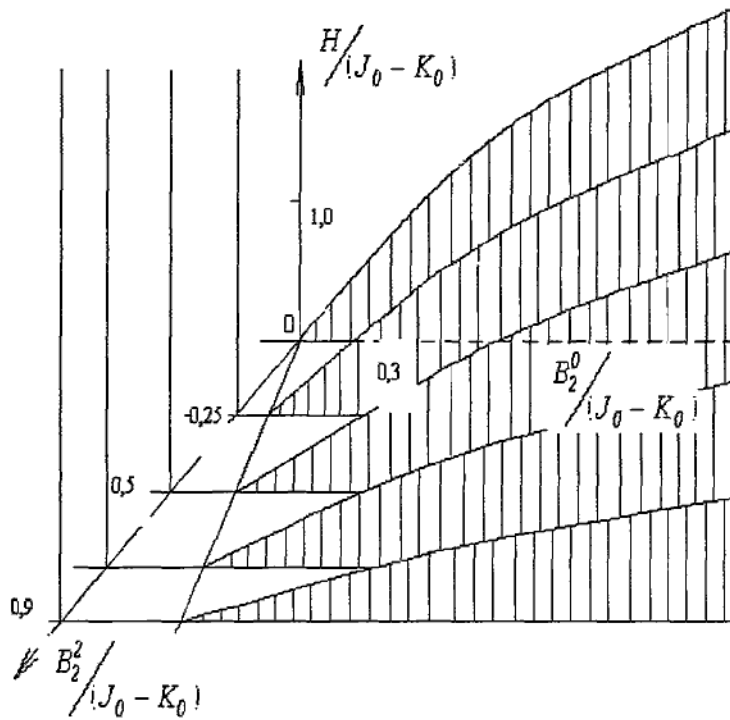


Рис. 1.

Фазовая диаграмма двухосного ферромагнетика с биквадратичным взаимодействием при  $J_0 > K_0$ .

Фазовая диаграмма, соответствующая рассматриваемой ситуации, изображена на рис.1. На этом рисунке приведены несколько ее сечений. Так, область  $B_2^2 < 3B_2^0$ ,  $B_2^2 < J_0 - K_0 - a_0$  при  $H = 0$  отвечает  $\Phi M_z$ -фазе. Включение поля  $H$  вдоль оси  $OX$  приводит к тому, что появляется магнитный момент в плоскости  $ZOX$ , то есть возникает  $K\Phi M_{zx}$  - фаза (заштрихованные области фазовой диаграммы). При достижении критического поля  $H_c$  система переходит в  $K\Phi M_x$  - фазу путем роста модуля вектора намагниченности.

Если биквадратичный обмен превосходит гейзенберговское взаимодействие, то в отсутствие внешнего магнитного поля в системе могут реализовываться только две квадрупольные фазы  $KY_1$  и  $KY_2$  [3,4]. Включение поля приводит к невозможности существования  $KY_1$ - и  $KY_2$  - фаз, поскольку при  $H \neq 0$   $\langle S^x \rangle \neq 0$ . Анализ спектров элементарных возбуждений показывает, что в этом случае не существует значений магнитного поля, при котором в системе появлялась бы компонента намагниченности  $\langle S^z \rangle$ . Таким образом, при  $K_0 > J_0$ ,  $H \neq 0$  система находится в  $K\Phi M_x$  - фазе и не испытывает ФП.

### Список литературы

1. Нагаев Э.Л. Магнетики со сложными обменными взаимодействиями. -- М.: Наука, 1988.—232 с.
2. Локтев В.М., Островский В.С.// ФНТ- 1994, Т.20, -С. 983-1003.
3. Вальков В.В, Мацулева Г.Н., Овчинников С.Г.// ФТТ-1989, Т. 31, - С.60-68.
4. Мицай Ю.Н, Фридман Ю.А, Кожемяко О.В., Космачев О.А.// ФНТ-1999, Т.25,-С. 690-698.
5. R.Aleonard, P.Morin.// Phys. Rev. –1979, V.19B, -P. 3868-3874.
6. P.Morin, J.Rouchy, D.Schmitt.// Phys. Rev. –1978, V.17B, -P. 3684-3690.
7. Mitsay Yu.N., Fridman Yu.A., Kozhemyako O.V., Kochmanski M.S.// Acta Physica Polonica A.-1999, V.96, -P. 363-369.
8. Туров Е.А, Шавров В.Г.// УФН-1983, Т. 140, -С. 429-452.
9. Мицай Ю.Н., Фридман Ю.А.// ТМФ-1989, Т.81, -С. 263-270.
10. Зайцев Р.О.// ЖЭТФ-1975, Т.68, -С. 207-215.

### Анотація

**Фридман Ю.А., Космачев О.О. Фазові стани двоохосьового негейзенбергієвського ферромагнетика в зовнішньому магнітному полі//Ученые записки ТНУ,2000,99,№1,3 – 4.**

У роботі досліджені спектри пов'язаних магнітопружних хвиль двоохосьового ферромагнетика з біквадратичною взаємодією в залежності від величини зовнішнього магнітного поля. Показано, що динамічні властивості магнітопружних хвиль і фазові стани системи визначаються співвідношенням констант гейзенбергієвського і біквадратичного обміну. Побудовано тривимірну фазову діаграму досліджуваної системи.

Ключові слова: біквадратична взаємодія, фазова діаграма, квазімагнони, квазіфонони, спектри.

### Summary

**Fridman Yu.A., Kosmachev O.A. The phase state of a biaxial nonheisenberg ferromagnet in an exterior magnetic field // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1, 3 — 4.**

In the paper the dependence of coupled magnetoelastic waves spectra for a biaxial ferromagnet with biquadratic exchange on magnitude of external magnetic field one investigated. It is shown, that the dynamic properties of magnetoelastic waves and phase states of a system are determined by the relation of a Heisenberg and biquadratic exchange constants. The three-dimensional phase diagram of system under study is obtained.

Keywords: biquadratic exchange, phase diagram, quasimagnons, quasiphonons, spectra

УДК 537.6

## ЭФФЕКТЫ КОВАЛЕНТНОСТИ И ЭЛЕКТРОН-ЯДЕРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ШПИНЕЛЯХ ХРОМА

Бержанский В. Н., Сорокин Ю. В.<sup>1</sup>

*Методом ЛКАО получены аналитические выражения ковалентных вкладов в электрон-ядерное взаимодействие в ферромагнитных халькогенидных шпинелях на основе хрома.*

Ключевые слова: эффекты ковалентности, сверхтонкое взаимодействие, хром

### ВВЕДЕНИЕ

Электрон-ядерные взаимодействия в магнетиках описываются эффективным сверхтонким магнитным полем (СТП). В соединениях на основе ионов хрома эффективное поле на ядре иона  $\text{Cr}^{3+}$ , может быть представлено в виде:

$$H = H_{free} + \Delta H \quad (1)$$

Величина  $H_{free}$  представляет собой СТП на свободном ионе хрома. Ферми [1] впервые показал, что это поле может быть представлено тремя слагаемыми:

$$H_{free} = H_c + H_l + H_s \quad (2)$$

Первый член дает так называемое контактное поле Ферми:

$$H_c = -\frac{8\pi}{3} \mu_B \sum_{n=1}^3 \left\{ |\psi_{ns}^{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns}^{\downarrow}(0)|^2 \right\}, \quad (3)$$

где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $\left\{ |\psi_{ns}^{\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns}^{\downarrow}(0)|^2 \right\}$  – разность спиновых плотностей для различных замкнутых s-оболочек, возникающая за счет обменного взаимодействия между s- и 3d-электронами. В результате поляризации замкнутых s-оболочек электронного остова иона результирующее контактное поле Ферми оказывается отрицательным, т.е. оно направлено противоположно магнитному моменту иона хрома. Теоретический расчет с помощью хартри-фоковского метода обменной поляризации показал, что величина этого поля для свободного иона хрома составляет  $H_c = -400$  кЭ [1]. Два других члена  $H_l$  и  $H_s$  – поля создаваемые, соответственно, орбитальным моментом L и спином S электронной оболочки иона Cr. Поскольку ионы  $\text{Cr}^{3+}$  в магнитных материалах, как правило, находятся в слабом электрическом кристаллическом поле с кубической симметрией, то спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь и поэтому вклады  $H_l$  и  $H_s$  практически отсутствуют.

<sup>1</sup> Кафедра экспериментальной физики, E-mail roton@ccssu.crimea.ua

Поправка  $\Delta H$  в выражении (1.1) в свою очередь может быть представлена суммой вкладов от различных взаимодействий:

$$\Delta H = H_{dip} + H_{lor} + H_{dem} + H_{cov}, \quad (4)$$

где  $H_{dip}$  – вклад диполь-дипольного взаимодействия ядра с ядрами других атомов (в кубическом кристалле  $H_{dip}$  равно нулю);  $H_{lor}$  и  $H_{dem}$  – соответственно лоренцевское и размагничивающее макроскопические поля (они зависят от намагниченности кристалла и формы образца и по своей величине составляют несколько килоэрстед, что позволяет не учитывать их в расчетах). Учитывая малость указанных вкладов, выражение для СТП можно записать в виде

$$H \approx H_c + H_{cov}. \quad (5)$$

Экспериментальные значения СТП на ядре  $Cr^{3+}$  в халькогенидных шпинелях хрома находятся в пределах  $150 \div 190$  кЭ [6]. Это означает, что ковалентный вклад  $H_{cov}$  в общее СТП может составлять более 50%. Попытка оценить ковалентный вклад в СТП на ядрах железа в ферритах была предпринята в [5]. Однако анализ ковалентных эффектов в соединениях на основе ионов хрома отсутствует. Целью данной работы являлось получение аналитических выражений, определяющих вклады различных механизмов ковалентности в СТП на ядрах ферромагнитно-упорядоченных ионов хрома.

#### **d- и s- МЕХАНИЗМЫ КОВАЛЕНТНОСТИ**

Количественной мерой эффектов ковалентности является изменение плотности волновой функции s-электронов на ядре рассматриваемого иона в кристаллической решетке. Для ее расчета удобно ввести в рассмотрение два различных, достаточно независимых друг от друга, механизма формирования этого изменения: d- и s-механизмы.

- ♦ **d-механизм** связан с влиянием p-орбиталей лигандов на 3d-орбитали иона  $Cr^{3+}$ . Это влияние обусловлено переносом p-электронов лиганда в 3d-оболочку иона хрома и, перекрыванием p-орбиталей с 3d-орбиталями  $Cr^{3+}$ . Перенос электронной плотности в 3d-оболочку иона  $Cr^{3+}$  осуществляется в соответствии с принципом Паули. Допустим, что спин иона хрома направлен вниз. Перенос возможен в  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -орбитали p-электронов со спином вверх, и только в пустые  $e_g$ -орбитали для p-электронов со спином вниз. Наполовину заполненные  $t_{2g}$ -орбитали иона  $Cr^{3+}$  участвуют в механизме перекрывания с p-орбиталями со спином вниз. При этом примесь спиновой плотности со спином вниз в  $e_g$ -орбиталях будет приводить к увеличению по абсолютной величине локального СТП на ядре, а примесь со спином вверх к его уменьшению. В свою очередь, механизм перекрывания из-за деформации 3d-электронных орбиталей со спином вниз приводит к изменению обменных взаимодействий последних с внутренними s-орбиталями, что эквивалентно уменьшению электронной плотности в 3d-оболочках со спином вниз.

- ♦ **s-механизм** обусловлен влиянием p-орбиталей ионов лигандов непосредственно на s-оболочки иона хрома. Как и в случае d-механизма, это влияние осуществляется путем переноса электронной плотности и путем перекрывания орбиталей. Перенос p-электронов возможен лишь в свободную 4s-оболочку. Внутренние s-оболочки иона хрома испытывают непосредственное влияние p-электронов из-за перекрывания орбиталей. По-видимому, в s-механизме перекрывание играет незначительную роль, так как внутренние s-оболочки со спином вверх и со спином вниз испытывают практически одинаковую деформацию.

В связи с тем, что d- и s-волновые функции иона хрома, находящегося в октаэдрической позиции шпинели, преобразуются как различные неприводимые представления точечной группы  $O_h$ , то можно считать, что дополнительные вклады в электронную плотность  $\Delta n_{s,d}$  и  $\Delta n_{s,s}$ , обусловленные d- и s-механизмами, являются аддитивными.

$$\Delta n_s = \Delta n_{s,d} + \Delta n_{s,s} \quad (6)$$

Зная эти величины можно найти вклад  $H_{cov}$

$$H_{cov} = \mu_1 \cdot \Delta n_{s,d} + \mu_2 \cdot \Delta n_{s,s}, \quad (7)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – соответствующие коэффициенты, связывающие значения примесей с локальными магнитными полями.

### РАСЧЕТ РЕЗУЛЬТИРУЮЩИХ ЛИГАНДНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ В КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ МЕТОДОМ ЛИНЕЙНОЙ КОМБИНАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ (ЛКАО).

Для нахождения этих примесей рассмотрим кластер, в центре которого находится катион  $Cr^{3+}$  в октаэдрическом окружении анионов. Будем считать для определенности, что спины центрального катиона  $Cr^{3+}$  и ближайших к нему соседних ионов  $Cr^{3+}$  направлены вниз (рис. 1).

На рис. 1 показано расположение ионов кластера в структуре шпинели. Здесь в точке 0 и точках  $\tilde{1} \div \tilde{6}$  расположены, соответственно, центральный и соседние ионы хрома. В свою очередь, в вершинах правильного октаэдра  $1 \div 6$  находятся анионы. Каждый анион расположен в своей собственной системе координат, вдоль осей которой направлены соответствующие p-орбитали. В этом кластере, в отсутствие эффектов ковалентности, линейные комбинации волновых функций p-орбиталей всех шести анионов образуют соответствующие лигандные волновые орбитали  $\chi_L$  по отношению к 3d- и 4s-орбиталям центрального катиона. При формировании линейных комбинаций необходимо учесть вклад каждой p-орбитали анионов в интеграл перекрывания с орбиталями центрального катиона. На рис. 2 представлены основные конфигурации орбиталей и их парные интегралы перекрывания  $S_s, S_\sigma, \frac{1}{2} S_\sigma, S_\pi$  и  $\sqrt{\frac{3}{2}} S_\sigma$ .

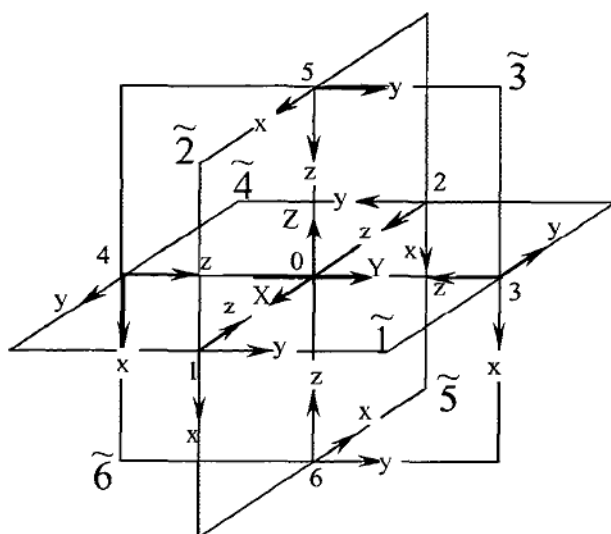


Рис. 1. Локальные координаты для центрального катиона и его лигандов в случае октаэдрического окружения

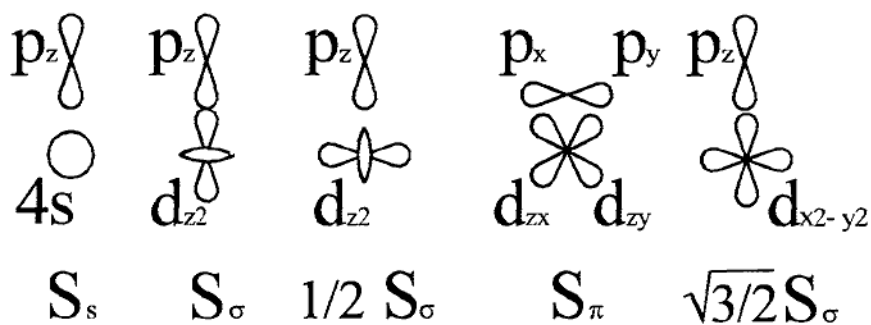


Рис.2. Основные конфигурации анионных p- и катионных 4s- и 3d-орбиталей и их парные интегралы перекрытия.

С учетом вышеизложенных факторов лигандные орбитали по отношению к орбиталям центрального катиона принимают следующий вид, см. табл. 1.

Таблица 1. Орбитали центрального катиона Cr<sup>3+</sup> и его лигандов.

| Орбитали центрального катиона | Орбитали лигандов   |
|-------------------------------|---|
| $\phi_{ns}$                   | $\chi_{L,ns}^{\uparrow\downarrow} = (p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + p_{z5} + p_{z6})/\sqrt{6}$         |
| $d_{z^2}$                     | $\chi_{L,d_{z^2}}^{\uparrow\downarrow} = (p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + 2p_{z5} + 2p_{z6})/\sqrt{12}$ |
| $d_{x^2-y^2}$                 | $\chi_{L,d_{x^2-y^2}}^{\uparrow\downarrow} = (p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4})/\sqrt{4}$                  |
| $d_{xy}$                      | $\chi_{L,xy}^{\uparrow\downarrow} = (p_{y1} + p_{y2} + p_{y3} + p_{y4})/\sqrt{4}$                           |
| $d_{yz}$                      | $\chi_{L,yz}^{\uparrow\downarrow} = (p_{x3} + p_{x4} + p_{y5} + p_{y6})/\sqrt{4}$                           |
| $d_{zx}$                      | $\chi_{L,zx}^{\uparrow\downarrow} = (p_{x1} + p_{x2} + p_{x5} + p_{x6})/\sqrt{4}$                           |

Здесь стрелки обозначают направление спина центрального катиона.

Необходимо также учесть, что каждая р-орбиталь под действием эффектов ковалентности испытывает влияние со стороны соседних ионов хрома. Поэтому «старые» р-орбитали в лигандных функциях необходимо заменить «новыми» модифицированными Р-орбиталями.

### РАСЧЕТ МОДИФИЦИРОВАННЫХ Р-ОРБИТАЛЕЙ.

- ♦  **$P_z^\uparrow$ -орбиталь.** Из всех 10-ти  $\tilde{d}$ -орбиталей соседних ионов хрома отличные от нуля интегралы перекрывания с  $p_z$ -орбиталью будут давать только  $\tilde{d}_{\pi 1}$  и  $\tilde{d}_{\pi 2}$  (см. рис. 3). Нормированную функцию  $P_z^\uparrow$ -орбитали аниона можно записать в виде:



Рис. 3 Формирование  $p_z$ -орбитали

$$P_z^\uparrow = N_z^\uparrow \{ p_z + \tilde{B}_z^\uparrow \tilde{D}_z^\uparrow \} \quad (8)$$

Здесь  $N_z^\uparrow$  - нормировочный коэффициент;  $p_z$  - волновая функция р-орбитали изолированного аниона со спином вверх;  $\tilde{B}_z^\uparrow$  - групповой интеграл переноса электронной плотности со спином вверх из  $p_z$ -орбитали в  $\tilde{d}_{\pi 1}$ - и  $\tilde{d}_{\pi 2}$ -орбитали хрома;  $\tilde{D}_z^\uparrow$  -

линейная комбинация  $\tilde{d}_{\pi 1}$ - и  $\tilde{d}_{\pi 2}$ -орбиталей соседних ионов хрома по отношению к  $p_z$ -орбитали аниона.

Так как  $\tilde{d}_{\pi 1}$  и  $\tilde{d}_{\pi 2}$  дают одинаковое перекрывание с  $p_z$ -орбиталью, то:

$$\tilde{D}_z^\uparrow = (\tilde{d}_{\pi 1} + \tilde{d}_{\pi 2}) / \sqrt{2}, \quad N_z^\uparrow = (1 + 2\tilde{B}_z^\uparrow \tilde{S}_z^\uparrow + \tilde{B}_z^{\uparrow 2})^{-1/2}. \quad (9)$$

Парный интеграл перекрывания  $s_\pi = \langle p_z | \tilde{d}_\pi \rangle$ , и переноса  $b_\pi = \langle p_z | h | d_\pi \rangle / \Delta E$ . Тогда групповые интегралы перекрывания  $\tilde{S}_z^\uparrow$  и переноса  $\tilde{B}_z^\uparrow$  будут иметь вид:

$$\tilde{S}_z^\uparrow = \langle p_z | \tilde{D}_z^\uparrow \rangle = \sqrt{2} \cdot s_\pi, \quad \tilde{B}_z^\uparrow = \sqrt{2} \cdot b_\pi. \quad (10)$$

Подставляя (9, 10) в (8) окончательно получаем вид модифицированной орбитали:

$$P_z^\uparrow = [p_z + b_\pi (\tilde{d}_{\pi 1} + \tilde{d}_{\pi 2})] (1 + 4b_\pi s_\pi + 2b_\pi^2)^{-1/2}. \quad (11)$$

♦  **$P_z^\downarrow$ -орбиталь.** Так как  $\tilde{d}_{\pi 1}$ - и  $\tilde{d}_{\pi 2}$ -орбитали хрома со спином вниз заняты, то в результате перекрывания с  $p_z$ -орбиталью аниона происходит деформация (ущемление)  $p_z$ -орбитали. В связи с этим нормированную функцию  $P_z^\downarrow$ -орбитали аниона можно записать в виде:

$$P_z^\downarrow = N_z^\downarrow \{p_z - \tilde{S}_z^\downarrow \tilde{D}_z^\downarrow\}$$

Здесь, так же как и в случае с  $P_z^\uparrow$ -орбиталью:

$$\tilde{D}_z^\downarrow = \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{d}_{\pi 1} + \tilde{d}_{\pi 2}), \quad \tilde{S}_z^\downarrow = \langle p_z | \tilde{D}_z^\downarrow \rangle = \sqrt{2} \cdot s_\pi.$$

В соответствии с условием нормировки для  $P_z^\downarrow$ ,  $N_z^\downarrow = (1 - \tilde{S}_z^{\downarrow 2})^{-1/2}$ , следовательно:

$$P_z^\downarrow = [p_z - s_\pi (\tilde{d}_{\pi 1} + \tilde{d}_{\pi 2})] (1 - 2s_\pi^2)^{-1/2}. \quad (12)$$

♦  **$P_x^{\uparrow\downarrow}$ -орбитали.** Нормированную функцию  $P_x^{\uparrow\downarrow}$ -орбитали аниона можно записать в виде:

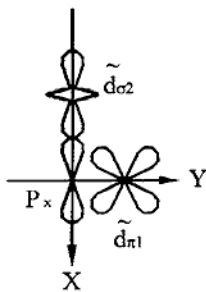


Рис. 4 Формирование  $P_x$ -орбитали

$$P_x^{\uparrow\downarrow} = N_x^{\uparrow\downarrow} \{p_x + \tilde{B}_x^{\uparrow\downarrow} \tilde{D}_x^{\uparrow\downarrow}\}. \quad (13)$$

Здесь  $N_x^{\uparrow\downarrow}$  - нормировочный коэффициент равный

$$N_x^{\uparrow\downarrow} = (1 + 2\tilde{B}_x^{\uparrow\downarrow} \tilde{S}_x^{\uparrow\downarrow} + \tilde{B}_x^{\uparrow\downarrow 2})^{-1/2}.$$

Отличные от нуля интегралы перекрывания с  $p_x$ -орбиталью из всех d-орбиталей центрального катиона будут давать только  $\tilde{d}_{\pi 1}$  и  $\tilde{d}_{\sigma 2}$  (см. рис. 4).

Как видно из рисунка с  $p_x$ -орбиталью перекрываются d-орбитали соседних катионов с разными парными интегралами перекрывания  $s_\pi$  и  $s_\sigma$ . Поэтому линейная комбинация

комбинация  $\tilde{d}_{\pi 1}$  и  $\tilde{d}_{\sigma 2}$  орбиталей по отношению к  $p_x$ -орбитали будет иметь вид:



$$\tilde{D}_x^\uparrow = (s_\pi \tilde{d}_{\pi 1} + s_\sigma \tilde{d}_{\sigma 2})(s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2}$$

В таком случае групповые интегралы перекрывания и переноса будут равны:

$$\tilde{S}_x^\uparrow = \langle p_x | \tilde{D}_x^\uparrow \rangle = \sqrt{s_\pi^2 + s_\sigma^2}, \quad \tilde{B}_x^\uparrow = (s_\pi b_\pi + b_\sigma s_\sigma)(s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2} \quad (14)$$

После подстановки равенства (14) в (13) получим:

$$P_x^\uparrow = \left[ p_x + \frac{(b_\pi s_\pi + b_\sigma s_\sigma)}{s_\pi^2 + s_\sigma^2} (s_\pi \tilde{d}_{\pi 1} + s_\sigma \tilde{d}_{\sigma 2}) \right] \left[ 1 + 2(b_\pi s_\pi + b_\sigma s_\sigma) + \frac{(b_\pi s_\pi + b_\sigma s_\sigma)^2}{s_\pi^2 + s_\sigma^2} \right]^{-1/2} \quad (15)$$

В свою очередь, для нормированной функции  $P_x^\downarrow$  орбитали аниона можно записать:

$$P_x^\downarrow = N_x^\downarrow \left\{ p_x - \tilde{S}_{x\pi}^\downarrow \tilde{D}_{x\pi} + \tilde{B}_{x\sigma}^\downarrow \tilde{D}_{x\sigma} \right\}, \quad N_x^\downarrow = \left( 1 - 2\tilde{S}_{x\pi}^2 + 2\tilde{B}_{x\sigma}^\downarrow \tilde{S}_{x\sigma} + \tilde{B}_{x\sigma}^{\downarrow 2} \right)^{-1/2},$$

После подстановки в (15) выражений:

$$\begin{aligned} \tilde{D}_x &= \tilde{D}_{x\pi} + \tilde{D}_{x\sigma}, \quad \tilde{D}_{x\pi} = s_\pi \tilde{d}_{\pi 1} (s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{1/2}, \quad \tilde{D}_{x\sigma} = s_\sigma \tilde{d}_{\sigma 2} (s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2}, \\ \tilde{S}_{x\pi} &= s_\pi^2 (s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2}, \quad \tilde{S}_{x\sigma} = s_\sigma^2 (s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2} \quad \text{и} \quad \tilde{B}_{x\sigma}^\downarrow = b_\sigma s_\sigma (s_\pi^2 + s_\sigma^2)^{-1/2}, \end{aligned}$$

имеем:

$$P_x^\downarrow = \left[ p_x - \frac{s_\pi^3 \tilde{d}_{\pi 1} - b_\sigma s_\sigma^2 \tilde{d}_{\sigma 2}}{s_\pi^2 + s_\sigma^2} \right] \left[ 1 + \frac{2b_\sigma s_\sigma^3 + b_\sigma^2 s_\sigma^2 - s_\sigma^4}{s_\pi^2 - s_\sigma^2} \right]^{-1/2} \quad (16)$$

Геометрия расположения орбиталей  $p_x$  и  $p_y$  по отношению к  $\tilde{d}_\pi$ - и  $\tilde{d}_\sigma$ -орбиталям отличается только тем, что  $\tilde{d}_\pi$ - и  $\tilde{d}_\sigma$ -орбитали меняются местами, поэтому

$$P_y^\uparrow = P_x^\uparrow \quad \text{и} \quad P_y^\downarrow = P_x^\downarrow \quad (17)$$

### ВКЛАД В СПИНОВУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ d-МЕХАНИЗМОМ

Влияние лигандных функций на 3d-орбитали центрального катиона  $\text{Cr}^{3+}$  проявляется в том, что перенос электронной плотности в  $e_g$ -орбитали со спином вниз приводит к увеличению по абсолютной величине локального СТП на ядре  $\text{Cr}^{3+}$ . Это означает, что этот механизм дает положительный вклад в спиновую электронную плотность в 3d-орбитали. В то же время механизм переноса в 3d-орбитали центрального катиона электронной плотности со спином вверх и механизм перекрывания лигандных орбиталей с  $t_{2g}$ -орбиталями со спином вниз будут давать отрицательные вклады в рассматриваемую величину, так как эти механизмы приводят к уменьшению абсолютной величины СТП. Все перечисленные механизмы приводят к появлению «новых» модифицированных 3D-орбиталей. Они могут быть выражены через линейные комбинации с соответствующими константами нормировки  $N$  «старых» d-орбиталей и членов, содержащих групповые интегралы перекрывания  $S$  и переноса  $B$  с модифицированными лигандными орбиталями  $\chi$ . С учетом этих ме-

ханизмов для суммарной спиновой электронной плотности в d-механизме можно записать:

$$\Delta n_{s,3d} = \left(N_{z^2}^\downarrow B_{z^2}^\downarrow\right)^2 + \left(N_{x^2-y^2}^\downarrow B_{x^2-y^2}^\downarrow\right)^2 - \left(N_{z^2}^\uparrow B_{z^2}^\uparrow\right)^2 - \left(N_{x^2-y^2}^\uparrow B_{x^2-y^2}^\uparrow\right)^2 - \left(N_{xy}^\uparrow B_{xy}^\uparrow\right)^2 - \left(N_{yz}^\uparrow B_{yz}^\uparrow\right)^2 - \left(N_{zx}^\uparrow B_{zx}^\uparrow\right)^2 - \left(N_{xy}^\downarrow S_{xy}^\downarrow\right)^2 - \left(N_{yz}^\downarrow S_{yz}^\downarrow\right)^2 - \left(N_{zx}^\downarrow S_{zx}^\downarrow\right)^2 \quad (18)$$

Для нахождения всех величин входящих в формулу (18) необходимо найти вид для соответствующих модифицированных 3D-орбиталей.

♦  $D_{z^2}^{\uparrow\downarrow}$  - и  $D_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow}$  -орбитали. Модифицированная  $D_{z^2}^\uparrow$  орбиталь будет иметь вид:

$$D_{z^2}^\uparrow = N_{z^2}^\uparrow \left\{ d_{z^2} + B_{z^2}^\uparrow \chi_{L,z^2}^\uparrow \right\}, \quad (19)$$

где  $N_{z^2}^\uparrow = \left(1 + 2B_{z^2}^\uparrow S_{z^2}^\uparrow + B_{z^2}^{\uparrow 2}\right)^{-1/2}$ .

Групповые интегралы и константа нормировки определяются выражениями.

$$S_{z^2}^\uparrow = \left\langle d_{z^2} \left| \chi_{L,z^2}^\uparrow \right. \right\rangle = \sqrt{3} \cdot s_\sigma \left(1 + 4b_\pi s_\pi + 2b_\pi^2\right)^{-1/2}, \quad B_{z^2}^\uparrow = \sqrt{3} \cdot b_\sigma \left(1 + 4b_\pi s_\pi + 2b_\pi^2\right)^{-1/2} \quad (20)$$

$$N_{z^2}^\uparrow = \left(1 + \frac{6b_\sigma s_\sigma + 3b_\sigma^2}{1 + 4b_\pi s_\pi + 2b_\pi^2}\right)^{-1/2}. \quad (21)$$

Аналогичные расчеты для  $D_{z^2}^\downarrow$  дают

$$D_{z^2}^\downarrow = N_{z^2}^\downarrow \left\{ d_{z^2} + B_{z^2}^\downarrow \chi_{L,z^2}^\downarrow \right\}, \quad (22)$$

где

$$N_{z^2}^\downarrow = \left(1 + 2B_{z^2}^\downarrow S_{z^2}^\downarrow + B_{z^2}^{\downarrow 2}\right)^{-1/2}, \quad S_{z^2}^\downarrow = \left\langle d_{z^2} \left| \chi_{L,z^2}^\downarrow \right. \right\rangle = \sqrt{3} \cdot s_\sigma \left(1 - 2s_\pi^2\right)^{-1/2}, \\ B_{z^2}^\downarrow = \sqrt{3} \cdot b_\sigma \left(1 - 2s_\pi^2\right)^{-1/2} \quad \text{и} \quad N_{z^2}^\downarrow = \left(1 + \frac{6b_\sigma s_\sigma + 3b_\sigma^2}{1 - 2s_\pi^2}\right)^{-1/2}. \quad (23)$$

Эффекты ковалентности для  $D_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow}$  - и  $D_{z^2}^{\uparrow\downarrow}$  -орбиталей идентичны поэтому

$$S_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow} = \left\langle d_{x^2-y^2} \left| \chi_{L,x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow} \right. \right\rangle = S_{z^2}^{\uparrow\downarrow}, \quad B_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow} = B_{z^2}^{\uparrow\downarrow}, \quad N_{x^2-y^2}^{\uparrow\downarrow} = N_{z^2}^{\uparrow\downarrow}. \quad (24)$$

♦  $D_{xy}^{\uparrow\downarrow}$  -,  $D_{yz}^{\uparrow\downarrow}$  - и  $D_{zx}^{\uparrow\downarrow}$  -орбитали. Аналогичные выкладки для  $D_{xy}^\uparrow$  орбитали дают:

$$D_{xy}^\uparrow = N_{xy}^\uparrow \left\{ d_{xy} + B_{xy}^\uparrow \chi_{L,xy}^\uparrow \right\}, \quad (25)$$

где  $N_{xy}^\uparrow = \left(1 + 2B_{xy}^\uparrow S_{xy}^\uparrow + B_{xy}^{\uparrow 2}\right)^{-1/2}$ .

Групповые интегралы и константа нормировки даются выражениями:

$$\begin{aligned}
 S_{xy}^{\uparrow} &= \langle d_{xy} | \chi_{L,xy}^{\uparrow} \rangle = 2s_{\pi} \left[ 1 + 2 \cdot (b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma}) + \frac{(b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma})^2}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2} \right]^{-1/2}, \\
 B_{xy}^{\uparrow} &= 2b_{\pi} \left[ 1 + 2 \cdot (b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma}) + \frac{(b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma})^2}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2} \right]^{-1/2}, \\
 N_{xy}^{\uparrow} &= \left( 1 + \frac{8b_{\pi}s_{\pi} + 4b_{\pi}^2}{1 + 2 \cdot (b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma}) + \frac{(b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma})^2}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2}} \right)^{-1/2}.
 \end{aligned} \tag{26}$$

Эти же величины для  $D_{xy}^{\downarrow}$ -орбитали:

$$D_{xy}^{\downarrow} = N_{xy}^{\downarrow} \{ d_{xy} - S_{xy}^{\downarrow} \chi_{L,xy}^{\downarrow} \}, \tag{27}$$

где

$$N_{xy}^{\downarrow} = (1 - S_{xy}^{\downarrow 2})^{-1/2}, \quad S_{xy}^{\downarrow} = \langle d_{xy} | \chi_{L,xy}^{\downarrow} \rangle = 2s_{\pi} \left( 1 + \frac{2b_{\sigma}s_{\sigma}^3 + b_{\sigma}^2s_{\sigma}^2 - s_{\pi}^4}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2} \right)^{-1/2}$$

и

$$N_{xy}^{\downarrow} = \left( 1 - \frac{4s_{\pi}^2}{1 + \frac{2b_{\sigma}s_{\sigma}^3 + b_{\sigma}^2s_{\sigma}^2 - s_{\pi}^4}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2}} \right)^{-1/2}. \tag{28}$$

Учитывая, что симметрия по отношению к  $d_{yz}$ - и  $d_{zx}$ -орбиталей такая же, как и по отношению  $d_{xy}$ , имеем:

$$S_{yz}^{\uparrow} = S_{zx}^{\uparrow} = S_{xy}^{\uparrow}, \quad B_{yz}^{\uparrow} = B_{zx}^{\uparrow} = B_{xy}^{\uparrow}, \quad N_{yz}^{\uparrow} = N_{zx}^{\uparrow} = N_{xy}^{\uparrow}. \tag{29}$$

$$S_{yz}^{\downarrow} = S_{zx}^{\downarrow} = S_{xy}^{\downarrow}, \quad N_{yz}^{\downarrow} = N_{zx}^{\downarrow} = N_{xy}^{\downarrow}. \tag{30}$$

Как следует из формул (18) и (19 – 30) вклад в спиновую электронную плотность, обусловленный d-механизмом будет равен:

$$\Delta n_{s,3d} = 2 \cdot \left[ (N_{z^2}^{\downarrow} B_{z^2}^{\downarrow})^2 - (N_{z^2}^{\uparrow} B_{z^2}^{\uparrow})^2 \right] - 3 \cdot \left[ (N_{xy}^{\uparrow} B_{xy}^{\uparrow})^2 - (N_{xy}^{\downarrow} S_{xy}^{\downarrow})^2 \right]. \tag{31}$$

Подставив в (31) константы нормировки и групповые интегралы, получим:

$$\Delta n_{s,3d} = 6 \cdot \left[ \frac{b_{\sigma}^2}{3b_{\sigma}^2 + 6b_{\sigma}s_{\sigma} - 2s_{\pi}^2 + 1} - \frac{b_{\sigma}^2}{2b_{\pi}^2 + 3b_{\sigma}^2 + 4b_{\pi}s_{\pi} + 6b_{\sigma}s_{\sigma}} - \frac{2b_{\pi}^2}{\frac{(b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma})^2}{s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2} + 4b_{\pi}^2 + 2 \cdot (5b_{\pi}s_{\pi} + b_{\sigma}s_{\sigma}) + 1} \right] - \frac{12s_{\pi}^2(s_{\pi}^2 + s_{\sigma}^2)}{b_{\sigma}^2s_{\sigma}^2 + 2b_{\sigma}s_{\sigma}^3 - s_{\pi}^4 + s_{\sigma}^2 - 3s_{\pi}^2}. \quad (32)$$

### ВКЛАД В СПИНОВУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ ПЛОТНОСТЬ, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ s-МЕХАНИЗМОМ

Спиновая электронная плотность, обусловленная s-механизмом определяется разностью вкладов при переносе электронной плотности со спином вверх и вниз из модифицированной лигандной орбитали в 4s-орбиталь центрального катиона:

$$\Delta n_{s,4s} = (N_{4s}^{\uparrow} B_{4s}^{\uparrow})^2 - (N_{4s}^{\downarrow} B_{4s}^{\downarrow})^2. \quad (33)$$

Расчеты для модифицированных лигандных орбиталей по отношению к 4s-орбитали центрального катиона с учетом ковалентности дают

$$\Phi_{4s}^{\uparrow} = N_{4s}^{\uparrow} \{ \phi_{4s} + B_{4s}^{\uparrow} \chi_{L,4s}^{\uparrow} \}, \quad N_{4s}^{\uparrow} = (1 + 2B_{4s}^{\uparrow} S_{4s}^{\uparrow} + B_{4s}^{\uparrow 2})^{-1/2},$$

где

$$S_{4s}^{\uparrow} = \langle \phi_{4s} | \chi_{L,4s}^{\uparrow} \rangle = \sqrt{6} \cdot s_{4s} (1 + 4b_{\pi}s_{\pi} + 2b_{\pi}^2)^{-1/2}, \quad B_{4s}^{\uparrow} = \sqrt{6} \cdot b_{4s} (1 + 4b_{\pi}s_{\pi} + 2b_{\pi}^2)^{-1/2} \quad (34)$$

$$N_{4s}^{\uparrow} = \left( 1 + \frac{12b_{4s}s_{4s} + 6b_{4s}^2}{1 + 4b_{\pi}s_{\pi} + 2b_{\pi}^2} \right)^{-1/2}. \quad (35)$$

Аналогично для  $\Phi_{4s}^{\downarrow}$ -орбитали запишем

$$\Phi_{4s}^{\downarrow} = N_{4s}^{\downarrow} \{ \phi_{4s} + B_{4s}^{\downarrow} \chi_{L,4s}^{\downarrow} \}, \quad N_{4s}^{\downarrow} = (1 + 2B_{4s}^{\downarrow} S_{4s}^{\downarrow} + B_{4s}^{\downarrow 2})^{-1/2},$$

где

$$S_{4s}^{\downarrow} = \langle \phi_{4s} | \chi_{L,4s}^{\downarrow} \rangle = \sqrt{6} \cdot s_{4s} (1 - 2s_{\pi}^2)^{-1/2}, \quad B_{4s}^{\downarrow} = \sqrt{6} \cdot b_{4s} (1 - 2s_{\pi}^2)^{-1/2} \quad (36)$$

$$N_{4s}^{\downarrow} = \left( 1 + \frac{12b_{4s}s_{4s} + 6b_{4s}^2}{1 - 2s_{\pi}^2} \right)^{-1/2}. \quad (37)$$

Подстановка равенств (34 – 37) в (33) позволяет получить аналитическое выражение обусловленное s-механизмом вклада в спиновую электронную плотность.

$$\Delta n_{s,4s} = 6b_{4s}^2 \left( \frac{1}{2(b_{\pi}^2 + 3b_{4s}^2) + 4(b_{\pi}s_{\pi} + 3b_{4s}s_{4s}) + 1} - \frac{1}{6b_{4s}^2 + 12b_{4s}s_{4s} - 2s_{\pi}^2 + 1} \right). \quad (38)$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые были рассмотрены эффекты ковалентности, возникающие при косвенных сверхобменных взаимодействиях соседних катионов хрома, находящихся в октаэдрическом окружении лигандов. Получены аналитические выражения для нахождения изменений электронных плотностей и вклада  $N_{cov}$  в СТП. Для получения численных значений указанных величин необходимо знание шести парных интегралов  $s_{\pi}, s_{\sigma}, s_{4s}, b_{\pi}, b_{\sigma}$  и  $b_{4s}$ , а также двух коэффициентов  $\mu_1$  и  $\mu_2$ . Для халькогенидных шпинелей  $\mu_1 = 134$  кЭ/е и  $\mu_2 = 524$  кЭ/е. Величины парных интегралов перекрывания зависят от расстояния между ионами, и могут быть достаточно просто вычислены по известным радиальным зависимостям волновых функций перекрывающихся орбиталей. Однако результат вычислений может оказаться не вполне определенным из-за трудностей, связанных с вычислениями интегралов переноса. Согласно [4] требуемая однозначность достигается, например, в рамках предположения о пропорциональности интегралов переноса соответствующим интегралам перекрывания. Константы пропорциональности, необходимые для пересчета одних величин в другие, могут быть найдены на основании сопоставления результатов вычислений поля  $\Delta H$  с экспериментальными значениями суммарного СТП на ядре хрома.

## Список литературы

1. Ватсон Р., Фримен А. Хартри-фоковская теория электрических и магнитных сверхтонких взаимодействий в атомах и магнитных соединениях. – В кн. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах. М.: Мир, 1970. с. 62 – 102.
2. Sawatzky G. A. Woude F. van der. Covalency effects in hyperfine interactions. J. Phys. Colloq., 1974, v. 35, p. 47 – 60.
3. Boekema C., Woude F., van der, Sawatzky G. A. Covalency effects and hyperfine interactions in the rare earth orthoferrites. – Int. J. Magn., 1972, v. 3, p. 341 – 348.
4. Sawatzky G. A. Boekema C., Woude F. van der. Covalency effects in iron compounds. – Proc. Conf. on Mössbauer Spectrometry. V. I. Dresden: 1971, p. 238 – 252.
5. Николаев В. И., Русаков В. С. Мёссбауэровские исследования ферритов. М. И-во МГУ 1985.
6. Berger F. B. Systematics of the hyperfine interaction in the chromium spinels. // PhysRev. 1969, v. 179, №2, p. 272-274.

## Анотація

**Бержанський В.Н., Сорокін Ю.В. Ефекти ковалентності та електрон-ядерної взаємодії в халькогенідних шпінелях хрома//**

*Методом ЛКАО отримано аналітичні вирази для ковалентних внесків до електрон-ядерної взаємодії в ферромагнітних халькогенідних шпінелях на основі хрому.*

Ключові слова: ефекти ковалентності, надобмінне взаємодія, хром

## Summary

**Berzhansky V.N. and Sorokin Yu.V. Covalency effects and electron-nuclear interactions in the chromium chalcogenide spinels // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1.**

*Using the LCAO method, we have obtained the expressions describing covalent contributions in the electron-nuclear interactions in the chromium-based ferromagnetic chalcogenide spinels.*

Keywords: covalency effects, hyperfine interactions, chromium

УДК 549.67

## ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В НАТРОЛИТЕ МЕТОДОМ ЯМР

Сапига А. В.<sup>1</sup>, Сергеев Н. А.<sup>2</sup>

*Проведено сравнение экспериментальной и расчетной формы спектра ЯМР молекул воды в натролите  $\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  в широком температурном диапазоне. Наблюдаемый в области медленных движений сложный спектр ЯМР протонов может быть объяснен распределением энергии активации молекулярной диффузии.*

Ключевые слова: ЯМР, форма линии, диффузия, цеолиты, натролит.

Минерал натролит  $\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  из группы цеолитов имеет орторомбическую пространственную группу симметрии Fdd2 [1]. В алюмосиликатном каркасе натролита имеются каналы, в которых находятся молекулы воды, связанные с каркасом водородными связями. Две молекулы воды и два иона натрия образуют подобие кластера, имеющего тетраэдрическую конфигурацию. Подвижность молекул воды изучалась методом ЯМР [2, 3]. На основе релаксационных измерений [2] было предположено, что в натролите реализуется такие виды движения, как 180° реориентация молекул воды при низких температурах, свободная реориентация и диффузия при более высоких температурах. По данным ЯМР широких линий было установлено [3], что в натролите при температурах выше комнатной имеет место диффузия молекул воды по одним и тем же регулярным позициям. При вращении вокруг оси с кристалла можно наблюдать только две такие позиции, различающиеся ориентацией Н-Н вектора. Диффузия по этим позициям эквивалентна обмену между двумя частотами ЯМР. В области медленных движений в натролите наблюдается сложный спектр, состоящий из широкого дублета и узкой линии в центре [2]. Такого рода спектры наблюдаются в некоторых цеолитах и адсорбентах [4], суперионных проводниках [5]. В рамках теории обмена между двумя частотами [6] наличие такого суперпозиционного спектра не описывается. Поэтому ранее суперпозиционные спектры качественно объяснялись наличием в структуре твердых тел неэквивалентных позиций, изоструктурными фазовыми переходами типа порядок – беспорядок и коллективными эффектами сопровождающими диффузию, а в работах [4, 5] широким распределением времени корреляции и энергии активации молекулярного движения.

В этой работе проведено сравнение формы спектров в натролите с теоретической формой линии ЯМР при наличии молекулярной подвижности. Рассмотрена модель однородной диффузии, когда движение происходит по двум регулярным

<sup>1</sup> Кафедра физики твердого тела.

<sup>2</sup> Institute of Physics, University of Szczecin, ul. Wielkopolska, 15, 70-451, Szczecin, Poland.

позициям с одинаковой энергией активации и модель неоднородной диффузии, когда энергия активации может принимать различные значения.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Угловые и температурные зависимости формы спектров получены на монокристаллах натролита методом ЯМР широких линий. Когда поле направлено вдоль главных осей **a**, **b**, **c** и вдоль направлений типа **[110]** в натролите реализуются два разных порядка усреднения спектров. Температурные зависимости ширины линии и формы спектров для двух характерных ориентаций кристалла приведены на рис. 1, рис. 2. Представленные результаты получены для вращения вокруг оси **c**. При температуре ниже 220 К молекулярная подвижность не проявляется в спектрах ЯМР

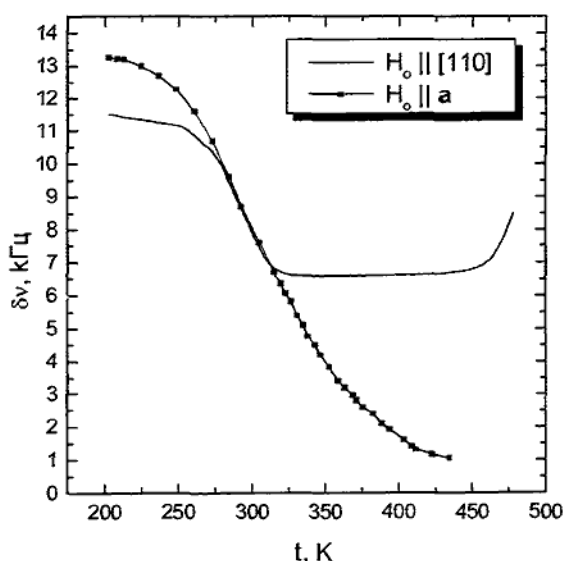


Рис. 1. Температурные зависимости ширины линий для двух ориентаций кри-

расщепления не меняется (рис. 2а). Аналогично выглядит ситуация для случаев, когда поле направлено вдоль остальных главных осей [3]. Плавное сужение линии до модуляционной ширины указывает на существование кроме 180° реориентации дополнительного релаксационного процесса, ответственным за который может быть медленная диффузия молекул. При этом неизменность дублетного расщепления означает, что диффузия происходит по одним и тем же регулярным положениям. Не подтвердилось предположение о свободной реориентации молекул воды в натролите (работа [2]). Когда поле направлено вдоль **[110]** в диапазоне температур до 450 К величина дублетного расщепления остается постоянной (рис. 2д), а ширина линий меняется только в интервале 220 К ÷ 320 К в результате 180° реориентации (рис. 1). Частота диффузии в интервале 320 К ÷ 450 К по-видимому недостаточна высока,

широких линий. Область медленных движений, в которой спектральные линии сужаются, занимает диапазон 220 К ÷ 550 К. При температуре выше 220 К и до ~ 320 К основным видом движения молекул воды является 180° реориентация, вызывающая сужение линии за счет частичного усреднения межмолекулярного взаимодействия (рис. 1). Была оценена высота барьера для 180° реориентации  $E_p = 45$  кДж/моль и  $\tau_0 = 10^{-12}$  с, что в пределах погрешности соответствует данным [2]. Когда поле направлено вдоль оси **a** выше 270 К ширина компонент дублета, примерно экспоненциально уменьшается, при этом величина дублетного

что бы оказать влияние на дублет шириной  $\sim 40$  кГц. Выше 450 К и до 500 К в спектре наблюдается суперпозиция широкого дублета и более узкой линии в центре спектра (рис. 2d). При этом линии широкого дублета становятся сильно асимметричными и уширяются. Сосуществование линий наблюдается в широком диапазоне углов ( $\pm 30^\circ$ ) относительно направления [110].

### СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И РАСЧЕТНЫХ СПЕКТРОВ

Для дискретных марковских процессов и на основе решения стохастического уравнения Лиувилля в работе [7] было получено выражение для формы линии ЯМР молекулы воды, прыгающей по двум структурно неэквивалентным позициям, в которых дублетное расщепление описывается частотами

$$\nu_i = \frac{\Delta\nu_i}{2} = \frac{3}{4} \mu R^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_i), \quad (1)$$

здесь  $\mu$  - магнитный момент протона,  $\theta_i$  - углы между Н-Н вектором и внешним полем для двух позиций молекул,  $R$  - длина этого вектора.

Форма линии усредненного спектра  $g(\Delta)$  описывается выражением:

$$g(\Delta) = A[f(\Delta) + f(-\Delta)], \quad (2)$$

где

$$f(\Delta) = - \frac{(\nu_1 - \nu_2)^2}{\tau_c} + \frac{(\nu_1 - \nu_2)^2 + 2(\nu_1 + \Delta)(\nu_2 + \Delta)}{T_2} + \frac{2}{T_2} \left( \frac{2}{\tau_c} + \frac{1}{T_2} \right)^2, \quad (3)$$

$$\left[ (\nu_1 + \Delta)(\nu_2 + \Delta) - \frac{1}{T_2} \left( \frac{2}{\tau_c} + \frac{1}{T_2} \right) \right]^2 + \left( \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{T_2} \right)^2 (\nu_1 + \nu_2 + 2\Delta)^2$$

здесь  $\Delta = \nu - \nu_0$ ,  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$  - ларморовская частота протонов,  $\tau_c$  - время корреляции, определяющее среднее время между прыжками молекулы воды из одной позиции в другую,  $T_2$  - время спин-спиновой релаксации, которое определяется межмолекулярным диполь-дипольным взаимодействием. Время корреляции  $\tau_c$  описывается законом Аррениуса

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/RT), \quad (4)$$

здесь  $E_a$  - энергия активации молекулярной подвижности,  $\tau_0$  - константа,  $R$  - молярная газовая постоянная. Экспериментальная зависимость ширины линии для направления вдоль оси  $\mathbf{a}$  и температур выше 270 К может быть аппроксимирована выражением типа  $\delta\nu = \alpha \exp(E_a/RT)$ , что соответствует термической активации процесса сужения линии. Учитывая, что  $\delta\nu \sim 1/T_2$  можно получить температурную зависимость параметра  $T_2$ . На основе этого температурная зависимость  $T_2$  в модельных расчетах была описана выражением

$$1/T_2 = \alpha\beta \exp(E_a/RT), \quad (6)$$

где  $E_a \approx 73$  кДж/моль,  $\alpha \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  были оценены из экспериментальных данных,  $\beta$  - постоянная, которая подбиралась по лучшему согласованию формы расчетных и экспериментальных спектров.



В рамках модели однородной диффузии предполагалось, что две молекулы воды, находящиеся в позициях с  $\theta_1$  и  $\theta_2$ , имеют барьер для диффузии  $E_a$  и обмениваются местами, с одинаковым временем корреляции  $\tau_c$ . Спектры, рассчитанные из выражений (2), (3) с учетом (4) и (6) были численно продифференцированы, нормированы и приведены на рис. 2b и рис. 2e. Лучшее согласие между расчетной формой спектра и экспериментальной получается при использовании в выражениях (4) и (6) значения  $E_a = 73$  кДж/моль, а  $\tau_0 = 10^{-12}$  с. В целом порядок усреднения спектров соответствует хорошо известному [6] случаю обмена между двумя частотами. Положение спектральной линии усредненного дублета определяется выражением  $\nu = |\nu_1 + \nu_2|/2$ . Из структурных данных [1] было установлено, что и для углов  $\pm 2^\circ$  вблизи оси **a** и  $\pm 5^\circ$  около оси **b** знаки  $\nu_1$  и  $\nu_2$  одинаковы, а  $\nu_1 \approx \nu_2$ . В результате для этих ориентаций усреднение спектров сводится к сужению линий при неизменности дублетного расщепления, так как температурная зависимость спектров определяется только межмолекулярным вкладом (6). Для всех остальных ориентаций кристалла знаки дублетных расщеплений разные, что и приводит к другому порядку усреднения спектров. Когда поле направлено вдоль [110] расчетные и экспериментальные спектры хорошо совпадают только для очень низкой и очень быстрой подвижности. В области температур от 470 К до 520 К наблюдаются существенное различие в порядке усреднения расчетных и экспериментальных спектров. Расчет предсказывает, что при температуре  $\sim 500$  К исходные пейковские дублеты должны слиться в одну широкую линию, в то время как, экспериментально наблюдается суперпозиционный спектр.

Одно из объяснений суперпозиции линий ЯМР состоит в предположении о нормальном распределении энергии активации молекулярной подвижности, что ведет к логарифмической функции Гаусса в распределении времени корреляции [4]. Возьмем ансамбль молекул и предположим, что у каждой молекулы своя энергия активации. Относительная доля молекул с данной энергией активации определяется

$$f(E) = \frac{1}{\sigma \cdot 2\pi} e^{-\frac{1}{2} \left( \frac{E-E_a}{\sigma} \right)^2}, \quad (7)$$

здесь  $E_a$  – центр распределения,  $\sigma^2$  - дисперсия. Выполним расчет спектра для каждой молекулы и нормируем его с учетом (7). Все полученные таким образом спектры сложим и нормируем на единицу. Лучшее согласие расчетных спектров (рис. 2f) и экспериментальных спектров было получено для значений  $E_a = 73$  кДж/моль,  $\sigma = 1$  кДж/моль и  $\tau_0 = 10^{-12}$  с. В результате расчетов оказалось, что при температуре выше 450 К компоненты широкого дублета становятся асимметричными и в центре спектра появляется линия, что соответствует экспериментальной форме спектра (рис. 2d.). Для ориентации поля вдоль оси **a** расчетные спектры (рис. 2c) не выявили каких либо особенностей, по сравнению с рассмотренным ранее случаем однородной диффузии. Так же были проведены расчеты для модели, в которой молекулы воды находятся в структурных позициях имеющих различные, но близкие барьеры для диффузии. Подобрать параметры таких барьеров можно качественно описать

наличие суперпозиционного спектра. Однако модель с нормальным распределением энергии активации лучше описала экспериментальную форму спектра.

### ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренная модель однородной диффузии, когда при данной температуре все молекулы движутся с одинаковой частотой, описываемой законом Аррениуса не может объяснить всю совокупность экспериментальных результатов. На основе модели неоднородной диффузии, когда распределение энергии активации подчиняется нормальному закону, можно количественно описать форму спектра в области медленных движений включая наличие суперпозиционного спектра. В качестве причин вызывающих распределение энергии активации можно назвать: дефектность структуры, распределение вакансий и наличие различных путей для диффузии. Одной из особенностей цеолитов является их способность к обратимой дегидратации. В области температур, где наблюдается суперпозиция линий, натролит теряет до 10% цеолитной воды, что приводит к увеличению числа вакансий и к их неоднородному распределению. Отсутствие одной из молекул в канале приводит изменению межмолекулярных взаимодействий в кластере натрия – вода и локальному изменению высоты барьера.

С другой стороны, у молекулы воды имеется возможность диффундировать по трем различным направлениям внутри каркаса. Диаметры каналов и ионное окружение для этих трех направлений различны, что должно вести к разным барьерам для диффузии. Однако ширина распределения энергии активации ( $\sigma = 1$  кДж/моль) указывает на то, что различие в барьерах вдоль разных каналов невелико, либо реально реализуется только часть из возможных путей для диффузии молекул воды. Вопрос о путях диффузии молекул воды в решетке натролита требует дальнейшего изучения.

### Список литературы

1. Torrie V. H., Brown I. D., Petch H. E. Neutron diffraction determination of the hydrogen positions in natrolite. // Can. J. Phys. - 1964. - 42. - P. 229 – 233.
2. Thompson R. T., Knispel R. R., Petch H. E. NMR study of the molecular motion of water in natrolite. // Can. J. Phys. - 1974. - 52. - P. 2164-2173.
3. Сапига А. В., Сергеев Н. А., Щербачев В. Н. и др. Диффузия молекул воды в ромбическом натролите. // Журн. струк. химии. - 1986. - 27. - №4. - С. 183-184.
4. Resing H.A., Davidson D.W. Commentary on the NMR apparent phase transition effect in natrolite. // Can. J. phys. - 1976. - 54. - P. 295-300.
5. Привалов А. Ф., Муринов И. В. Разупорядочение ионной подвижности в суперионном проводнике  $\text{LaF}_3$  со структурой тисонита по данным  $^{19}\text{F}$  ЯМР. // Физика твердого тела. - 1999. - 41. - №9. - С. 1616-1620.
6. Абрагам А. Ядерный магнетизм. - М.: ИЛ, 1963. - 551 с.
7. Сергеев Н. А. Исследование молекулярных движений по форме линии ЯМР // Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах. - ИФ им. Киренского СО АН СССР.- Красноярск. -1981. - С. 15-38.

#### Анотація

Проведене порівняння експериментальної та розрахункової форми спектру ЯМР молекул води в натроліті  $\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  у широкому температурному діапазоні. Складний спектр ЯМР протонів, що спостерігається в області повільних рухів може бути пояснений розподілом енергії активації молекулярної дифузії.

#### Summary

*Sapiga A. B. Sergeev N. A. // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1, 3 — 4.*

*The comparison of experimental and theoretical NMR spectra of water molecules in the natrolite,  $\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , in wide temperature range has been performed. The observed complicated NMR spectra of  $^1\text{H}$  nuclei in the slow motion region has been explained in assumption by distribution of an energy activation of molecular diffusion.*

УДК 537.226.4

## ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$

Евдокимов С. В.<sup>1</sup>, Яценко А. В.<sup>1</sup>

*При помощи метода ЯМР и измерения фототоков короткого замыкания исследуются механизмы влияния освещения на неоднородность внутрикристаллического электрического поля в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ . Установлено, что спектральный состав освещения сильно влияет на изменение внутрикристаллического поля. Делается вывод о активном участии в этом процессе примесных ОН групп.*

Ключевые слова: ниобат лития, ЯМР, фоторефрактивный эффект

Сегнетоэлектрические кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  являются важным материалом для использования в нелинейной оптике и электроакустике. Эти кристаллы обладают уникальным комплексом свойств, одним из которых является изменение разности показателей преломления обыкновенного ( $n_o$ ) и необыкновенного ( $n_e$ ) лучей  $\Delta n = (n_o - n_e)$  под действием освещения - т.н. фоторефрактивный эффект. Для объяснения этого явления был предложен ряд механизмов, основным из которых считается объемный фотовольтаический эффект (ОФВЭ) [1]. В основе ОФВЭ лежит фотоионизация примесных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и последующая миграция фотоэлектронов в затемненную зону кристалла. Из-за объемного перераспределения примесных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в освещенной области возникает фотоиндуцированное макроскопическое электрическое поле  $E_p$ , в среднем направленное вдоль полярной оси кристалла С ( $E_p \leq 10^7 \text{ В м}^{-1}$ ), которое за счет электрооптического эффекта приводит к изменению  $\Delta n$ .

Одним из методов, которые очень чувствительны к изменению внутрикристаллического электрического поля является ядерный магнитный резонанс (ЯМР) квадрупольных ядер. Основной информацией, которую обеспечивает ЯМР, являются данные о величине градиента электрического поля (ГЭП) на квадрупольных ядрах, а также о разбросе параметров тензора ГЭП, который определяется несовершенством структуры кристалла. Ранее было установлено, что внешнее электрическое поле и освещение кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  поляризованным и неполяризованным светом существенно влияют на форму линии центрального перехода ( $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ ) спектра ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  [2,3].

В настоящей работе представлены результаты комплексного изучения влияния освещения на структуру кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ . Были проведены измерения фототоков короткого замыкания (ф.т.к.з.) при освещении кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  (0.07 масс.%) разной геометрической формы неполяризованным светом при изменении спектрального состава излучения и в широком диапазоне плотности мощности засветки. На основании этих данных стандартным образом [1] выполнялся расчет зна-

<sup>1</sup> Кафедра физики твердого тела

чения z-компоненты напряженности поля ОФВЭ  $E_{ph}$  (направление z совпадает с полярной осью кристалла C) при освещении разомкнутого образца. По результатам расчета  $E_{ph}$  с применением данных исследования влияния поля  $E_z$  на первый момент ( $S_1$ ) линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  вычислялось ожидаемое значение  $S_1$  (ось C параллельна внешнему магнитному полю  $B_0$ ) и эта же величина определялась экспериментально. Экспериментальные и расчетные (пунктирная линия) данные представлены на рис. 1.

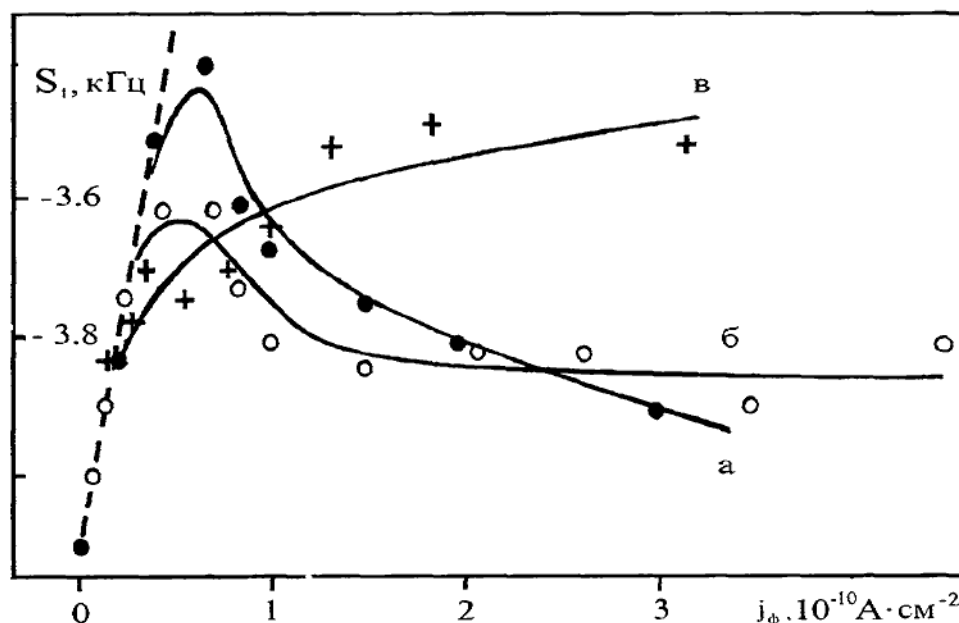


Рис.1. Зависимости  $S_1$  от  $j_\phi$  при освещении кристалла кубической формы лампой накаливания: а) без фильтров; б) теплопоглощающий фильтр; в) теплопоглощающий и красный фильтр.

Если в освещенной области кристалла формируется поле, обусловленное только ОФВЭ, то величина  $S_1$  при фиксированном значении плотности ф.т.к.з.  $j_\phi$  в пределах ошибки эксперимента ( $\pm 0.07$  кГц) не должна зависеть от спектрального состава источника света. Однако из рис.1 видно, что экспериментальные данные хорошо аппроксимируются расчетной зависимостью лишь при  $j_\phi \leq 25$  пА·см<sup>-2</sup>, а далее ход экспериментальных кривых сильно зависит от спектрального состава света.

Одной из возможных причин такого несоответствия может быть присутствие в кристалле ионов  $\text{H}^+$ , внедряющихся в структуру при росте из атмосферы [4] и образующие  $\text{OH}^-$  группы (полоса поглощения - 3500 см<sup>-1</sup>). В данном образце концентрация  $\text{OH}^-$  групп составляет  $1.5 \times 10^{-4}$  на формульную единицу. Предположим, что при освещении образца источником света со спектром, захватывающим ИК-область, кроме фотоионизации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  происходит фотоионизация  $\text{OH}^-$  групп, сопровождаемая дрейфом ионов  $\text{H}^+$  во внутрикристаллическом поле  $E_m$ . Вне зависимости от типа фотоиндуцированных носителей тока на первоначальном этапе происходит

частичная компенсация исходной неоднородности макроскопической компоненты  $E_m$  [5] в освещенной зоне кристалла, сопровождаемое сужением линии ЯМР  $^{93}\text{Nb}$ . При дальнейшем увеличении  $E_p$  происходит “перекompенсация” неоднородности  $E_m$ , что приводит к возобновлению уширения линии ЯМР [3]. Правильность предложенного механизма подтверждается результатами, полученными при освещении образца  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  с размерами  $3 \times 10 \times 15$  мм (длинная грань параллельна С), которые представлены на рис.2.

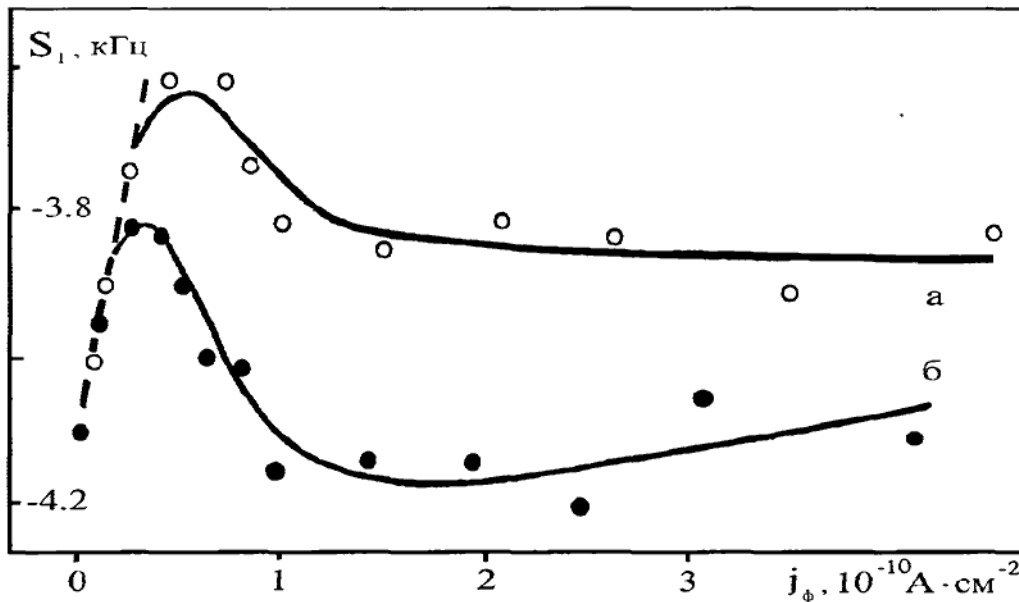


Рис.2. Зависимости  $S_1$  от  $j_\phi$  при освещении кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  лампой накаливания с теплопоглощающим фильтром: а) образец кубической формы; б) пластинка размерами  $3 \times 10 \times 15$  мм.

Действительно, в случае кристалла, “вытянутого” вдоль оси С, неоднородность  $E_{ph}$  резко увеличивается при том же среднем значении  $\langle E_{ph} \rangle$  в освещенной области, и это приводит к дополнительному разупорядочению дипольных моментов октаэдров  $\text{NbO}_6$  [3] при меньших значениях  $E_{ph}$ .

Полученные результаты свидетельствуют о сильном влиянии геометрии освещаемого образца на неоднородность макроскопической компоненты полного внутрикристаллического поля ( $E_m + E_{ph}$ ) в освещенной области кристалла. Это полностью согласуется с экспериментами по влиянию формы светового пятна на фотоиндуцированное изменение  $\Delta n$  [1]. Предполагается, что ОН группы при освещении образцов  $\text{LiNbO}_3$  источником света с ИК-компонентой в спектре существенно влияют не только на величину ф.т.к.з. [6], но и на процессы формирования поля, обуславливающего фоторефрактивный эффект. Окончательные выводы о механизме влияния ОН групп на фоторефрактивные свойства кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  могут

быть сделаны при исследовании ф.т.к.з. в образцах с прогрессивным увеличением концентрации ОН групп и сопутствующим измерением э.д.с. Холла.

### Список литературы

1. Леванюк А. П., Уюкин Е. М., Пашков В. А., Соловьева Н.М. Механизм фоторефрактивного эффекта в ниобате лития с железом. // ФТТ.- 1980.- т.22, №4.- С. 1161- 1168.
2. Яценко А. В., Сергеев Н. А. Фоторефрактивный эффект в  $\text{LiNbO}_3$  и его связь с ЯМР  $^{93}\text{Nb}$ . // ДАН УССР, сер.А. - 1985.- №12.- С.57-59.
3. Яценко А. В., Сергеев Н. А. Особенности ЯМР  $^{93}\text{Nb}$  в  $\text{LiNbO}_3$  и их связь с фоторефрактивным эффектом. // УФЖ.- 1988.- т.33, №7.- С.1101-1105.
4. Watanabe Y., Sota T., Suzuki K. et al. Defect structures in  $\text{LiNbO}_3$ . // J. Phys.: Condens. Matter.- 1995.- v.7.- С.3627-3635.
5. Яценко О. В., Максимова О. М., Сергеев М. О. Особливості моделювання спектрів ЯМР у неідеальних кристалах. // УФЖ.- 1999.- т.44, №11.- С.1390-1395.
6. Белабаев К. Г., Марков В. Б., Одулов С. Г. Фотовольтаический эффект в восстановленных кристаллах ниобата лития. // УФЖ.- 1979.- т.24, №3.- С.366-371.

### Анотація

*Євдокімов, С.В. та Яценко О.В. Вплив освітлення на внутрішньокристалічне електричне поле у кристалах  $\text{LiNbO}_3$ : Fe // Вчені записки ТНУ, 2000, 99, No 1,*

*За допомогою методу ЯМР та вимірювання фотострумів короткого замикання досліджуються механізми впливу освітлення на неоднорідність внутрішньокристалічного електричного поля у кристалах  $\text{LiNbO}_3$ . Встановлено, що спектральний склад освітлення істотно впливає на змінення внутрішньокристалічного поля. Робиться висновок щодо активної участі у цьому процесі домішкових ОН груп.*

Ключові слова: ніобат літію, ЯМР, фоторефрактивний ефект.

### Summary

*Yevdokimov, S.V. and Yatsenko A.V. The influence of illumination on the internal electric field in  $\text{LiNbO}_3$ : Fe crystals // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No 1,*

*By short-circuit photocurrents and NMR measurements in  $\text{LiNbO}_3$  samples the nature of light influence on non-uniformity of macroscopic internal electric field is investigated. It is estimated that the spectral composition of illumination influenced considerably on local field changing. It is concluded that OH groups play the significant role in this process.*

Keywords: : lithium niobate, NMR, photorefractive effect

УДК 537.622.4 +543.253

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА VI-СОДЕРЖАЩИХ ФЕРРИТ-ГРАНАТОВЫХ ПЛЕНОК С АНИЗОТРОПИЕЙ ТИПА "УГЛОВАЯ ФАЗА"

Прокопов А. Р.<sup>1</sup>, Недвига А. С.<sup>1</sup>, Сурова Н. А.<sup>2</sup>

*Представлены результаты экспериментальных исследований послойного изменения физико-химических свойств феррит-гранатовых пленок. Показана связь неоднородности химического состава с магнитной неоднородностью по толщине пленки.*

Ключевые слова: ЭПФГ, неоднородность, полярография, магнитная восприимчивость

Висмут-содержащие эпитаксиальные пленки феррит-гранатов (ЭПФГ) с магнитной анизотропией, отличной от одноосной, используются в настоящее время в устройствах магнитной дефектоскопии, визуализации и топографирования пространственно-неоднородных магнитных полей, пространственно-временной модуляции света [1].

Исследованию физических свойств таких ЭПФГ практически не уделялось внимания. Обнаружение новых, не свойственных ЭПФГ с одноосной анизотропией явлений, как, например, аномальное поведение низкочастотной магнитной восприимчивости [2] стимулировало проведение таких работ.

В настоящей работе представлены результаты послойного исследования физико-химических свойств Vi-содержащих ЭПФГ состава  $(\text{BiLiCa})_3(\text{FeGe})_5\text{O}_{12}$  с анизотропией типа "угловая фаза" [3].

ЭПФГ выращивались методом жидкофазной эпитаксии на монокристаллических подложках из гадолиний-галлиевого граната (ГГГ) ориентации (111). Толщина пленок определялась интерферометрическим методом. Послойное травление пленки производилось в разбавленной серной кислоте при температуре 120 °С. При снятии слоев ЭПФГ нерабочая сторона подложки покрывалась клеем "Гермесил", который не растворяется в неорганических кислотах и исключает попадание в пробу элементов подложки.

Неоднородность состава пленки по толщине определялась путем послойного химического анализа полярографическим методом на вольтамперометрической компьютеризированной установке.

Содержание висмута и железа, оказывающих наибольшее влияние на магнито-оптические свойства ЭПФГ, определялось в режиме переменноточковой полярографии с амплитудой прямоугольного переменного напряжения 10 мВ в растворах травления на фоне 0,1 моль/л тартрата натрия. Использовалась трехэлектродная ячейка: рабочий ртутный капаящий электрод с периодом капания 3,0 с; вспомога-

<sup>1</sup> КБ "Домен" при ТНУ, E-mail domain@home.cris.net

<sup>2</sup> Таврический экологический институт



тельный платиновый электрод; электрод сравнения -- насыщенный хлорсеребряный.

Магнитооптические характеристики ЭПФГ определялись магнитооптическим [4] и индуктивно-частотным методами [5].

На рис. 1 представлены полученные результаты послойного распределения висмута и железа.

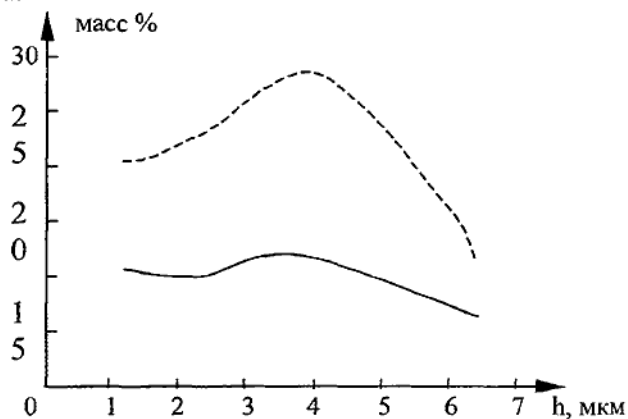


Рис. 1. Распределение Bi(III) (-) и Fe(III) (---) по толщине в ЭПФГ

Хорошо видно, что ЭПФГ состоит как бы из трех слоев. Слой подложка-пленка (ПП) и пленка-воздух (ПВ), обедненные (в разной степени) ионами железа и висмута, и центральный слой, обогащенный этими элементами. Причем, содержание этих элементов в слоях имеет существенный разброс (например, для железа ПП -- 20 масс %, центральный слой -- 28 масс %, ПВ -- 13 масс %).

Известно, что изменение состава пленки по толщине приводит как к локальному изменению свойств, так и к влиянию на интегральные магнитооптические характеристики, в частности, на коэрцитивную силу и подвижность доменных границ, намагниченность, величину удельного фарадеевского вращения.

В таблице приведены статические характеристики ЭПФГ, использовавшихся для исследования изменения химического состава по толщине.

Таблица 1 - Статические характеристики Bi-содержащей ЭПФГ

| Номер образца | h, мкм | $H_0$ , Э | $H_1$ , Э | $w_1$ , мкм | $w_2$ , мкм | $w_3$ , мкм | $H_c$ , Э | $H_s$ , Э | $\alpha$ , ° |
|---------------|--------|-----------|-----------|-------------|-------------|-------------|-----------|-----------|--------------|
| 1             | 6,46   | 150       | 506       | 4,0         | 3,0         | 2,5         | 0,6       | 55        | 2,0          |
| 2             | 4,32   | 175       | 550       | 3,0         | 2,0         | 1,5         | 0,6       | 50        | 1,2          |
| 3             | 3,26   | -         | 584       | -           | -           | -           | 1,5       | 35        | 0            |

h -- толщина ЭПФГ;  $H_0$  и  $H_1$  -- поля нормализации вектора намагниченности для двух, отличающихся по магнитным свойствам, слоев пленки;  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $w_3$  -- периоды наблюдающихся полосовых магнитных доменов;  $H_s$  -- поле насыщения в

плоскости пленки;  $H_c$  -- коэрцитивная сила;  $\alpha$  -- угол выхода оси легкого намагничивания из плоскости пленки; № 1 -- исходная ЭПФГ; № 2 и № 3 -- пленки после стравливания соответствующей толщины слоев исходной ЭПФГ.

Нами наблюдалась хорошая корреляция между результатами, полученными при помощи химического анализа и с помощью неразрушающих физических измерений [4,5]. Воздействие на ЭПФГ магнитного поля  $H$ , направленного вдоль нормали к поверхности образца, приводит к тому, что при некотором значении поля  $H$  происходит поворот вектора намагниченности  $M$ , в результате которого вектор  $M$  ориентируется по полю  $H$  (спин-переориентационный переход, индуцируемый магнитным полем). Этот процесс отражается на графике полевой зависимости дифференциальной восприимчивости в виде характерного пика. В случае если ЭПФГ состоит из нескольких слоев, вектора намагниченности в которых ориентируются вдоль магнитного поля при разных значениях  $H$ , на графике будут присутствовать несколько пиков. На графиках, полученных индуктивно-частотным методом [5], для исходного образца толщиной 6,46 мкм, намагничиваемого в нормаль к плоскости, присутствуют два пика (в полях 150 и 506 Э), соответствующие двум слоям ЭПФГ, отличающимся своими магнитооптическими характеристиками.

Однако, при небольшом отклонении направления намагничивания от нормали пик, возникающий в полях 506 Э, расщепляется на два пика. Это говорит о том, что существуют два слоя со сходными характеристиками и отличающиеся малыми расхождениями в углах выхода вектора намагниченности из плоскости.

Нижний слой (ПП) обладает анизотропией типа "легкая плоскость". Доменная структура в нем состоит из больших, однородно намагниченных областей с размерами более 100 мкм. Верхний слой (ПВ) также обладает анизотропией типа "лёгкая плоскость", что следует из практического равенства полей нормализации слоёв ПП и ПВ, а также из сходства химического состава этих слоёв.

В среднем слое реализуется ситуация, при которой вектор намагниченности значительно выходит из плоскости образца и формируется полосовая доменная структура.

Наличие слоёв с различным типом магнитной анизотропии и связь их между собой за счет магнитодипольного взаимодействия приводят к возникновению между каждыми однородно намагниченными областями слоёв ПП и ПВ "своей" полосовой доменной структуры с периодом от 1 до 4 мкм в среднем слое.

Изменение величин полей нормализации, периодов доменной структуры можно объяснить изменением вклада слоёв исследуемого образца в магнитодипольное взаимодействие, обусловленное изменением толщины слоёв по мере их стравливания.

Проведённые исследования показали, что синтезированные ЭПФГ с анизотропией типа "угловая фаза" обладают неоднородностью химического состава и магнитной неоднородностью по толщине. При этом слои ПП и ПВ схожи по характеристикам. Само наличие слоистости можно объяснить процессами диффузии в граничном слое подложка -- раствор-расплав, кинетикой роста пленки в начальный период и "деградацией" раствора-расплава в процессе роста ЭПФГ.

Неоднородность магнитных свойств по толщине ЭПФГ играет, по всей вероят-

ности, решающую роль в процессах намагничивания определяет характер аномального поведения магнитной восприимчивости.

### Список литературы

1. Вишневский В.Г., Дубинко С.В., Левый С.В. и др., Магнитооптические преобразователи в устройствах анализа сигналов // Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления (Датчик-98): Сб. матер. X Юбилейной науч.-техн. конф. Гурзуф, май 1998 г. - М.,: МГИЭМ, 1998. - Т.1. - С.289-291.
2. Прокопов А.Р., Дубинко С.В., Хребтов А.О., Еремина М.И. Особенности магнитоиндуцированного спин-пересориентационного перехода в феррит-гранатовых пленках с анизотропией "угловая фаза" // ФТТ. - 1997. - Т.39, N 8. - С.1415-1420.
3. Прокопов А.Р., Недвига А.С. Синтез Bi-содержащих феррит-гранатовых пленок с анизотропией типа "угловая фаза" и "лёгкая плоскость" // Учёные записки Симферопольского государственного университета. - Симферополь, 1998. - N 7 (46). - С.199-201.
4. Бурый Ю.А., Пронина Н.В., Шапошников А.Н. Особенности процесса перемангничивания пленок  $(YbPrGd)_{3-x}Bi_x(FeAl)_5O_{12}$  // ФТТ. - 1988. - Т.30, вып.7. - С.1984-1988.
5. Барьяхтар Ф.Г., Хребтов А.О., Савуцкий А.И. Метод изучения доменной структуры в эпитаксиальных феррит-гранатовых пленках: Препринт / ДонФТИ АН УССР; ДонФТИ - 86 - 1(109). - Донецк, 1986. - 62 с.
6. А.с. 1693519 СССР, МКИ G01N27/48. Способ определения содержания компонентов феррит-гранатовых слоев / Сурова Н.А., Каменев А.И., Грошенко Н.А. -- Оpubл. 23.11.91, Бюл. № 43.

### Анотація

*Прокопов, А. Р., Недвига, О. С., Сурова, Н. А. Фізико-хімічні властивості ферит-гранатових плівок із вмістом Bi // Uchenye zapiski TNU, 2000,*

*Наведено результати експериментальних досліджень пошарової зміни фізико-хімічних властивостей ферит-гранатових плівок. Показано зв'язок неоднорідності хімічного складу з магнітною неоднорідністю по товщині плівки.*

Ключові слова: ЕПФГ, неоднорідність, полярографія, магнітна сприйнятливість

### Summary

*Prokopov, A.R., Nedviga, A.S. and Surova, N.A. Physical-chemical properties of Bi-substituted garnet ferrite films //*

*Results of experimental investigations in sublayer modifying of physical-chemical properties of garnet-ferrite films are given. Connection between chemical composition nonuniformity and magnetic nonuniformity in film thickness is shown.*

Keywords: nonuniformity, polarography, magnetic susceptibility

УДК 531.49+514.8

**ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ ЗАМКНУТОЙ НУЛЬ-СТРУНЫ В ОДНОРОДНОМ ПОЛЕ ЭЙНШТЕЙНА-МАКСВЕЛЛА С ОДНОРОДНЫМ НЕИЗОТРОПНЫМ ТЕНЗОРОМ МАКСВЕЛЛА**

**Лемяков А.П.<sup>1</sup>**

*В работе изучена динамика замкнутой нуль-струны в области сталкивающихся плоских волн. Показано, что движение замкнутой нуль-струны в этой области будет ограниченным. Полученные в работе точные решения могут служить основой как для построения квантовой теории протяженных объектов, так и в космологии.*

Сейчас уже с уверенностью можно утверждать о появлении нового направления в космологии – космологии протяженных объектов [1]. Уже первые шаги, предпринятые в этом направлении показали, что идеальная жидкость нуль-р-бран [2] может рассматриваться в качестве доминантного источника гравитации для Вселенных Фридмана с  $k=0$ . В связи с этим актуальными являются вопросы о решении уравнений движения струны (нуль-струны) в различных искривленных пространствах и самосогласованном рассмотрении струн (нуль-струн) в качестве доминантных источников гравитации в рассматриваемых пространствах. Изложение указанных вопросов осложняется нелинейным характером уравнений движения струны (нуль-струны), которые проинтегрированы для небольшого числа специальных метрик [3-5].

Предлагаемая вниманию работа посвящена нахождению точных решений уравнений движения нуль-струн в метрике Бертоtti-Робинсона, которая описывает зону взаимодействия сталкивающихся плоских волн в теории Эйнштейна-Максвелла. Хорошо известно, что единственным однородным полем Эйнштейна-Максвелла с однородным неизотропным тензором Максвелла является решение вида

$$dS^2 = k^2(d\theta^2 + \sin^2(\theta)d\varphi^2 + dx^2 - sh^2(x)dt^2) \quad (1)$$

где  $k$  – произвольная постоянная. Впервые это решение было получено в работах [6,7].

Динамика нуль-струны в псевдо-римановых пространствах описывается системой уравнений [2]

$$x_{,\tau\tau}^M + \Gamma_{PQ}^M x_{,\tau}^P x_{,\tau}^Q = 0 \quad (2)$$

дополненной связями

$$g_{\mu\nu} x_{,\tau}^\mu x_{,\tau}^\nu = 0; g_{\mu\nu} x_{,\tau}^\mu x_{,\sigma}^\nu = 0 \quad (3)$$

<sup>1</sup>Кафедра теоретической физики

где  $\Gamma_{PQ}^M$  – символы Кристоффеля,  $g_{\mu\nu}$  – метрический тензор для данного пространства-времени, а

$$x_{,\tau} = \frac{\partial x}{\partial \tau}, x_{,\sigma} = \frac{\partial x}{\partial \sigma} \quad (4)$$

$\tau, \sigma$  – координаты на мировой поверхности нуль-струны.

Систему (2), (3) для замкнутых нуль-струн необходимо также дополнить условием периодичности по  $\sigma$

$$x^M(\tau, \sigma) = x^M(\tau, \sigma + 2\pi)$$

Подставляя явный вид метрического тензора  $g_{\mu\nu}$  и символы Кристоффеля в (2), (3) получим следующую систему уравнений, описывающих динамику нуль-струны в зоне взаимодействия сталкивающихся плоских волн

$$\begin{aligned} t_{,\tau\tau} + 2ct h(x) t_{,\tau} x_{,\tau} &= 0, & \theta_{,\tau\tau} - \frac{1}{2} \sin(2\theta) (\varphi_{,\tau})^2 &= 0, \\ x_{,\tau\tau} + \frac{1}{2} sh(2x) (t_{,\tau})^2 &= 0, & \varphi_{,\tau\tau} + 2ctg(\theta) \varphi_{,\tau} \theta_{,\tau} &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$sh^2(x) t_{,\tau}^2 - x_{,\tau}^2 - \theta_{,\tau}^2 - \sin^2(\theta) \varphi_{,\tau}^2 = 0 \quad (6)$$

$$sh^2(x) t_{,\tau} t_{,\sigma} - x_{,\tau} x_{,\sigma} - \theta_{,\tau} \theta_{,\sigma} - \sin^2(\theta) \varphi_{,\tau} \varphi_{,\sigma} = 0 \quad (7)$$

первый интеграл от (5) приводит к системе,

$$\begin{aligned} t_{,\tau} &= \frac{C_0}{sh^2(x)}, \varphi_{,\tau} = \frac{C_3}{\sin^2(\theta)} \\ x_{,\tau}^2 &= \frac{C_0^2}{sh^2(x)} + C_1, \theta_{,\tau}^2 = C_2 - \frac{C_3^2}{\sin^2 \theta}, \end{aligned} \quad (8)$$

где:

$$C_i = C_i(\sigma), i = 0, 1, 2, 3$$

Подставляя (8) в (6) легко убедиться, что связь (6) принимает вид

$$C_1 = -C_2 \quad (9)$$

Используя (9), проинтегрируем (8), и переходя от параметра  $\tau$  к реальному времени  $t$ , находим

$$\begin{aligned}
 x(t, \sigma) &= \operatorname{Arcch} \left\{ \frac{\alpha}{\sqrt{1+W^2}} \right\}, \theta(t, \sigma) = \arccos \left\{ \frac{\beta \cos(\lambda)(1+W \operatorname{tg}(\lambda))}{\sqrt{1+W^2}} \right\}, \\
 \varphi(t, \sigma) &= \varphi_0 + \begin{cases} \operatorname{arctg} \left\{ \gamma \left[ \frac{1 \pm W \operatorname{tg}(\lambda)}{W - (\pm \operatorname{tg}(\lambda))} \right] \right\} \forall C_3 \neq 0 \\ 0, \text{ для } C_3 = 0 \end{cases}
 \end{aligned} \tag{10}$$

где:

$$\alpha = \sqrt{1 + \frac{C_0^2}{C_2}}, \beta = \sqrt{1 - \frac{C_3^2}{C_2}}; \gamma = \frac{C_3}{\sqrt{C_2}},$$

$$\mu = \frac{C_0}{\sqrt{C_2}}, x^i = x^i(t, \sigma), x_0^i = x_0^i(\sigma), i = 0, 1, 2, 3$$

$$x^0 = t, x^1 = x, x^2 = \theta, x^3 = \varphi,$$

$$U_\theta = U_\theta(\sigma) = \arcsin \left( \frac{\cos \theta_0}{\beta} \right), U_x = U_x(\sigma) = \arcsin \left( \frac{ch x_0}{\alpha} \right),$$

$$W = W(t, \sigma) = \mu th(t_0 - t), \lambda = \lambda(\sigma) = U_x + U_\theta$$

При этом, второе уравнение связи записывается следующим образом

$$C_0 t_0' - C_3 \varphi_0' - \sqrt{C_2} \lambda' = 0 \tag{11}$$

Приведем пример набора начальных данных, удовлетворяющих связи (11),

$$t_0 = 0, \varphi_0 = \sin \sigma, \theta_0 = \frac{\pi}{2}, x_0 = \operatorname{Arch}(\sqrt{2}) \tag{12}$$

$$C_0 = C_2 = 1, C_3 = 0$$

Для этих начальных данных система (10) переписывается в виде

$$x = \operatorname{Arcch} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1+th^2(t)}} \right\}, \theta = \arccos \left\{ \frac{th(t)}{\sqrt{1+th^2(t)}} \right\}, \varphi = \sin(\sigma) \tag{13}$$

Можно заметить, что система (13) описывает движение вырожденно замкнутой нуль-струны, причем это движение ограничено.

$$0 \leq x \leq \operatorname{Arcch} \sqrt{2}, \frac{\pi}{4} \leq \theta \leq \frac{3\pi}{4}, 1 \leq \varphi \leq 1$$

Полученные в работе решения могут быть использованы в качестве нулевого приближения для исследования динамики струны в рамках теории возмущений [8].

В заключение хочу поблагодарить Арифова Л.Я. и Рощупкина С.Н. за плодотворные обсуждения и замечания.

### Список литературы

1. Vilenkin A. // Phys. Rep. – 1985. – V. 121. – 264 p.
2. Roshchupkin S.N., Zheltukhin A.A. // Class. Quant. grav. – 1995. – V. 12. – 2519 p.
3. Sanchez N. and Veneziano G. // Nucl. Phys. – 1990. – V. 333. – 253 p.
4. Gasperini M., Sanchez N. and Veneziano G. // Nucl. Phys. – 1991. – B. 364. – 265 p.
5. Gasperini M. and Veneziano G. // Phys. Rev. – 1994. – D. 50. – 2519 p.
6. Bertotti B. Uniform electromagnetic field in the theory of general relativity // Phys. Rev. – 1959 – V. 116. – 1331 p.
7. Robinson I. A solution of the Einstein-Maxwell equations // Bull. Acad. Polon. Sci, Ser. math. Astr. Phys. – 1959. – V. 7. – 351 p.
8. Желтухин А.А., Рошупкин С.Н. // ТМФ. – 1997. – Т. III – № 3. – 402 с.

### Анотація

*Леяков О.П. Точне рішення рівнянь руху замкнутої нуль-струни у однорідному полі Ейнштейна-Маквелла з однорідним неізотропним тензором Максвелла // Вчені записки ТНУ, 2000, 99, № 1, 3-4.*

*У роботі вивчена динаміка замкнутої нуль-струни в області плоских хвиль, що зітвораються. Показано, що прямивання замкнутої нуль-струни в цій області буде обмеженим. Одержані в роботі точні рішення можуть бути основою як для побудови квантової теорії протяжних об'єктів, так і в космології.*

### Summary

*Lelyakov, A.P. Exact solutions of the equations for the motion of the closed zero-string in the homogeneous field of Einstein-Maxwell with the homogeneous non-isotropic tensor of Maxwell // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, № 1, 3 - 4.*

*The work is dedicated the study of a dynamic of closed zero-string in the zone of colliding plane waves. It is shown, that a motion of the closed zero-string will be restricted in this zone. The obtained exact solutions in work must serve the basis as for the construction of Quantum theory of extent objects so as for the cosmology.*

УДК 537.635

## ДВУХИМПУЛЬСНЫЕ ЭХО ЯМР В ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

Рябушкин Д.С.<sup>1</sup>, Сергеев Н.А.<sup>2</sup>

*В статье исследованы особенности формирования двухимпульсных откликов ЯМР в гетероядерных твёрдых телах, содержащих два сорта магнитных ядер*

Ключевые слова: двухимпульсные отклики, ЯМР, гетероядерные тела

При воздействии на спиновую систему двух коротких и мощных радиочастотных импульсов удаётся наблюдать интересное физическое явление, получившее название эха. Исследование формы и характера затухания данного сигнала позволяет получать важную информацию о строении твёрдого тела, особенностях внутренних взаимодействий, наличии в нём того или иного типа внутренних молекулярных движений и т.п.

Вследствие многочастичности реальных систем общая задача вычисления двухимпульсного отклика не имеет точного решения, поэтому на практике используются различные приближённые подходы. Выбор того или иного метода анализа определяется особенностями конкретного образца. В частности, наибольшее распространение получили следующие методики.

1. Точное решение задачи для простых модельных систем, например, для двух спинов, связанных диполь-дипольным взаимодействием, или выделенного квадрупольного ядра.

2. Представление сигнала в виде степенного ряда по времени, в котором каждое последующее слагаемое намного меньше предыдущего. Этот способ наиболее полезен при исследовании начального участка отклика, однако даёт резкие расхождения с экспериментом на больших временах.

3. Установление априори закона распределения локальных полей на ядрах с последующим приближённым решением задачи. В простейшем случае выбирается гауссова функция распределения, а молекулярный процесс считается марковским.

4. Использование компьютерных расчётов, позволяющих в численном виде анализировать поведение достаточно сложных систем.

5. Применение аппроксимирующих функций. Этот метод позволяет выражать отклик системы через моменты линии поглощения, т.е. величины, которые могут быть вычислены точно.

В настоящей работе используются первые три метода в приложении к гетероядерным спиновым системам, включающим два сорта ядер - резонирующие и нерезонирующие (соответственно I и S). Считается, что гетероядерные взаимодействия превышают гомоядерные взаимодействия. Указанное допущение позволяет воздействовать на ядерную спиновую систему серией импульсов, частоты заполнения ко-

---

<sup>1</sup> Кафедра экспериментальной физики

<sup>2</sup> Institute of Physics, Szczecin University, Wielkopolska str. 15, 70-451 Szczecin, Poland



торых различны и близки к ларморовским частотам ядер I и S. Наблюдающееся при этом эхо обладает тем преимуществом перед одночастотными сигналами, что нерезонансные импульсы не приводят к появлению проблемы "мёртвого" времени и таким образом появляется возможность регистрации сигнала сразу после окончания действия импульса.

Рассмотрим формирование эха на примере последовательности  $90^\circ_I - \tau - 180^\circ_S$ , где  $90^\circ_I$  и  $180^\circ_S$  - радиочастотные импульсы, действующие во вращающейся системе координат на спины соответствующего сорта,  $\tau$  - временной интервал между импульсами. Принимается, что подаваемые импульсы имеют нулевую длительность и потому действуют как операторы поворота.

Гамильтониан системы представим в виде:

$$H = H_{II} + H_{IS} + H_{SS},$$

где  $H_{II}$ ,  $H_{IS}$ ,  $H_{SS}$  - секулярные части гамильтонианов диполь-дипольных взаимодействий (считается, что внешнее поле является сильным). Индексы указывают, спины какого сорта участвуют во взаимодействии.

Для решения задачи воспользуемся формализмом матрицы плотности - приёмом, хорошо отработанным в теории импульсного магнитного резонанса. В этом случае сигнал отклика можно представить в виде

$$V(t+\tau) = \text{Sp}(\langle \rho(t) \rangle I_X),$$

где  $\langle \rho(t) \rangle$  - матрица плотности системы во вращающейся системе координат, усреднённая по случайному движению.

Для определения  $\langle \rho(t) \rangle$  воспользуемся стохастическим уравнением Лиувилля:

$$\rho(\Omega_i, t)' = i[\rho(\Omega_i, t), H(\Omega_i)] + \sum W_{ij} \rho(\Omega_j, t)$$

Здесь  $\Omega_i$  является обозначением набора решёточных переменных, определяющих равновесную конфигурацию с номером  $i$ ,  $\rho(\Omega_i, t)$  задаёт матрицу плотности в решёточной конфигурации  $\Omega_i$ ,  $H(\Omega_i)$  - соответствующий гамильтониан,  $W_{ij}$  - вероятность перескока системы в единицу времени из  $\Omega_i$  в  $\Omega_j$ . В левой части уравнения стоит частная производная по времени, суммирование производится по всем возможным конфигурациям. В качестве начального условия используется

$$\rho(\Omega_i, 0) = P_i I_X,$$

где  $P_i$  - вероятность нахождения системы в конфигурации  $\Omega_i$ .

Представляя матрицу плотности в виде бесконечного степенного ряда по времени и решая стохастическое уравнение Лиувилля, находим:

$$V(t+\tau) = 1 - M_{2IS} \cdot (t-\tau)^2/2! - M_{2II} \cdot (t+\tau)^2/2! + M_{4IS} \cdot (t-\tau)^4/4! + M_{4II} \cdot (t+\tau)^4/4! + \dots,$$

где  $M_{2IS}$ ,  $M_{2II}$ ,  $M_{4IS}$ ,  $M_{4II}$  - гетероядерный и гомоядерный вклады во второй и четвёртый моменты линии поглощения спинов I,  $t$  - текущее время, отсчитываемое от момента окончания второго импульса.

Из полученной формулы следует, что гомоядерные взаимодействия приводят к подавлению эха и потому необходимым условием возникновения сигнала является неравенство  $M_{2IS} \gg M_{2II}$ . В том случае, когда ядра I являются редкими, из найденного выражения следует хорошо известный результат для жёсткой кристалличе-

ской решётки [1]. Кроме того, возникают дополнительные слагаемые, описывающие влияние подвижности спинов на форму эха.

Предположим, что в результате внутренних движений спины I посещают  $N_I$ , а спины S –  $N_S$  положений равновесия, причём соответствующие времена корреляции равны  $\tau_I$  и  $\tau_S$ . Допустим также, что вероятность перескока системы из одного равновесного положения в другое не зависит от начального и конечного состояний. Тогда находим для отклика:

$$V(t+\tau) - V_R(t+\tau) = \Delta M_2 \cdot (t^3 - 3t^2 \cdot \tau - 3t \cdot \tau^2 + \tau^3) / (3! \cdot \tau_C) - \\ - \Delta M_2 \cdot (t^4 - 4t^3 \tau - 6t^2 \tau^2 - 4t \tau^3 + \tau^4) / (4! \cdot \tau_C^2),$$

где  $V_R(t+\tau)$  – сигнал, наблюдаемый в жёсткой кристаллической решётке,  $\Delta M_2$  – разность вторых моментов линий поглощения жёсткой и подвижной систем, величина  $\tau_C$  определяется соотношением

$$\tau_C^{-1} = \tau_I^{-1} + \tau_S^{-1}$$

Для проверки полученных результатов был произведён точный расчёт формы эха для частицы I, прыгающей в двухминимумном потенциале, причём её ближайшими соседями являются частицы сорта S. Подобная ситуация реализуется, например, во фторапатите [2].

Методом случайных траекторий получен следующий результат:

$$V(t+\tau) = \exp[-W \cdot (t+\tau)] \cdot [a_-^2 \cdot \text{cosh}^{1/2}(t-\tau) - W^2 \cdot \text{cosh}^{1/2}(t+\tau) + W \cdot k^{1/2} \cdot \sin \\ k^{1/2}(t+\tau)] / (2k) + \text{cosa}_+(t-\tau)/2, k > 0, \\ V(t+\tau) = \exp[-W(t+\tau)] \cdot [a_-^2 \cdot \text{ch}k^{1/2}(t-\tau) - W^2 \cdot \text{ch}k^{1/2}(t+\tau) - W \cdot k^{1/2} \cdot \text{sh} k^{1/2}(t+\tau)] / \\ / (2k) + \text{cosa}_+(t-\tau)/2, k < 0,$$

где введены следующие обозначения:

$$a_- = (A + B)/2, a_+ = (A - B)/2, \\ A = \gamma_I \gamma_S \cdot h \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \nu) / r^3, \\ B = \gamma_I \gamma_S \cdot h \cdot (1 - 3 \cdot \cos^2 \nu) / R^3,$$

$W$  – вероятность перескока системы из одного равновесного положения в другое,  $\nu$  – угол между внешним постоянным магнитным полем и цепочкой S–I–S,  $r$  и  $R$  – соответственно расстояния до ближнего и дальнего соседей частицы I.

Отметим, что указанное точное решение совпадает с выражением, описывающим кинетику спада сигнала первичного электронного спинового эха для модели спектральной диффузии по двум частотам [3]. Факт совпадения результатов, описывающих столь разные эксперименты, объясняется тем, что с математической точки зрения решаемые задачи полностью эквивалентны друг другу.

Разложение полученного выражения в ряд даёт:

$$V(t+\tau) = 1 - [(a_-^2 + a_+^2) / (2 \cdot 2!)] \cdot (t-\tau)^2 + [(a_-^4 + a_+^4) / (2 \cdot 4!)] \cdot (t-\tau)^4 + \dots + \\ + W \cdot a_-^2 \cdot (t^3 - 3t^2 \cdot \tau - 3t \cdot \tau^2 + \tau^3) / 3 - \\ - W^2 \cdot a_-^2 \cdot (t^4 - 4t^3 \tau - 6t^2 \tau^2 - 4t \tau^3 + \tau^4) / 6,$$

что полностью согласуется с откликом для многочастичной системы.

Если считать, что распределение случайных полей на ядрах близко к распределению Гаусса, а подвижность имеет марковский характер, то удобно воспользоваться методом случайного локального поля. Указанный метод позволяет получить приближённое решение задачи для многочастичной системы в аналитическом виде, что намного облегчает сравнение результатов теории с опытными данными. Кроме того, появляется возможность анализа развития системы на больших временах её эволюции.

Используя данный подход, получаем:

$$V(t+\tau) = G_{II}(t) \cdot \exp(-M_{2IS} \cdot (t-\tau)^2/2! - M_{2II} \cdot (t+\tau)^2/2!) \times \\ \times \exp(-\Delta M_{2IS} \cdot \tau_C^2 \cdot [2\exp(-t/\tau_C) - 3 - \exp(-(t+\tau)/\tau_C) + (t+\tau)/\tau_C + 2\exp(-\tau/\tau_C)]),$$

где  $G_{II}(t)$  – известное выражение для спада свободной прецессии [4]. Разложение в ряд по степеням времени находится в полном согласии с сигналом эхо, полученным методом стохастического уравнения Лиувилля.

### Список литературы

1. Terao T., Matsui S. Indirectly induced NMR spin echoes in solids// Phys. Rev. B – 1980. – №9. – р. 3781-3784.
2. Вахрамеев А. М., Сергеев Н. А. Исследование подвижности ионов фтора и гидроксильных групп в апатитах методом ЯМР//Журн. структ. химии – 1978. – №4 – с. 640-647.
3. Салихов К.М., Семёнов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. - Новосибирск: Наука, 1976. – 342 с.
4. Абрагам А. Ядерный магнетизм – Москва: ИЛ, 1963. – 551 с.

### Анотація

*Рябушкін, Д.С., Сергеев, М.А. Двоімпульсні ехо ЯМР в гетероядерних твердих тілах // Вчені записки ТНУ, 2000, 99, No.1, 3-4.*

*У статті досліджені особливості формування двоімпульсних відгуків ЯМР в гетероядерних твердих тілах, містять два сорти магнітних ядер.*

Ключові слова: двоімпульсні відгуки, ЯМР, гетероядерні тіла

### Summary

*Ryabushkin, D.S., Sergeev, N.A. Two-pulse NMR echo in heteronuclear solids // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1, 3-4.*

*In this paper the peculiarities of formation of two-pulse NMR responses in heteronuclear solids containing two types of magnetic nuclei are investigated.*

Keywords: two-pulse responses, NMR, heteronuclear solids

УДК 537.622.5

## КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ БЛОКИ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА МАГНИТОАКУСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В БОРАТЕ ЖЕЛЕЗА

Стругацкий М. Б., Скибинский К. М.<sup>1</sup>

*Теория магнитоакустического дупреломления в борате железа дополнена объяснением природы наблюдаемых мелкопериодных осцилляций как следствия дефектной структуры кристалла.*

Ключевые слова: дупреломление звука, слабый ферромагнетик

В работах [1,2,3] исследовалось линейное магнитное дупреломление звука в легкоплоскостном слабом ферромагнетике  $\text{FeVO}_3$  - акустический эффект Коттона-Мутона. Зависимость амплитуды прошедшей сквозь кристалл звуковой волны от магнитного поля, приложенного в базисной плоскости  $A(H)$ , имеет ряд характерных особенностей, не укладывающихся в теорию Турова для  $\text{MnCO}_3$  [4] и частично изученных нами в [3]. В настоящей работе рассмотрена еще одна особенность, не нашедшая объяснения ранее. Состоит она в существовании мелкопериодной модуляции  $A(H)$ . Такая тонкая структура наблюдалась [1,2] в базисных пластинках  $\text{FeVO}_3$ , выращенных из газовой фазы [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛЬ

На рис.1а приведена экспериментальная кривая  $A(H)$  [1]. Она получена на пластинке бората железа толщиной 1,2 мм при температуре жидкого азота. Поляризации падающей и вышедшей из кристалла акустической волны ортогональны между собой. Мелкопериодная модуляция кривой, напоминающая шум, хорошо выражена. Однако, речь идет здесь именно о тонкой структуре, а не о шуме, поскольку остановка протяжки магнитного поля приводит к ее исчезновению, а повторные записи  $A(H)$  коррелируют между собой.

В качестве возможных механизмов тонкой структуры кривой магнитоакустического эффекта мы, в первую очередь, рассмотрели вклад пьезомагнитных слагаемых, пропорциональных  $\nabla \mu_{ij}$ . Однако, их учет в термодинамическом потенциале не позволил получить мелкопериодные осцилляции. К ним не приводит, также, и акустический эффект Фарадея, предполагающий небольшой, в случае бората железа, выход магнитных векторов из базисной плоскости кристалла.

Как следует из [3] и [4], зависимость  $A(H)$  носит осциллирующий характер. Период осцилляций убывает с увеличением толщины кристалла. В этой связи, тонкую структуру можно попытаться интерпретировать в рамках модели, в которой предполагается, что волна в кристалле проходит путь значительно больший его толщины. Путь, проходимый волной в кристалле, может существенно увеличивать-

---

<sup>1</sup> Кафедра физики твердого тела, E-mail: [strugatsky@tnu.crimea.ua](mailto:strugatsky@tnu.crimea.ua)

ся из-за переотражений от неоднородностей. В соответствии с этим можно говорить, в частности, о существовании в кристалле  $\text{FeVO}_3$  блоков мозаичной и слоистой структуры и т. п. (см. [6]). Во всех этих случаях однородные области кристалла отделены друг от друга границами, где нарушена кристаллическая структура, скапливаются точечные дефекты, например, примеси, образуются трещины и т. д. [6].

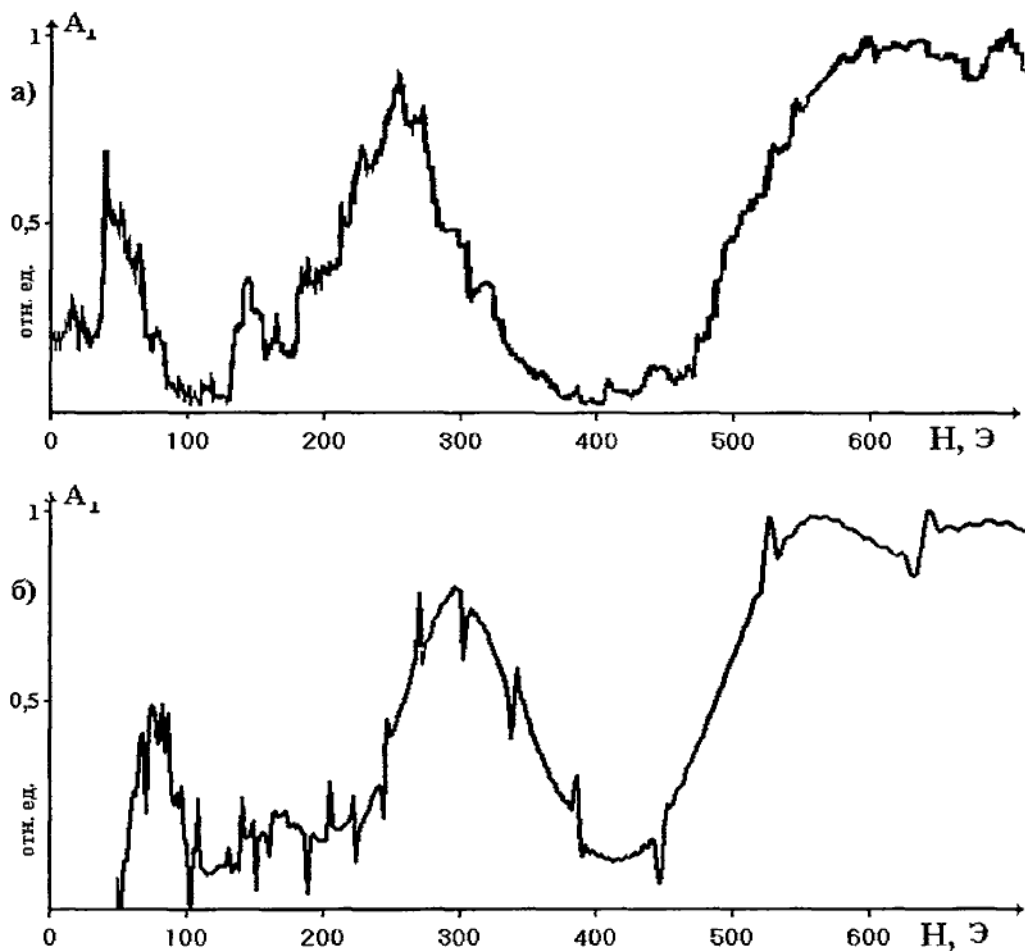


Рис.1

Кривые зависимости амплитуды прошедшего сквозь кристалл акустической волны от магнитного поля  $H$ .

а) эксперимент;

б) теоретическая кривая на основе модели, учитывающей дефектную структуру кристалла.

Распространяющаяся в кристалле акустическая волна должна испытывать сильное отражение от таких границ. Поэтому волна, попавшая внутрь блока, проходит его

толщину многократно, отражаясь от границ и выходя наружу порциями. В этом случае на выходе из кристалла будет наблюдаться суперпозиция акустических волн, испытавших разное число переотражений, сдвинутых по фазе и убывающих по амплитуде, что и приводит к тонкой структуре.

На рис.1б приведена расчетная кривая  $A_1(N)$ , полученная в рамках анизотропной модели [3], дополненной следующими предположениями. Кристалл состоит из блоков параллельных базисной плоскости (рис.2). Блоки разделены границами, обладающими большим коэффициентом отражения. Вызванная экспериментальными граничными условиями неоднородная магнитная анизотропия [3] из-за разрывов структуры, приносимых границами, во внутренних блоках существенно меньше, чем в приповерхностных. Для простоты ограничимся моделью с одним внутренним блоком (рис. 2) и положим анизотропию в нем равной нулю.

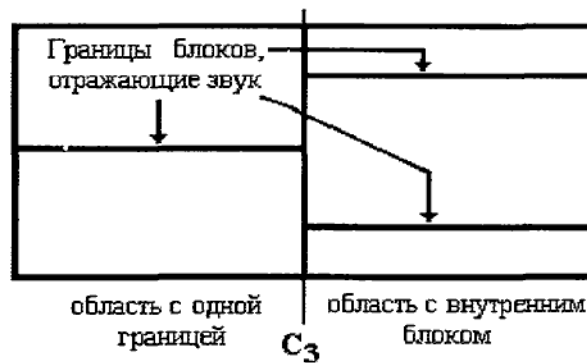


Рис. 2  
Модель дефектной структуры кристалла.

Заметим, еще, что магнитную структуру области с одной границей можно считать такой же как и в безблочном кристалле. Поэтому распространение звука здесь мы будем описывать в соответствии с моделью [3] с учетом уменьшения амплитуды из-за отражения от границы.

### ВЫЧИСЛЕНИЕ АМПЛИТУДЫ

Рассмотрим прохождение волны в области с 2-мя границами. Как и в [3] воспользуемся методом матриц Джонса. Представим кристалл разбитым на  $n$  однородно намагниченных слоев с постоянной внутри каждого слоя анизотропией. При этом в качестве одного из таких слоев возьмем внутренний блок. Толщина его  $d_B$  велика по сравнению с другими слоями. На выходе из кристалла для волны,  $N$  –кратно прошедшей внутренний блок имеем:

$$\begin{pmatrix} u_{rN}^{out} \\ u_{qN}^{out} \end{pmatrix} = T_{11} \cdot T_{11-1} \cdot \dots \cdot T_{1m+1} \cdot T_B \cdot T_{m-1} \cdot \dots \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot \begin{pmatrix} u_r^{in} \\ u_q^{in} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{1N} + iA_{2N} & B_{1N} + iB_{2N} \\ C_{1N} + iC_{2N} & D_{1N} + iD_{2N} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u_r^{in} \\ u_q^{in} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где  $r$  и  $q$  - направления поляризаций магнитной и немагнитной моды,  $T$  - матрицы Джонса для слоев (см. [3]). Для внутреннего блока матрица Джонса имеет следующий вид:

$$T_B = \begin{pmatrix} \cos \chi & -\sin \chi \\ \sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \exp(-ik_{rB}d_B N) & 0 \\ 0 & \exp(-ik_{qB}d_B N) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi \\ -\sin \chi & \cos \chi \end{pmatrix}. \quad (2)$$

$k_r = k_r(H)$  и  $k_q$  - волновые векторы магнитной и немагнитной волны [3],  $\chi$  - угол поворота локальной системы координат при переходе от блока к граничащим с ним слоям, определяемый также как и соответствующие углы между слоями в бездефектном кристалле [3].

Определим компоненту волны  $u_{\perp N}^{out}$  с поляризацией, перпендикулярной поляризации входящей волны  $u^{in} = e^{i\omega t}$

$$\begin{aligned} u_{\perp N}^{out} &= u_{rN}^{out} \cdot \cos(\pi/2 + \psi) + u_{qN}^{out} \cdot \sin(\pi/2 + \psi) = \\ &= [C_{1N} \cdot \cos^2 \psi + (D_{1N} - A_{1N}) \sin \psi \cos \psi - B_{1N} \cdot \sin^2 \psi] \cos \omega t + \\ &+ [C_{2N} \cdot \cos^2 \psi + (D_{2N} - A_{2N}) \sin \psi \cos \psi - B_{2N} \cdot \sin^2 \psi] \sin \omega t = \\ &= R_{1N} \cos \omega t + R_{2N} \sin \omega t. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь, как и в [3]  $\psi$  - угол между векторами поляризации падающей волны и ее необыкновенной компоненты.

Отсюда получаем для результирующей амплитуды:

$$A_{\perp} = \sqrt{R_{1\Sigma}^2 + R_{2\Sigma}^2}, \quad (4)$$

где

$$R_{1\Sigma} = (1 - S_B) \cdot (1 - \rho) \cdot R_1 + S_B \sum_N \tau_N R_{1N},$$

$$R_{2\Sigma} = (1 - S_B) \cdot (1 - \rho) \cdot R_2 + S_B \sum_N \tau_N R_{2N},$$

где  $\rho$  - коэффициент отражения,  $S_B$  - площадь внутреннего блока в долях единицы,  $\tau_N = (1 - \rho)^2 \rho^{N-1}$ ,  $R_1$  и  $R_2$  - выражения для области с одной границей, такие же как в бездефектном кристалле [3].

Оптимизация параметров  $d_B$ ,  $S_B$ , и  $\rho$  приводит к кривой, представленной на рис. 16. Видно, что теория отражает основную закономерность эксперимента: период тонкой структуры растет с увеличением поля. Однако несколько большая регулярность теоретической кривой по сравнению с экспериментальной, свидетельствует, по всей видимости, о более сложной конфигурации дефектов, чем в предлагаемой модели.

### Список литературы

1. V.I.Khizhnyi, A.P.Korolyuk, V.V.Tarakanov, M.B.Strugatsky. Magnetoacoustic oscillation at a geometry of Cotton-Mouton effect in  $\text{FeBO}_3$  single crystal. //Proc. XX Int. Conf. on Low Temp. Physics. Oregon. USA, 1993. V. 2. PG-6.
2. А.П. Королук, В.В. Тараканов, В.Н. Хижный, В.Н. Селезнев, М.Б. Стругацкий. //ФНТ - 1996. - Т.22, вып.8, - С.824 - 827.
3. Ю.Н. Мицай, К.М. Скибинский, М.Б. Стругацкий. В.В. Тараканов. //ФТТ. - 1997. -Т.39, №5, - С. 901-904.
4. Е.А. Туров. //ЖЭТФ - 1987. - Т.92, вып. 5, - С. 1886 - 1892.
5. А. С. 1376634 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 30 В 25/00, 29/16. Способ получения монокристаллов  $\text{FeBO}_3$  / А. Р. Прокопов, В. Н. Селезнев, М. Б. Стругацкий. С. В. Ягупов (СССР).- № 4088070/31-26; Заявлено 02.07.86; Оpubл. 23.02.88. Бюл. № 7.
6. Д.Б. Гогоберидзе. Некоторые объемные дефекты кристаллов. Л., 1952. - 196 с.

### Анотація

*Теорія магнітоакустичного двопронезаломлювання у бораті заліза доповнена поясненням природи спостережених дрібноперіодних осциляцій як наслідок дефектної структури кристалу.*

### Summary

*The theory of magnetoacoustic birefringence for Iron Borate was supplemented by explanation of observed small-period oscillation being a result of defective structure of the crystal.*

Keywords: birefringence of sound, weak ferromagnet.



УДК 546.49 + 547.454.466

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ 3-d-МЕТАЛЛОВ

### С N-пара-КАРБОКСИФЕНИЛ-β-D-ГЛЮКОЗАМИНОМ

Шульгин В.Ф.<sup>1</sup> Пантелеева Е. В.<sup>2</sup>

*Описаны синтез и результаты исследования координационных соединений N-пара-карбоксифенил-β-D-глюкозамина с катионами Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> методами элементного и термического анализа, а также ИК спектроскопии поглощения. Установлен состав и строение полученных комплексов.*

Ключевые слова: N-пара-карбоксифенил-β-D-глюкозамин, координационные соединения.

Исследование координационных соединений с органическими лигандами представляют собой одну из наиболее перспективных областей теоретической и прикладной химии переходных металлов. Особенно интересны координационные соединения, в которых в качестве лигандов выступают углеводы и их производные, относящиеся к группе физиологически активных веществ [1-3].

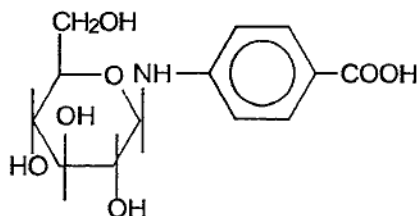
Большой интерес как потенциальные лиганды представляют аминсахара. Многие вещества, в состав которых входят хитозамин и хондрозамин, обладают высокой биологической активностью (гепарин, γ-глобулин крови, некоторые гормоны и др.). Маннозамин обнаружен в качестве компонента нонуламиновых и сиаловых кислот. α-Глюкоза и D-гулоза входят в состав некоторых антибиотиков группы стрептомицина.

Аминсахара способны образовывать донорно-акцепторные связи за счет неподеленной электронной пары атома азота и давать устойчивые комплексы с ионами переходных металлов. Относительно недавно потенциометрическими и полярографическими методами было исследовано комплексообразование в системах M<sup>2+</sup> — HL, M = Cu, HL = HL<sup>1</sup> = D-глюкозамин (1), HL = HL<sup>2</sup> = D-1-метоксиглюкозамин (2), HL = HL<sup>3</sup> = D-галактозамин (3), HL = D-1-метокси-галактозамин (4), HL = HL<sup>4</sup> = D-маннозамин (5), HL = D-1-метоксиманнозамин (6); M = Ni, HL = HL<sup>1</sup> (7), HL<sup>2</sup> (8), HL<sup>3</sup> (9), HL<sup>4</sup> (10); M = Co, HL = HL<sup>1</sup> (11), HL<sup>2</sup> (12), HL<sup>3</sup> (13), HL<sup>4</sup> (14). В системах (1)-(14) найдены комплексы состава [ML]<sup>+</sup>, [ML<sub>2</sub>]. На основании данных спектральных исследований (ЭСР, КД, ЭПР) сделан вывод, что координирование изученных аминсахаров ионом M<sup>2+</sup> осуществляется через атом азота аминогруппы и атом кислорода депротонированной гидроксильной группы [4]. Данные об исследовании процессов комплексообразования металлов с другими аминсахарами и их производными в литературе отсутствуют. Целью настоящей работы является исследова-

<sup>1</sup> Кафедра общей химии, E-mail: vshul@ccssu.crimea.ua

<sup>2</sup> Кафедра общей химии

ние координационных соединений некоторых биометаллов 3d-ряда с *N*-*para*-карбоксифенил-β-D-глюкозамином.



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*N*-*para*-карбоксифенил-β-D-глюкозамин (НЛ) получен взаимодействием D-глюкозы с *para*-аминобензойной кислотой [5]. Синтез исследуемых координационных соединений осуществлен обменным взаимодействием калиевой соли лиганда с нитратом или сульфатом соответствующего металла. Для этого к суспензии, содержащей 20 ммоль *N*-*para*-карбоксифенил-β-D-глюкозамина в 20 мл спирта, добавили при перемешивании раствор 20 ммоль гидроксида калия в минимальном объеме этанола. Полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке до нейтральной реакции (0,5-1 ч) и добавили к ней раствор 10 ммоль нитрата (сульфата) металла в минимальном объеме спирта (воды). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при комнатной температуре и оставили на сутки. Образовавшийся осадок отфильтровали на стеклянном фильтре при пониженном давлении, промыли сначала 50%-ным, а затем 96%-ным этанолом, высушили на воздухе и в эксикаторе над хлоридом кальция. Полученные кристаллические вещества окрашены в характерные для данных металлов цвета: соль никеля — зеленого цвета, кобальта — розового, марганца — телесного, комплекс цинка бесцветен. Соединения хорошо растворимы в воде и малорастворимы в спирте.

Определение содержания металла проведено комплексонометрическим титрованием [6]. Содержание азота определено обычным микрометодом газометрического определения по Дюма [7]. Содержание воды в кристаллогидратах рассчитано на основании результатов термогравиметрического анализа. Данные элементного и термогравиметрического анализов исследуемых комплексов приведены в таблице 1.

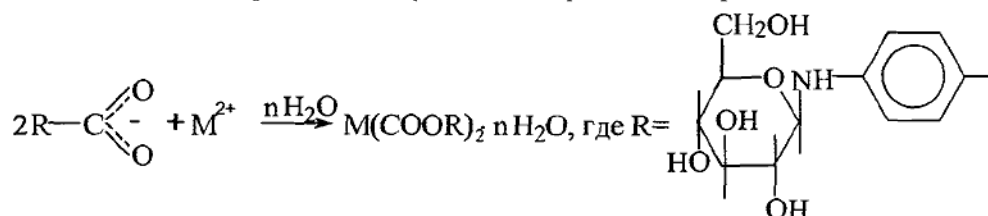
Термогравиметрические исследования в интервале температур 20-1000 °С проведены с использованием Q-дериатора графа системы Паулик-Паулик-Эрдей в статической воздушной атмосфере. Держатель образца — открытый керамический тигель, навеска — 100 мг, скорость нагревания — 10 °С/мин, эталон — прокаленный оксид алюминия. ИК спектры поглощения записаны на приборе "Specord 75IR" в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup>. Использована стандартная методика прессования образца с бромидом калия.

Таблица I  
 Данные элементного и термогравиметрического анализов солей  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  с *N*-*para*-карбоксифенил- $\beta$ -D-глюкозамином

| Соединение<br>(№)                              | Найдено, % |      |      | Вычислено, % |      |      |
|--|------------|------|------|--------------|------|------|
|  | Металл     | Азот | Вода | Металл       | Азот | Вода |
| $\text{MnL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I)   | 7,37       | 3,68 | 5,0  | 8,00         | 3,87 | 5,20 |
| $\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II)  | 9,28       | 4,02 | 10,0 | 8,11         | 3,85 | 9,90 |
| $\text{NiL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III) | 7,94       | 3,04 | 10,0 | 8,07         | 3,85 | 9,90 |
| $\text{ZnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (IV)  | 9,59       | 4,48 | 9,0  | 8,86         | 3,81 | 9,82 |

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенного исследования установлено, что взаимодействие солей марганца(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка с калиевой солью *N*-*para*-карбоксифенил- $\beta$ -D-глюкозамина (HL) в среде водного этанола протекает по типу ионного обмена и приводит к образованию кристаллогидратов состава  $\text{ML}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ :



Взаимодействие *N*-*para*-карбоксифенил- $\beta$ -D-глюкозамина и его калиевой соли с солями меди(II) протекает более сложно и приводит к образованию соединений переменного состава.

С целью изучения структурных функций молекул воды и термической устойчивости, полученные соли исследованы методом термогравиметрического анализа (ДТА и ТГ).

Данные ТГА марганцевой соли (соединение I) показывают, что процесс дегидратации вещества начинается при нагревании выше 70 °С и заканчивается при 160 °С. При этом теряется 5% массы вещества, что соответствует отщеплению двух молекул воды. Процесс сопровождается двумя четко выраженными эндотермическими эффектами с минимумами на кривой ДТА при 120 и 150 °С. Учитывая высокую температуру дегидратации, молекулам воды можно приписать внутрисферную природу. В интервале температур от 160 до 650 °С вещество быстро теряет массу, т. к. происходит разложение и выгорание органического остатка, заканчивающееся при 650 °С.

При нагревании соединения  $\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  на кривой ТГ в области 40-140 °С наблюдается процесс потери массы, соответствующий удалению четырех молекул координированной воды ( $\Delta m = 10\%$ ). Этому процессу отвечает эндотермический эффект на кривой ДТА с минимумом при 90 °С. Нагрев до 170 °С приводит к быстрой потере массы вследствие отщепления молекулы оксида углерода(IV) при де-

карбоксилировании лиганда. Процесс сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 165 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к потере массы вследствие выгорания органического остатка, которое заканчивается при 765 °С.

Исследование термического поведения соединения никеля  $NiL_2 \cdot 4H_2O$  показывает, что при нагревании выше 50 °С начинается процесс дегидратации, заканчивающийся при 200 °С. Потеря массы составляет 10%, что соответствует удалению четырех молекул воды. Высокая температура дегидратации позволяет приписать молекулам воды внутрисферную природу. В интервале температур от 200 до 300 °С вещество медленно теряет массу, а дальнейший нагрев приводит к быстрой потере массы вследствие разложения органического остатка. Процесс интенсивной потери массы заканчивается при 600 °С.

Данные ТГА соединения  $ZnL_2 \cdot 4H_2O$  свидетельствуют о том, что при нагревании до 50 °С начинается процесс дегидратации, заканчивающийся при 170 °С. Потеря массы вещества составляет 9%, что соответствует потере четырех молекул воды. Принимая во внимание высокую температуру дегидратации, можно предположить, что молекулы воды находятся во внутренней координационной сфере. В интервале температур 170-600 °С происходит быстрая потеря массы вещества. Дальнейшее нагревание не сопровождается изменением массы вещества.

С целью определения способа связывания *N*-пара-карбоксифенил-β-D-глюкозамина с катионами переходных металлов были изучены ИК-спектры поглощения синтезированных комплексов и свободного лиганда в кристаллическом состоянии. Отнесение полос поглощения проведено с использованием характеристических частот поглощения функциональных групп органических и координационных соединений [8,9]. В таблице 2 представлены основные полосы поглощения свободного и координированного лиганда.

Таблица 2

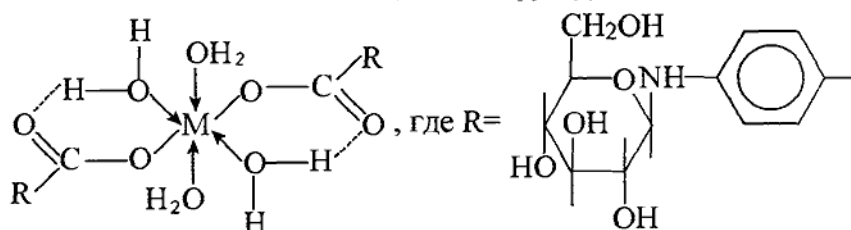
Наиболее информативные полосы в ИК-спектрах *N*-пара-карбоксифенил-β-D-глюкозамина и его солей с катионами 3d-металлов

| HL   | $\nu_{max}, \text{cm}^{-1}$ |                     |                     |                     | Отнесение          |
|------|-----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
|      | $NiL_2 \cdot 4H_2O$         | $CoL_2 \cdot 4H_2O$ | $MnL_2 \cdot 2H_2O$ | $ZnL_2 \cdot 4H_2O$ |                    |
| 3300 | 3300                        | 3400                | 3300                | 3300                | $\nu(OH)$          |
| 1650 | 1590                        | 1600                | 1590                | 1600                | $\nu_{as}(COOH)$   |
| 1380 | 1375                        | 1380                | 1380                | 1375                | $\nu_s(COOH)$      |
| 1310 | 1310                        | 1320                | 1325                | 1310                | $\delta(COH)$      |
| 1280 | 1275                        | 1280                | 1275                | 1285                | $\nu(CN)$          |
| 1175 | 1170                        | 1175                | 1165                | 1170                | $\delta(C_{ap}-H)$ |

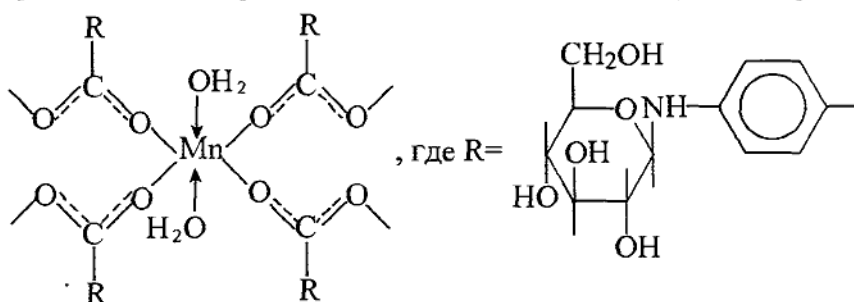
При определении способа координации карбоксилатных лигандов наиболее информативна область ИК-спектра от 1800  $\text{cm}^{-1}$  до 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Полученные координационные соединения *N*-пара-карбоксифенил-β-D-глюкозамина в этом диапазоне

частот дают похожие спектры поглощения. Для всех исследуемых комплексов депротонированные карбоксильные группы имеют характеристическое поглощение в областях  $1590-1600\text{ см}^{-1}$  и  $1375-1380\text{ см}^{-1}$ , соответствующее антисимметричным и симметричным валентным колебаниям. Величина  $\Delta\nu(\text{COO}^-) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , являющаяся функцией симметричности карбоксилатной группы, лежит в интервале  $210-220\text{ см}^{-1}$ , характерном для бидентатных и бидентатно-мостиковых карбоксилат-анионов [10,11]. Однако следует отметить, что аналогичное понижение частоты поглощения может быть вызвано выравниванием длин связей С-О карбоксилатной группы за счет образования водородной связи некоординированного атома кислорода с внутрисферной молекулой воды [12]. Другие характеристические полосы лиганда не претерпевают существенных изменений, что свидетельствует о сохранении углеродного скелета лиганда при комплексообразовании.

На основании полученных данных исследуемым координационным соединениям  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  можно приписать следующие структуры:



Для соединений марганца более характерно образование полимерных карбоксилатов [13], что позволяет предположить для комплекса I следующее строение:



### Список литературы

1. Hämmäläinen M.M., Lönnberg H. Complexing of sugars and sugar alcohols with metal ions: a comparative study by ion-exchange chromatography.// Carbohydr. Res. — 1991. — V.215. — №2. — С.153-161.
2. Tajmir-Riahi H.A. Sucrose interaction with alkaline-earth metal ions. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of sucrose adducts with the Mg(II) and Ca(II) halides.// Inorg. Biochem. — 1987. — V.31. — №4. — С.255-265.
3. Tajmir-Riahi H.A., Heidar-Ali. Interaction of D-glucose with alkaline-earth metal ions. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of Mg(II) and Ca(II)-D-glucose adducts and the effect of metal-ion binding on anomeric configuration of the sugar.// Carbohydr. Res.— 1988. — V.183. — №1. — С.35-46.
4. Stability and structure of copper(II) complexes with aminoshugars. /Kozlovski H., Radomska B., Urbanska J., et al.// 2<sup>nd</sup> Symp. Inorg. Biochem. and Mol. Biophys: Proc. - Wroctaw, 1989. — С. 204-209.

5. Практикум по химии углеводов./ Жданов Ю. А., Дорофеев Г. Н., Корольченко Г. А. и др.: Под ред. Жданова Ю.А. — М.: Высшая школа, 1973. — С.64.
6. Кропотов В. А. Методические указания к лабораторным работам по комплексометрии для студентов второго курса специальности 2018.: Под ред. Ольховик Е.М. - Симферополь: СГУ, 1984. — 15 с.
7. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. Изд. 2-е, доп. М.: Высшая школа, 1990. — 320 с.
8. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. — 269 с.
9. Наканиси К. ИК спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. — 216 с.
10. Карбоксилатные комплексы переходных металлов и комплексы с углекислым газом/ Коломников И.С., Новоторцев В.М., Лысяк Т.В. и др.// Координац. химия. — 1979. — Т.5. — № 12. — С.1759-1762.
11. Реакции бис-карбоксилатов марганца и кобальта с замещенными пиридиновыми лигандами/ Пасынский А.А., Идрисов Т.Ч., Суворова К.М. и др.// Координац. химия. — 1975. — Т.1. — № 6. — С.799-803.
12. Исследование солей цинка с некоторыми хлорарилоксикарбоновыми кислотами/ Конник О.В., Шульгин В.Ф., Нефедов С.Е. и др.// Ж. неорган. химии. — 1991. — Т.36. — № 3. — С.630-634.
13. Термическое разложение комплексов марганца(II) с бензойной кислотой и ее *n*-галогенопроизводными/ Мусаев Ф.Н., Чырагов Ф.М., Ганбаров Д.Г. и др.// Координац. химия. — 1986 — Т.12. — № 4. — С.493-498.

#### Анотація

**Пантелеєва О.В., Шульгін В.Ф. Координаційні сполуки деяких 3d-металів з *N*-пара-карбокси-феніл-β-D-глюкозаміном// Наукові нотатки ТНУ, 2000, 99, № 1,**

*Описано синтез та результати дослідження координаційних сполук *N*-пара-карбоксифеніл-β-D-глюкозаміну з катионами  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  методами елементного та термічного аналізу, а також ІЧ спектроскопії поглинання. Визначено склад та побудову синтезованих комплексів.*

#### Summary

**Panteleeva H.V., Shulgin, V.F. Coordination compounds of some 3d-metals with *N*-para-carboxyphenyl-β-D-glucosamine// Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, № 1**

*Synthesis and investigation of the co-ordination compounds of *N*-para-carboxyphenyl-β-D-glucosamine and  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ions by elemental and thermal analysis methods and IR technique were described. The composition and the structure of complexes has been determined.*

Keywords: *N*-para-carboxyphenyl-β-D-glucosamine, co-ordination compounds

УДК 541.124

## ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ

Костык С.В.<sup>1</sup>, Алексахин И.В.<sup>2</sup>, Хлевная Е.Г.<sup>3</sup>, Першина Е.Д.<sup>4</sup>, Грошенко Н.А.<sup>5</sup>

*В статье описаны стандартный и модифицированный газоволюмометрические методы, применяющиеся для изучения каталитических реакций с газовойделением, охарактеризованы их погрешности, достоинства и недостатки. Для микрокинетических исследований реакций с газовойделением предложен метод всплывающих и увеличивающихся в размере пузырьков, представлен математический аппарат метода.*

Ключевые слова: пероксид водорода, катализ, газовойделение, кинетика

Многие гомогенно-каталитические реакции в природных средах протекают с газовойделением. Примерами таких реакций можно считать распад пероксида водорода [1, с.28] под действием соединений поливалентных металлов и некоторых ферментов, вытеснение пузырьков растворенных газов на границе смешения соленых и пресных, нагретых и холодных потоков, из глубинных слоев воды, оказавшихся под пониженным давлением [2, с.467].

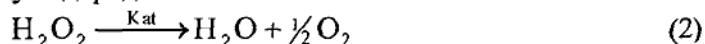
Пероксид водорода  $H_2O_2$  образуется в поверхностных слоях воды за счет фотохимических процессов в равновесных концентрациях  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  моль/л [3], и выделение кислорода в природных водах связано преимущественно с его разложением. Изучение механизмов газовойделения позволяет судить о распределении кислорода в воде и его реакционной способности, то есть, в конечном счете, о потенциале самоочищения природного водоема.

Часто данных о макрокинетике выделения кислорода, получаемых с помощью стандартных газоволюмометрических методов (СГВМ), оказывается недостаточно. Важными сведениями, на основании которых можно проводить моделирование микрокинетике выделения кислорода, следует считать данные о зарождении, росте и движении кислородных пузырьков в водоеме.

Основной задачей при изучении гомогенных реакций типа



или в приложении к пероксиду водорода:



является нахождение константы скорости и порядка реакции, которые входят в кинетическое уравнение [4, с.378]:

<sup>1</sup> Кафедра физической и аналитической химии

<sup>2</sup> Кафедра физической и аналитической химии

<sup>3</sup> Кафедра физической и аналитической химии

<sup>4</sup> Кафедра физической и аналитической химии

<sup>5</sup> Кафедра физической и аналитической химии

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A^{n_1} \quad (3)$$

или

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -k_1 [H_2O_2], \quad (4)$$

где  $k_1$  — константа скорости [ $c^{-1}$ ] макрореакции,  $n_1$  — порядок реакции ( $n_1=1$  по  $H_2O_2$  согласно уравнению (2)),  $C_A$  — концентрация вещества А,  $[H_2O_2]$  — концентрация пероксида водорода,  $t$  — время, Кат — катализатор.

Реальное снижение концентрации  $H_2O_2$  считают пропорциональным накоплению кислорода в волюмометрической системе:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{dV(O_2)}{dt} = \frac{1}{2} k_2 [H_2O_2], \quad (5)$$

где  $V(O_2)$  — объем кислорода,  $k_2$  — константа скорости накопления кислорода в измерительной системе [ $л^2/(моль \cdot с)$ ]. Константы  $k_1$  и  $k_2$  связаны через молярный объем кислорода, зависящий от температуры измерения.

Частный порядок макрореакции по пероксиду водорода во многих источниках признается равным единице [5,6]. Часто это мнение постулируется на основании реакции (2), однако картина иногда осложняется образованием пероксидных комплексов [7], что обычно свойственно концентрированным растворам реагента и катализатора, но для разбавленных водных растворов подавляется гидролитическими процессами. Константа скорости позволяет судить об активности катализатора, взятого в единичной концентрации и потому отсутствующего в кинетическом уравнении. В общем случае, концентрация катализатора должна входить в кинетическое уравнение, а порядки реакции (начальной стадии) по реагентам могут принимать дробные значения.

## МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ В ГАЗОВОЛУМОМЕТРИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

Стандартный газоволюмометрический метод (СГВМ) заключается в измерении объема выделившегося газа с течением времени. Принципиальная схема метода не претерпела изменений за последнее столетие (рис.1).

Газ, выделяющийся из реакционной смеси 1, поступает в измерительный цилиндр 3, откуда вытесняет жидкость в уравнительный баллон 4, уровень жидкости в котором во время измерения должен соответствовать таковому в цилиндре 3. Большинство конструкций позволяет измерять средние (25-200 мл) объемы газа при объеме реакционной смеси 2-25 мл. Для снижения растворимости газа в объеме вытесняемой жидкости используют воду, насыщенную хлоридом натрия, что, к примеру, на три порядка снижает растворимость кислорода в объеме вытесняемой жидкости по сравнению с дистиллированной водой. Избежать растворения газа в самой реакционной смеси 1 можно лишь частично, уменьшая ее объем, однако для большинства реакций при построении дифференциальной волюмометрической кри-

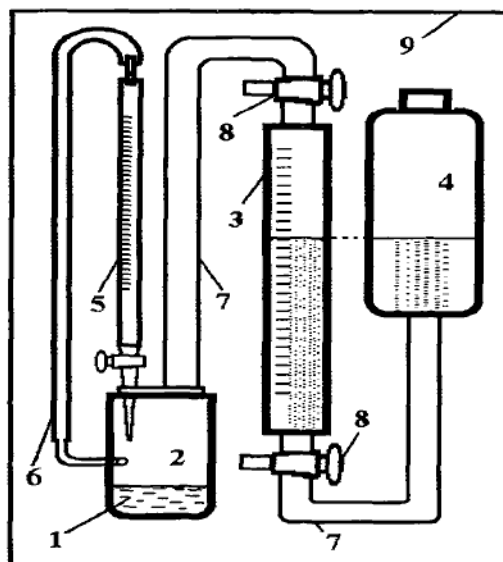


вой ошибка компенсируется наступающим равновесием между растворяющимся и выделяющимся газом.

Основными причинами погрешностей метода являются упругость газа при неточной установке уравнительного баллона 4 и сильная зависимость давления и объема газа от температуры. При высоких скоростях газовыделения (более 0,5 мл/с) возникает ошибка, проистекающая из конструктивных особенностей установки и связанная с гидравлическими сопротивлениями при перетекании вытесняемой жидкости в системе сообщающихся сосудов.

Рис.1. Стандартная установка газоволюмометрии:

- 1 - реакционная смесь,
- 2 - реакционный сосуд,
- 3 - измерительный цилиндр,
- 4 - уравнительный баллон (перемещается в вертикальном направлении),
- 5 - бюретка с реагентом (катализатором),
- 6 - компенсатор объема реагента (катализатора),
- 7 - шланги с постоянным диаметром,
- 8 - трехходовые краны,
- 9 - термостатируемое пространство



Совершенствование метода проходит в направлении обеспечения более равномерного термостатирования, более плавного перемещения уравнительного баллона, снижения поглощения газа вытесняемой жидкостью и уточнения снимаемых показаний. При этом СГВМ в приложении к растворам  $H_2O_2$  применим обычно для концентраций  $H_2O_2$   $10^{-3}$ - $10^{-1}$  моль/л при объеме реакционной смеси 50-500 мл. Уменьшение нижнего предела по концентрации  $H_2O_2$  возможно за счет повышения объема раствора в ячейке лишь до некоторой степени (табл.1) из-за накопления систематических и случайных ошибок вследствие некоторой негерметичности измерительной системы, растворимости кислорода не только в вытесняемой жидкости, но и в реакционной смеси. Эти факторы с трудом поддаются учету и требуют особых условий термостатирования и управления процессом.

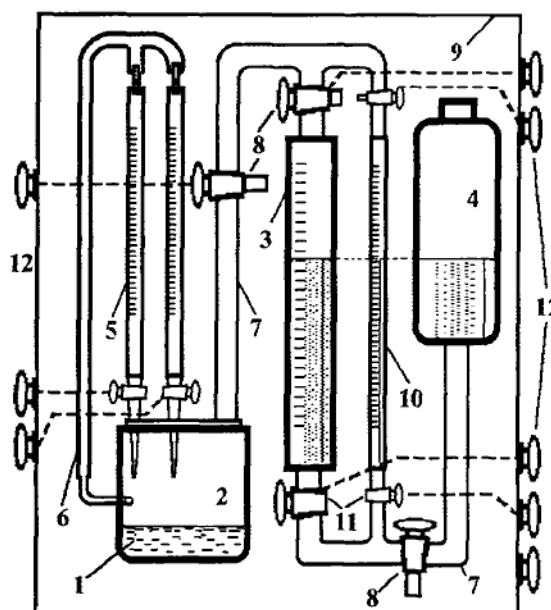
На основании анализа указанных факторов нами предложена схема усовершенствованного СГВМ [8] (рис.2). Для снижения гидравлических сопротивлений в ней применены малодеформируемые силиконовые шланги диаметра, сравнимого с диаметром цилиндра 3.

Таблица 1  
Влияние различных факторов на величину относительной погрешности (%) СГВМ.  
Объем измерительной системы 500 мл. Катализатор  $Fe^{3+}$ , 0,1 моль/л.  $T=298$  К

| Объем реакционной смеси, мл                          | 2      | 6     | 20     | 100    | 300    |
|--|--------|-------|--------|--------|--------|
|  | 1 %    | 1,2 % | 1,5 %  | 2,5 %  | 3,8 %  |
| Нестабильность термостатирования, $\Delta T$ , К     | 0,005  | 0,05  | 0,5    | 2,0    | 5,0    |
| Концентрация $H_2O_2$ , моль/л                       | 0,001  | 0,05  | 0,5    | 2,0    | 8,0    |
|  | 4,2 %  | 4,0 % | 0,3 %  | 0,5 %  | 2,0 %  |
| Ионная сила I, моль/л<br>(индифферентный электролит) | 0,0001 | 0,001 | 0,01   | 0,1    | 1,0    |
|  | 0,6 %  | 0,2 % | 0,01 % | 0,01 % | 0,01 % |

Рис.2. Модифицированная газоволюмометрическая установка:

- 1 - реакционная смесь,
- 2 - реакционный сосуд,
- 3 - измерительный цилиндр,
- 4 - уравнительный баллон (перемещается в вертикальном направлении),
- 5 - бюретки с реагентами (катализаторами),
- 6 - компенсатор объема реагента (катализатора),
- 7 - шланги с постоянным диаметром,
- 8 - трехходовые краны,
- 9 - термостатируемое пространство,
- 10 - измерительный капилляр,
- 11 - двухходовые краны,
- 12 - внешние регуляторы



В данной схеме предусмотрена возможность независимого добавления в реакционный объем нескольких реагентов (бюретки 5), а также измерения как обычных, так и очень малых объемов выделяющихся и поглощающихся газов (измерительный капилляр 10 малого диаметра - до 1 мл). Управляя системой с помощью кранов 8 и 11, соединенных с вынесенными за пределы термостатируемого пространства 9 ручками 12, и измерительных цилиндров 3 и 10 разного объема, можно уточнять ход волюмометрической кривой как в области больших скоростей выделения газа, так и в области малых. Измерительный капилляр 10 необходим для анализа периода индукции (начальной стадии каталитической реакции) и выделения остаточных газов вблизи области окончания реакции, а также при работе с очень разбавленными растворами реагента и катализатора. Данное устройство с капилляром применялось

нами для измерения адсорбированного кислорода на гидрозолях  $MnO_2$ , который выделялся в газообразном состоянии при электролитной коагуляции зольей [9].

## МИКРОКИНЕТИКА ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Изучение газовой выделения при разложении растворов пероксида водорода низких концентраций с низкими концентрациями катализатора не позволяет использовать СГВМ и ограничивает использование модифицированного варианта СГВМ. Кроме того, интегральный характер кривой газовой выделения снижает информативность метода для исследования флуктуаций плотности при пузырьковом зародышеобразовании и росте пузырьков во время всплытия. Реальные процессы с газовой выделением осложняются прохождением нескольких последовательно-параллельных стадий с различной степенью обратимости [10, с.112] (рис.3):

- 1) образование продукта в растворенном состоянии;
- 2) переход им границы раздела фаз жидкость-газ (зародышеобразование);
- 3) потребление образовавшегося газа в ходе сопутствующих реакций;
- 4) рост и подъем пузырьков к поверхности;
- 5) второй переход границы раздела жидкость-газ и раскрытие пузырьков.

Поскольку оба перехода разделены во времени, совершаются на разных уровнях приближения к равновесию, при разных градиентах давлений и концентраций, их нельзя считать совершенно аналогичными и следует рассматривать независимо. Кроме того, можно выделить ряд осложняющих факторов:

- а) увеличение размера пузырька при движении вверх (гидростатический и кинетический факторы);
- б) разница концентраций катализатора и других компонентов раствора на поверхности пузырька и в объеме раствора за счет адсорбции (возрастает в течение времени жизни пузырька);
- в) влияние адсорбции (б) на скорость первого фазового перехода (стадия 2);
- г) взаимовлияние растущих и всплывающих пузырьков.

Перечисленное заставляет признать данные реакции не гомогенными: газовый пузырек с адсорбированным слоем катализатора представляет собой квазичастицу катализатора сферической формы, на которой должен реализовываться внешне-диффузионный режим вследствие отсутствия пористой структуры, что подтверждается увеличением скорости суммарной реакции при перемешивании [10, с.293].

Рассмотрим модель роста пузырька за счет химической реакции. При этом учитывается лишь связь 1-й и 4-й стадий из пяти перечисленных, 3-й стадией пренебрегаем, а 2-ю считаем стационарной, линейно зависящей от 1-й. Такие приближения оказываются приемлемыми для реакции разложения 0,01 М растворов  $H_2O_2$  в при-

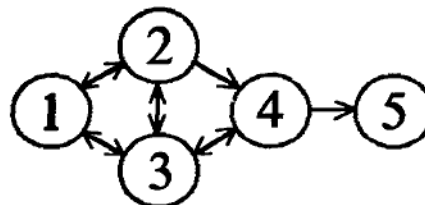


Рис.3. Стадии гомогенной реакции с газовой выделением.

сугствии 0,001 М ионов  $Fe^{3+}$ : реакция протекает равномерно длительное время, 2-я стадия становится стационарной при насыщении раствора кислородом, 3-я стадия отсутствует, образование зародышей происходит по всему объему реакционной кюветы, а также реализуется режим незаслоненного (свободного) всплытия мелких пузырьков. Установлено, что всплытие пузырей диаметром  $D$  до 1 мм ламинарно, то есть при скорости всплытия  $\omega_{вс}$  до 0,009 м/с, плотности жидкости  $\rho_{ж}=1000 \text{ кг/м}^3$ , плотности газа  $\rho_{г}=1,28 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$ , динамическом коэффициенте вязкости жидкости  $\mu_{ж}=0,001 \text{ Па}\cdot\text{с}$  — критерий Рейнольдса оказывается меньше 9 (критическое значение для всплывающего пузыря) [2, с.113]:

$$Re = \omega_{вс} \cdot D(\rho_{ж} - \rho_{г}) / \mu_{ж} \quad (6)$$

При проведении экспериментов в высоких (до 20 см) кюветах реально наблюдаются скорости всплытия пузырьков существенно ниже 0,009 м/с при средних диаметрах 0,5-1 мм, что вполне соответствует ламинарному режиму, поэтому для вычисления скорости всплытия воспользуемся законом Стокса — средняя скорость движения частиц в вязкой среде пропорциональна движущей силе (сила Архимеда  $F_{дв} = V(\rho_{ж} - \rho_{г})g$ , где  $V$  — объем частицы) и обратно пропорциональна коэффициенту сопротивления среды  $B$  ( $B = 3\pi\mu D$ ) [11, с.38]:

$$\omega_{вс} = V(\rho_{ж} - \rho_{г})g / B, \quad (7)$$

При этом сила, действующая на пузырек, равна

$$F = F_{дв} - F_{сопр} = V(\rho_{ж} - \rho_{г})g - B\omega_{вс}. \quad (8)$$

Уравнение (7) реализуется при установившейся постоянной скорости движения пузырька, когда  $F=0$ , что наступает при равенстве движущей силы и силы трения в среде. Подставляя  $B$  в уравнение (7) и выражая объем пузырька через его диаметр, получаем:

$$\omega_{вс} = \frac{g(\rho_{ж} - \rho_{г})D^2}{18 \cdot \mu}, \quad (9)$$

а скорость всплытия отдельного пузырька можно связать с высотой кюветы:

$$\omega_{вс} = dx/dt. \quad (10)$$

В эксперименте наблюдается рост размера пузырька при всплытии. В связи с тем, что зародышеобразование энергетически менее выгодно, чем рост пузырька [12], увеличение размера объясняется непрерывным переходом газа из раствора во всплывающий пузырек, что в стационарных условиях линейно связано с протеканием химической реакции, скорость которой выражается уравнением (3) или, в общем виде, уравнением временной зависимости объема газа от концентрации реагента  $n$ -ного порядка:

$$\frac{dV(A)}{dt} = -kC_A^n, \quad (11)$$

где  $V(A)$  — объем всплывающего и увеличивающегося пузырька.

Выразим  $dV(A)$  через размер пузырька  $D$ :

$$dV(A) = \pi dD^3/6 = \pi D^2 dD/2, \quad (12)$$

получим выражение для скорости роста диаметра пузырька из уравнения (11) (начальные и граничные условия  $D=0 \rightarrow D$  и  $t=0 \rightarrow t$ ):

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{2kC_A^n}{\pi D^2} \quad (13)$$

и выражение для изменения координаты пузырька по времени от начала движения (начальные и граничные условия  $x=0 \rightarrow x$  и  $t=0 \rightarrow t$ ) из (9) и (10):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{g(\rho_{ж} - \rho_r)D^2}{18 \cdot \mu} \quad (14)$$

Полученные дифференциальные уравнения (13) и (14) можно решать совместно, получая функции  $D(t)$  и  $x(t)$ . При рассмотрении обратной задачи по экспериментальным данным решениями оказываются константа скорости и порядок реакции, что является целью микрокинетических исследований. Для экспериментального рассмотрения увеличения размера пузырька в процессе всплытия (на разной высоте кюветы) удобно разделить уравнение (13) на уравнение (14), удаляя  $dt$  и применяя уравнение (12):

$$\frac{dV(A)}{dt} \cdot \frac{dt}{dx} = \frac{dV(A)}{dx} = \frac{\pi D^2}{2} \frac{dD}{dx} = -kC_A^n \frac{18\mu}{g(\rho_{ж} - \rho_r)D^2} \quad (15)$$

Поскольку  $\rho_{ж} \gg \rho_r$ , плотностью газа можно пренебречь. Тогда, после преобразований, градиент размеров пузырьков по высоте кюветы  $dD/dx$  при стационарном режиме всплытия (рассматриваются только пузырьки, образующиеся в области  $x=0$ ) становится равным:

$$\frac{dD}{dx} = -kC_A^n \frac{36\mu}{\pi g \rho_{ж} D^4} \quad (16)$$

Таким образом, при использовании размерного распределения (16) и экспериментальном (например, фотометрическом) изучении ламинарно всплывающих пузырьков по высоте сосуда появляется возможность оценить константу скорости и порядок реакции газообразования. Существенное преимущество указанного метода по сравнению с СГВМ состоит в том, что нет необходимости термостатировать измерительную систему, поскольку сама реакционная среда поддерживает температуру в движущихся пузырьках.

#### Список литературы

1. Каталитические реакции и охрана окружающей среды / Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. / Отв. ред. Д.Г.Батьер. — Кишинев: Штиинца, 1983. — 272 с.
2. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М., Химия, 1973. — 752 с.
3. Сычев А.Я., Дука Г.Г. Механизм каталитического окисления винной кислоты в присутствии ионов железа // Ж.физ.химии. — 1986. — Т.60, № 1. — С.78-82.
4. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. — М., Химия, 1985. 592 с.
5. Казарновский И.А. О механизме самопроизвольного распада перекиси водорода в водных растворах // Докл. АН СССР. — 1975. — Т.221, № 2. — С.353-356.

6. Csanyi L.J., Nagy L., Galbacs Z.M., Horvath I. Alkali-Induced Generation of Superoxide and Hydroxyl Radicals from Aqueous Hydrogen Peroxide Solutions // Z.Phys.Chem. (BDR). — 1983. — Bd.138. — S.107-116.

7. Луненок-Бурмакина В.А. Зависимость механизма реакции с участием неорганических перекисей от строения реагирующих веществ // В. сб. "Неорганические перекисные соединения". — М., Наука, 1975. — С.27-38.

8. Першина Е.Д., Костык С.В., Грошенко Н.А. Разложение пероксида водорода в водных золях  $MnO_2$  в присутствии поливинилового спирта // Ученые записки Симферопольского госуд. ун-та. — 1998. — № 7(46). — С.170-174.

9. Костык С.В. Адсорбция и окисление поливинилового спирта в водных золях диоксида марганца: Автореф. ...канд. хим. наук. — М.: Изд-во РХТУ им. Д.И.Менделеева, 1998. — 16 с.

10. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. — М., Химия, 1979. — 352 с.

11. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. — СПб, Химия, 1995. — 400 с.

12. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. — М., Химия, 1982. — 400 с.

#### Анотація

*Костык С.В., Алексахкін І.В., Хлєвна Є.Г., Першина К.Д., Грошенко М.О. Гомогенно-каталітичні реакції з газовиділенням // Учені записки ТНУ, 2000, 99, No.1, 3 — 4.*

*В роботі описані стандартний та модифікований газоволюмометричні методи, які застосовуються для вивчення каталітичних реакцій з газовиділенням, охарактеризовані їх помилки, достойнства та недоліки. Для мікрокінетичних досліджень реакцій з газовиділенням запропоновано метод бульбашок, що впливають та зростають у розмірі, наведено математичний апарат методу.*

Ключові слова: пероксид водню, катализ, газовиділення, кінетика

#### Summary

*Kostyk, S.V., Aleksashkin, I.V., Khlevnaja, Eu.G., Pershina, K.D. and Groshenko, N.A. Homogenous catalytic reactions with gas rejection // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1, 3-4.*

*In this paper the standard and modified volumetric methods are described. These methods are used to study catalytic reactions with gas rejection and their errors, advantages and disadvantages are considered. The method of floating up bubbles that grow is offered for microkinetic investigations and the mathematic apparatus is presented.*

Keywords: hydrogen peroxide, catalyse, gas rejection, kinetics

УДК 543.257:681.142.2

## АППРОКСИМАЦИЯ КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ЛОГАРИФМИЧЕСКИМИ ЗАВИСИМОСТЯМИ. ОБРАБОТКА ТИТРОВАНИЯ ДВУХОСНОВНОЙ КИСЛОТЫ КАК СМЕСИ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ.

Кропотов В.А.<sup>1</sup>

*Описана логарифмическая аппроксимация кривых титрования двухосновных кислот как смеси одноосновных кислот. Показана возможность применения данного подхода для прецизионной оценки точек эквивалентности. Относительная погрешность конечных точек титрования зависит от размера скачков, варианта обработки потенциометрических данных и находится в пределах 0,1 - 1%.*

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, точка эквивалентности, логарифмические зависимости

Традиционный подход при прецизионной оценке точек эквивалентности потенциометрического титрования двух- и более основных кислот базируется на написании соответствующих уравнений материального баланса, закона действия масс и последующем их использовании в обработке экспериментальных данных (см., например, [1-6]).

Другой подход менее известен и состоит том, что многоосновную кислоту при обработке ее кривой титрования рассматривают как смесь одноосновных кислот [7]. Другими словами, кривую титрования многоосновной кислоты обрабатывают по схеме вычислений, вытекающей из базовых уравнений для смеси одноосновных кислот.

В настоящее время второй подход находит применение при анализе сложных кислотно-основных систем [8], содержащих полиэлектролиты, однако его аналитические возможности до сих пор остаются не исследованными.

В данной работе представлены результаты такого исследования на примере обработки кривых титрования двухосновных кислот различной силы с помощью логарифмических зависимостей. При этом предполагается, что ионная сила титруемого раствора при добавлении титранта остается практически неизменной.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

При титровании двухосновной кислоты будут справедливы следующие основные соотношения:

$$\frac{(c_{MeHA} + c_{H_2A})V_0}{V_0 + V} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}], \quad (1)$$

<sup>1</sup> Кафедра физической и аналитической химии

$$\frac{c_{MeHA}V_0 + c_t V}{V_0 + V} = [Me^+], \quad (2)$$

$$[Me^+] + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-], \quad (3)$$

где  $c_{H_2A}$  – исходная концентрация кислоты  $H_2A$ ;  $c_{MeHA}$  – исходная концентрация ее кислой соли;  $c_t$  – концентрация титранта (сильного основания);  $V_0$  – начальный объем титруемого раствора;  $V$  – добавленный объем титранта.

Точки эквивалентности можно определить так:

$$c_{H_2A}V_0 = c_t V_{e1}, \quad (4)$$

$$(c_{MeHA} + 2c_{H_2A})V_0 = c_t V_{e2}. \quad (5)$$

Если раствор двухосновной кислоты трактуют как раствор двух одноосновных кислот, то должны выполняться равенства

$$c_{MeHA} + c_{H_2A} = c_{MeA^I} + c_{HA^I} = c_{HA^{II}}, \quad (6)$$

$$c_{MeHA} = c_{MeA^I}, \quad (7)$$

$$[HA^-] + 2[A^{2-}] = [A^{I-}] + [A^{II-}], \quad (8)$$

(где  $c_{HA^I}$  и  $c_{HA^{II}}$  – исходные концентрации гипотетических одноосновных кислот  $HA^I$  и  $HA^{II}$  соответственно;  $c_{MeA^I}$  – исходная концентрация соли  $MeA^I$ ) которые следуют из уравнений (1) – (5).

Константы диссоциации  $K_a^I$  и  $K_a^{II}$  кислот  $HA^I$  и  $HA^{II}$  соответственно можно рассчитать по формулам:

$$K_a^I = \frac{K_{a1} + \sqrt{K_{a1}(K_{a1} - 4K_{a2})}}{2}, \quad (9)$$

$$K_a^{II} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_a^I}, \quad (10)$$

где  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  – последовательные константы диссоциации двухосновной кислоты  $H_2A$ . Данные формулы можно получить из уравнения (8).

Из выражения (9) следует, что трактовка двухосновной кислоты как смеси двух одноосновных кислот возможна только при выполнении условия

$$K_{a1} \geq 4K_{a2} \quad (11)$$

(по определению любая константа равновесия является положительной величиной).

Согласно литературным данным [9], условие (11) выполняется всегда, что означает возможность описания любой двухосновной кислоты как смеси двух одноосновных кислот.

Логарифмические зависимости, предназначенные для аппроксимации кривой титрования смеси двух одноосновных кислот, выглядят так:



$$L_1 = a_1 + b_1 \lg \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + w_1 b_1 \lg \left[ \frac{c_t(V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 \right], \quad (12)$$

$$L_2 = a_2 + b_2 \lg \left[ \frac{c_t(V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] + w_2 b_2 \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right], \quad (13)$$

$$L_3 = a_3 + b_3 \lg \left[ \frac{c_t(V - V_{e2})}{V_0 + V} + x_3 \right] + w_3 b_3 \lg \left[ \frac{c_t V_{e2}}{V_0 + V} - x_3 \right], \quad (14)$$

где

$$a_1 = E^{0I} + S \lg K_a^I, \quad b_1 = S, \quad w_1 = -1,$$

$$a_2 = E^{0I} + S \lg K_a^{II}, \quad b_2 = S, \quad w_2 = -1,$$

$$a_3 = E^{0I} + S \lg K_w, \quad b_3 = -S, \quad w_3 = 0$$

$E^{0I}$  – реальный потенциал индикаторного электрода,  $S$  – крутизна его электродной функции;  $K_w$  – ионное произведение воды при измерении потенциала и

$$a_1 = -\lg K_a^I, \quad b_1 = -1, \quad w_1 = -1,$$

$$a_2 = -\lg K_a^{II}, \quad b_2 = -1, \quad w_2 = -1,$$

$$a_3 = -\lg K_w, \quad b_3 = 1, \quad w_3 = 0$$

при измерении pH;  $V^1$  – объем титранта, отвечающий содержанию соли  $MeA^I$  (т.е.  $MeHA$ ) в титруемом растворе. Если раствор содержит примесь сильной кислоты,  $V^1$  имеет отрицательное значение.

Уравнение (12) предназначено для приближения кривой титрования до 1-й точки эквивалентности, уравнение (13) – между 1-й и 2-й точками эквивалентности, а уравнение (14) – за 2-й точкой эквивалентности. Точками сопряжения зависимостей  $L_i$  служат соответственно 1-ая и 2-ая точки эквивалентности. В том случае, когда кислота  $HA^I$  является сильной, множитель  $w_1$  равен нулю.

Величины  $x_i$ ,  $y_i$  и  $z_i$  в приведенных выше уравнениях учитывают обратимость реакций титрования на различных участках кривой титрования; из значения можно вычислить по формулам:

а) В области до 1-ой точки эквивалентности,

$$\lg(x_1 - y_1 - w_1 z_1) = \frac{a_1 - a_3}{b_3} + \frac{b_1}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + w_1 \frac{b_1}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t(V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 \right], \quad (15)$$

$$\lg y_1 = \frac{a_1 - a_2}{w_2 b_2} + \frac{b_1}{w_2 b_2} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + \frac{w_1 b_1}{w_2 b_2} \lg \left[ \frac{c_t (V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 \right] - \frac{1}{w_2} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} + V_{e1})}{V_0 + V} - y_1 \right], \quad (16)$$

$$\lg z_1 = \lg K_w - \frac{a_1 - a_3}{b_3} + \frac{b_1}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e1} - V)}{V_0 + V} + x_1 \right] + w_1 \frac{b_1}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V + V^1)}{V_0 + V} - x_1 \right], \quad (17)$$

б) Между 1-ой и 2-ой точками эквивалентности

$$\lg(x_2 - y_2 - w_1 z_2) = \frac{a_2 - a_3}{b_3} + \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] + w_2 \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right], \quad (18)$$

$$\lg y_2 = \frac{a_2 - a_1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] + w_2 \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right] - w_1 \lg \left[ \frac{c_t (V^1 + V_{e1})}{V_0 + V} - y_2 \right], \quad (19)$$

$$\lg z_2 = \lg K_w - \frac{a_2 - a_3}{b_3} + \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] - w_2 \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right]. \quad (20)$$

в) За второй точкой эквивалентности

$$\lg(x_2 - y_2 - w_1 z_2) = \frac{a_2 - a_3}{b_3} + \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] + (w_2 \frac{b_2}{b_3} - w_3) \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right], \quad (21)$$

$$\lg y_2 = \frac{a_2 - a_1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] + w_2 \frac{b_2}{b_1} \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right] - w_1 \lg \left[ \frac{c_t (V^1 + V_{e1})}{V_0 + V} - y_2 \right], \quad (22)$$

$$\lg z_2 = \lg K_w - \frac{a_2 - a_3}{b_3} + \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V_{e2} - V)}{V_0 + V} + x_2 \right] - w_2 \frac{b_2}{b_3} \lg \left[ \frac{c_t (V - V_{e1})}{V_0 + V} - x_2 \right]. \quad (23)$$

Для реальной смеси одноосновных кислот определяемые объемы  $V_{e1}$ ,  $V_{e2}$  и  $V^1$  не зависят друг от друга, а для двухосновной кислоты они связаны между собой уравнением

$$V^I = V_{e2} - 2V_{e1}, \quad (24)$$

которое следует из условий материального баланса и точек эквивалентности.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы глутаминовой, щавелевой и янтарной кислот на фоне 0,5 М КСI готовили растворением точных навесок реактивов марки х.ч. и о.с.ч. в свободной от CO<sub>2</sub> воде. Раствор титранта - NaOH, не содержащий карбонатов, получали по методике [10], стандартизовали по бифталату калия и в последующем хранили в полиэтиленовом сосуде, снабженном поглотительной трубкой с натронной известью. РН растворов с точностью 0,001 ед. рН измеряли стеклянным электродом (ЭСЛ 43-07) в паре с хлорсеребряным электродом сравнения с помощью ионометра И-120М. Титрование проводили в закрытом сосуде, связанном с атмосферой поглотительной трубкой с натронной известью, при 25 °С микробюреткой с микрометрическим винтом ( $\sigma_V \leq 0,001$  мл). Перед вводом в сосуд для титрования растворов из него предварительно вытесняли воздух азотом. Общее число точек на кривых титрования равнялось 33; инкремент объема титранта был равен 0,15 мл.

### ОБРАБОТКА ДАННЫХ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Грубую оценку точек эквивалентности проводили методом Грана [4, 11]. Затем с помощью этих оценок по зависимостям  $L_i$ , считая поправки  $x_i$ ,  $y_i$  и  $z_i$  пренебрежимо малыми, вычисляли начальные приближения  $a_i$ . В дальнейшем значения всех параметров уточняли минимизацией остаточной суммы квадратов

$$Q = \sum_{j=1}^M (E_j - L_{1,j})^2 + \sum_{j=M+1}^P (E_j - L_{1,j})^2 + \sum_{j=P+1}^N (E_j - L_{1,j})^2, \quad (25)$$

(где M, P, N - число точек до 1-й, 2-й точек эквивалентности и общее число точек на кривой титрования соответственно) модифицированным методом Пауэлла [12].

Основные результаты обработки титрований представлены в таблицах 1 – 3. Средние значения оценок параметров и их стандартных отклонений находили по пяти титрованиям (стандартные отклонения приведены в круглых скобках).

Значение  $pK_w$  принимали равным 13,849, что соответствует ионной силе 0,5. Обработку данных титрования растворов, содержащих щавелевую кислоту, проводили как с  $w_l=0$ , так и  $w_l=-1$ . Наиболее стабильные результаты были получены для  $w_l=0$ , которые и представлены в таблицах 1 – 3.

Было установлено, что растворов кислот, не содержащих добавки сильной кислоты или щелочи, объемы  $\hat{V}^I$  в пределах погрешности эксперимента равны нулю. В последующем обработку данных для них проводили с  $\hat{V}^I = 0$ , что позволило несколько улучшить точность конечных точек.

Из данных таблиц 1 – 3 видно, что полученные оценки  $\hat{V}_{ei}$  и  $\hat{V}^I$  в пределах ошибки эксперимента согласуются с соответствующими теоретическими величинами.

ми, вычисленными из условий для точек эквивалентности, причем их воспроизводимость зависит от варианта вычислений.

Таблица 1.

Результаты обработки титрования некоторых двухосновных кислот  
( $V_0 = 99,755$  мл,  $c_t = 0,07437$  М).

| Кислота      | $V_{e1}$ , мл | $\bar{V}_{e1}$ , мл | $V_{e2}$ , мл | $\bar{V}_{e2}$ , мл |
|--------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|
| глутаминовая | 1.7656        | 1.7658*<br>(0,0009) | 3.5311        | 3.539*<br>(0,023)   |
|              |               | 1.7657<br>(0,0009)  |               | 3.5314<br>(0,0017)  |
| щавелевая    | 1.7510        | 1.7638*<br>(0,0081) | 3.5019        | 3.5026*<br>(0,0011) |
|              |               | 1.7512<br>(0,0005)  |               | 3.5024<br>(0,0010)  |
| янтарная     | 1.7417        | 1.9086*<br>(0,63)   | 3.4835        | 3.4836*<br>(0,0020) |
|              |               | 1.7417<br>(0,0008)  |               | 3.4834<br>(0,0017)  |

Таблица 2.

Результаты обработки титрования некоторых двухосновных кислот в присутствии небольших количеств кислых солей

| Кислота      | $V_{e1}$ , мл | $\bar{V}_{e1}$ , мл | $V_{e2}$ , мл | $\bar{V}_{e2}$ , мл | $V^I$ , мл | $\bar{V}^I$ , мл |
|--------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|------------|------------------|
| глутаминовая | 1.4653        | 1.4667*<br>(0,0010) | 3.2335        | 3.264*<br>(0,053)   | 0,3028     | 0,25<br>(0,14)   |
|              |               | 1.4662<br>(0,0008)  |               | 3.244<br>(0,018)    |            | 0,311<br>(0,018) |
| щавелевая    | 1.4706        | 1.460*<br>(0,024)   | 3.2467        | 3.2463*<br>(0,0018) | 0,3055     | 0                |
|              |               | 1.466<br>(0,020)    |               | 3.2464<br>(0,0019)  |            | 0,314<br>(0,040) |
| янтарная     | 1.4746        | 1.91*<br>(0,58)     | 3.3599        | 3.2598*<br>(0,0012) | 0,3108     | 0,39<br>(0,12)   |
|              |               | 1.4714<br>(0,0081)  |               | 3.2599<br>(0,0011)  |            | 0,317<br>(0,016) |

В случае обработки титрований указанных кислот как смеси реальных кислот (т.е. объемы  $V_{e1}$  и  $V^I$  считаются взаимно независимыми) воспроизводимость конечных точек титрования тесно связана с размерами соответствующих скачков на кривых титрования (см. значения, помеченные звездочкой). Чем больше скачок, тем лучше воспроизводимость объема соответствующей конечной точки. Например, на

кривой титрования янтарной и щавелевой кислот практически отсутствует первый скачок, но хорошо выражен второй скачок. Как следствие, воспроизводимость первой конечной точки при титровании данных кислот намного хуже воспроизводимости второй конечной точки. Наоборот, на кривой титрования глутаминовой кислоты первый скачок значительно больше второго скачка и точность определения первой конечной точки также существенно лучше, чем второй.

Таблица 3.

Результаты обработки титрования некоторых двухосновных кислот в присутствии небольших количеств сильной кислоты

| Кислота      | $V_{el}$ , мл | $\widehat{V}_{e1}$ , мл | $V_{e2}$ , мл | $\widehat{V}_{e2}$ , мл | $V^1$ , мл | $\widehat{V}^1$ , мл |
|--------------|---------------|-------------------------|---------------|-------------------------|------------|----------------------|
| глутаминовая | 2.0022        | 2.0008*<br>(0,0008)     | 3.7043        | 3.708*<br>(0,020)       | -0,3002    | -0,278<br>(0,024)    |
|              |               | 2.0010<br>(0,0009)      |               | 3.7176<br>(0,0078)      |            | -0,2844<br>(0,0086)  |
| щавелевая    | 1.9983        | 1.998*<br>(0,020)       | 3.6963        | 3.6960*<br>(0,0008)     | -0,30002   | 0                    |
|              |               | 2.003<br>(0,014)        |               | 3.6950<br>(0,0008)      |            | -0,310<br>(0,029)    |
| янтарная     | 1.9929        | 2.1*<br>(1.1)           | 3.6857        | 3.6852*<br>(0.0013)     | -0,3002    | -0,292<br>(0,013)    |
|              |               | 1.9927<br>(0.0024)      |               | 3.6857<br>(0.0020)      |            | -0,2998<br>(0,0035)  |

При обработке данных с учетом соотношения (24) воспроизводимость всех оцениваемых объемов, как правило, улучшается, причем явная связь между размерами скачков и воспроизводимостью соответствующих конечных точек не прослеживается. Это можно объяснить тем, что в этом варианте обработки данных, во-первых, уменьшается число независимых переменных на единицу и, во-вторых, расширяется интервал контролируемой переменной  $V$ , по которому определяют оставшиеся характеристики кривой титрования (см. уравнения (12) – (14)).

#### Список литературы

1. Hansson I., Jagner D. Evaluation of the accuracy of Gran plots by means of computer calculations. Application to potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water // *Anal. Chim. Acta.* 1973. V. 65. P. 363.
2. Керейчук А.С., Чурикова А.А. Определение концентрации слабой кислоты в присутствии сильной методом потенциометрического титрования // *Журн. аналит. химии.* 1976. Т.31. № 9. С. 1734.
3. Briggs T. N., Stuehr J. E. Simultaneous potentiometric determination of precise equivalence points and pK values of Two- and Three-pK Systems // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. P. 1916.
4. Seymour M. D., Clayton J. W. Jr., Fernando Q. Determination of pKa values of acid components in atmospheric condensates by linearization of segmented titration curves // *Anal. Chem.* 1977. V. 49. P. 1429.
5. Кирьянов Ю.А., Николаева Л.С., Евсёв А.М. К вопросу определения аналитической концентрации многоосновной кислоты при потенциометрическом титровании // *Вестник МГУ. серия 2, химия,* 1988. Т.29. № 4. С.354.

6. Кропотов В.А. Обработка данных потенциометрического титрования смеси сильной и слабой двухосновных кислот на ЭВМ // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45. №.11. С.2132.
7. Johansson A., Johansson S., Gran G. Automatic titration by stepwise addition of equal volumes of titrant. Part VIII. Determination of alkalinity and total carbonate in sea water // Analyst. 1983. V. 108. P. 1086.
8. Братская С.Ю., Голиков А.П. Использование метода функций плотности концентрации при интерпретации результатов потенциометрического титрования смесей слабых кислот и оснований // Журн. аналит. химии. 1998.Т.53. N.3. С.265.
9. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии.-М.:Мир. 1975. 240 С.
10. Коростелев В.П. Лабораторная техника химического анализа.-М.: Химия, 1981. С. 126.
- 11 Gran G. Determination of the equivalence point in potentiometric titration. Part III // Analyst. 1952. V.77. P.661.
12. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование.-М.: Мир. 1975. 534 С.

#### Аногація

**Кропотов В.О. Апроксимація кривих потенціометричного титрування логарифмічними функціями. Обробка титрування двоосновної кислоти як суміши одноосновних кислот. // Наукові нотатки ТНУ, 2000, 99, №.1**

*Описано логарифмічну апроксимацію кривих титрування двоосновних кислот як суміши одноосновних кислот. Показано можливість застосування цього підходу для прецизійного оцінювання точок еквівалентності. Відносна похибка кінцевих точок титрування залежить від розміру скачку, варіанту обробки потенціометричних даних та знаходиться у межах 0,1 - 1%.*

#### Summary

**Kropotov, V.A. Approximation of potentiometric titration curves by logarithmic functions: processing of titration of dibasic acids as a monobasic acid mixture // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, No.1**

*The logarithmic function approximation of titration curves of dibasic acid as mixture of monobasic acids is described. The possibility of employing this approach for precise evaluation of equivalence points is shown. The relative error in end titration points depends on the leap magnitude, in the version of potentiometric data processing, and is within the 0,1 - 1 % limits.*

УДК 542.06+544.341.1

## РАЦИОНАЛЬНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ

Федоренко А.М., Хоменков В.В.<sup>1</sup>

*Предложен рациональный способ определения в растворе равновесных концентраций ионов, который рекомендуется использовать при составлении программ для проведения расчетов с помощью ЭВМ.*

Ключевые слова: растворы, ионы, равновесная концентрация, комплексобразование, рациональный способ.

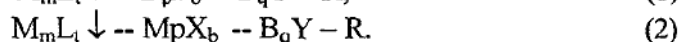
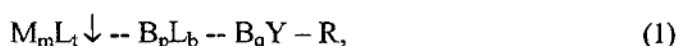
С внедрением в научную практику компьютерной техники химия растворов достигла значительных успехов. Разработаны формальные методы описания химических систем, использующие аппарат линейной алгебры, созданы эффективные методы расчета состава и равновесных процессов многокомпонентных систем [1, 2]. Однако, несмотря на эти успехи, аналитические методы решения обратных задач еще нуждаются в своем активном развитии. В последнее время наметилась тенденция интенсивного развития нелинейных методов расчета равновесных констант [3], в которых используются итерационные алгоритмы. Это позволяет оценить искомые параметры непосредственно по наблюдаемым значениям. Достаточно широко используется для расчета равновесных констант нелинейный вариант метода наименьших квадратов - метод Ньютона-Гауса [4, 5], который основан на анализе функций и разложения в ряд Тейлора. В не меньшей степени распространен метод совмещения кривых, разработанный Силленом [6], который по сути дела является модификацией Ньютона-Рафсона. Указанные методы, хотя и имеют ряд достоинств, но все же для них остается серьезной проблемой, прежде всего надежность сходимости. Это чаще всего происходит из-за плохой обусловленности матрицы по причине определителя, который может быть очень мал, или если сумма квадратов случайных ошибок изменяется в достаточно широких и непредсказуемых пределах. Метод, предложенный Комарем Н.П. [7] оказался полностью непригодным к исследованию процессов комплексообразования по данным растворимости из-за использования двойной логарифмической зависимости и произведения растворимости в явном виде.

Чтобы избежать эти трудности, весьма желательно иметь хорошие первоначальные оценки функциональных зависимостей, используемых при вычислениях. Выявление новых функциональных зависимостей может существенно облегчить построение алгоритмов, которые позволят решить сложные задачи без использования метода “грубой силы” [8] и существенно снизить затраты машинного времени.

<sup>1</sup> Кафедра физической и аналитической химии, E-mail GRO@TNU.CRIMEA.UA

В данной работе предпринята попытка описания новой функциональной зависимости между физико-химическими свойствами растворов и процессами, комплексообразования в них.

При расчете констант устойчивости комплексов специалисты первоначально, как правило, принимают равновесную концентрацию лиганда  $[L]$ , примерно равной общей концентрации  $[L] \approx C_L$ . Однако при образовании устойчивых комплексов в системах с осаждающим анионом приходится констатировать, что значения  $[L]$  имеют существенные отличия от общей концентрации ( $C_L \gg [L]$ ). В данном случае процедура последовательных приближений является непригодной [9]. Следовательно, возникают дополнительные сложности при составлении алгоритма для ЭВМ, которые являются порой неразрешимые. Эти трудности возникают при описании многокомпонентных систем типа:



Причиной является то, что при математической обработке систем (1) и (2) значения функций  $F_k$  включает равновесную концентрацию осаждающих ионов лиганда  $[L]$  или металла-комплексообразователя  $[M]$ :

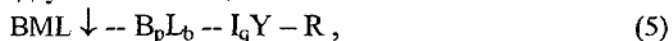
$$F_k = \left[ \frac{S_k [L]_k^{t/m}}{t S_0^{1+t/m}} \cdot (Z_{00} + Z_0) - (1 + Z_0) \right] \frac{1}{[L]_k}; \quad (3)$$

и

$$F_k = \left[ \frac{S_k [M]_k^{m/t}}{m^{m/t} S_0^{1+m/t}} \cdot (Z_{00} + Z_0) - (1 + Z_0) \right] \frac{1}{[M]_k}, \quad (4)$$

где  $S_0$  и  $S_k$  – растворимость  $M_m L_t \downarrow$  в растворах в отсутствии  $B_p L_b$  или  $M_r X_b$  и при  $C_{B_p L_b} > 0$  или  $C_{M_r X_b} > 0$ ;  $Z_{00}$  и  $Z_0$  – параметры, учитывающие процессы взаимодействия, которые могут протекать при наличии электролитов  $B_q Y$ , обеспечивающих постоянную ионную силу, рН раствора и другие значения.

Не меньшие трудности возникают при описании сложных процессов комплексообразования в системах с двумя осаждающими ионами L и B в системах типа:

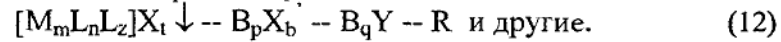
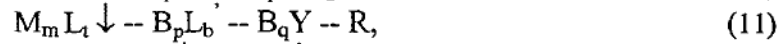
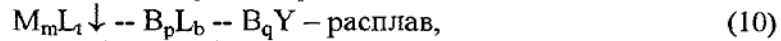
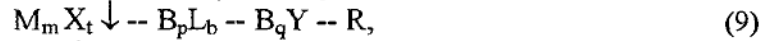
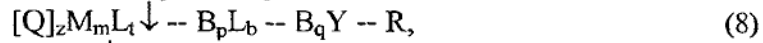


где функция  $F_k$  имеет вид

$$F_k = \left[ \frac{S_k [L]_k [B]_k}{S_0^{1+t/m}} \cdot (Z_{00} + Z_0) - (1 + Z_0) \right] \frac{1}{[L]_k}. \quad (6)$$



Часто возникает необходимость использования рациональных приёмов определения равновесных концентраций ионов, участвующих в процессах комплексообразования в следующих системах:



где  $M_m L_t \downarrow$ ,  $BML \downarrow$ ,  $MO_2L \downarrow$ ,  $[Q]_z M_m L_t \downarrow$ ,  $M_m X_t \downarrow$ ,  $[M_m L_n L_z] X_t \downarrow$  - малорастворимый электролит,  $B_q Y$  - индифферентный электролит, обеспечивающий постоянную ионную силу и pH;  $R$  - растворитель (водный, неводный, расплав).

Преодоление этих трудностей было достигнуто путем выявления функциональной зависимости между степенью комплексообразования  $\Phi_k$  и равновесной концентрацией лиганда [10, 11]. При этом использовано уравнение материального баланса по лиганду, которое принимает для систем (1), (2), (5), (7) ... (12) следующий вид:

$$(C_L)_k = [L]_k \left( 1 + [M]_k \sum_{j=1}^k j \beta_j [L]_k^{j-1} \right),$$

где  $\beta_j$  -- общая константа устойчивости комплекса  $ML_n$ ,  $[M]_k$  - равновесная концентрация металла - комплексообразователя;  $C_L$  и  $[L]$  -- общая концентрация и равновесная концентрация лиганда.

В результате поиска было получено уравнение общего вида с целью определения более точных первоначальных значений равновесных концентраций ионов для описания процессов комплексообразования в гетерогенных системах (12 --14):

$$[U]_k = \frac{C_U}{1 + m \cdot S_k / C_U}, \quad (13)$$

где  $[U]$  -- равновесная концентрация  $[L]_k$  или  $[M]_k$ ;  $C_U$  - общие концентрации  $(C_L)_k$  или  $(C_M)_k$ .

Для систем с осаждающим ионом (1), (5), (7) и (8) следует учесть, что  $(C_L)_k = (C_L + t^t S_k^t)$ . В случае систем (2) общая концентрация ионов  $(C_M)_k = (C_M + m^m S_k^m)$ , для других систем  $C_U = (C_L)_k$ .

При определении равновесной концентрации в системах с весьма устойчивыми комплексами ( $\beta \approx 10^{50}$ ) принятия следующих условий  $[L] \approx C_L$  неправомерно [9]. Следовательно, в такой системе как,  $HgS \downarrow - Na_2S - H_2O$  [14] равновесную концентрацию следует определять по формуле (13). Например, общая концентрация  $S^{2-}$  равна 3,174 моль/дм<sup>3</sup>, а равновесная концентрация в результате образования весьма устойчивых комплексов ртути (II) уменьшилась на 36,1 % и составляет 2,3301 моль/дм<sup>3</sup>. Полученная формула (13) является общей, применима для мало-

растворимых соединений ( $M_mL_n$ ,  $M_mX_n$  и др.) с различными стехиометрическими коэффициентами, а также и для соединений молекулярного типа.

Пример расчета равновесных концентраций лиганда  $[P_2O_7^{4-}]$  по методу последовательных приближений (МПП) и формуле (13) приведен в таблице.

Таблица

Значения равновесных концентраций лиганда, рассчитанных по методу последовательных приближений и по формуле (13) в системе  $TiO_3 \downarrow - K_4P_2O_7 - KNO_3 - KOH - H_2O$

| $C(K_4P_2O_7),$<br>моль/дм <sup>3</sup> | $S_{\text{эксп}} \cdot 10^3,$<br>моль/дм <sup>3</sup> | $[P_2O_7^{4-}],$ моль/дм <sup>3</sup><br>по МПП | $[P_2O_7^{4-}],$ моль/дм <sup>3</sup><br>по формуле (13) |
|---|---|---|--|
| 0                                       | 7,96  | -   | -  |
| 0,02                                    | 10,17   | 0,0158  | 0,0133   |
| 0,04                                    | 12,26   | 0,0325  | 0,0306   |
| 0,06                                    | 13,96   | 0,0501  | 0,0490   |
| 0,08                                    | 15,58   | 0,0679  | 0,0670   |
| 0,10                                    | 16,78   | 0,0863  | 0,0856   |
| 0,12                                    | 17,98   | 0,1048  | 0,1044   |
| 0,14                                    | 19,17   | 0,1233  | 0,1231   |
| 0,16                                    | 20,40   | 0,1418  | 0,1419   |
| 0,18                                    | 21,51   | 0,1605  | 0,1608   |
| 0,20                                    | 22,85   | 0,1798  | 0,1795   |

При анализе таблицы обнаруживается хорошее согласование для системы (9) значений равновесных концентраций дифосфат-иона, установленных с использованием точных констант устойчивости комплексов таллия (I) по МПП и рассчитанных с применением формулы (13).

## ВЫВОДЫ

1. Выявлена принципиальная возможность определения состава и констант устойчивости растворимых комплексов любых систем не зависимо от устойчивости комплексных ионов. При этом установлено, что равновесная концентрация лиганда при наличии процесса комплексообразования может быть установлена с достаточной точностью и, следовательно, без затруднения проведено её уточнение в процессе математической обработки методом последовательных приближений. До настоящего времени процедура последовательных приближений нередко была затруднена или практически не применима для весьма устойчивых комплексов.

Предложенная формула (13) являются более удобной при решении расчетных задач, так как имеют значительно упрощенный общий вид и исключают обязательное определение состава и констант комплексов, что весьма важно при составле-

нии рациональных программ к персональным ЭВМ и программируемым микрокалькуляторам.

### Список литературы

1. Хартли Ф., Бёррес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. -- М.: Мир, 1983. -- 360 с.
2. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. -- М: Мир, 1989. -- 411 с.
3. Sabatini A., Vacca A. A New Method for Least-Squares Refinement of Stability Constants // J. Chem. Soc. (Dalton).--1972.-- p. 1693-1698.
4. Alcock R.M., Hartley F.R., Rogers D.E. A Damped Nonlinear Least-squares Computer Program (DALSFEX) for the Evaluation of Equilibrium Constants from Spectrophotometric and Potentiometric Data // J. Chem. Soc. (Dalton).--1978.-- p. 115-123.
5. Inman D., Regan I., Dirling B. Complex Ion Molten Salts: A Computer Method for the Calculation of Stability Constants from Metal-ion Concentration Data // J. Am. Chem. Soc. --1964.-- p. 348-352.
6. Sillen L.G. Polynuclear Complexes Criticism Invited // Acta Chem. Scand.--1961.-15, N 6.-- p. 1421-1422.
7. Комарь Н.П. Определение состава комплексных ионов, образующихся при взаимодействии комплексообразователя с труднорастворимыми соединениями // Ученые записки: Сб. науч. тр.- Харьков: ХГУ, 1954. - с. 113-122.
8. Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Методические указания к использованию программ для расчета констант комплексообразования в растворах. - Харьков: ХГУ. 1987. - 40 с.
9. Белеванцев В.И., Пещевиткий Б.И., Балмасва Ж.О. Лиганд-эффект при замещении  $Cl^-$  ( $Br^-$ ) на  $I^-$  в тетрахлоро-(бромо) комплексах ртути (II) // Журн. Неорганич. химии. -- 1973.-- т. 18.-- вып. 18.- с.2050-2054.
10. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости, теория и практика: Дис. ... д-ра хим. наук. -- Киев., 1992.-- 415 с.
11. Федоренко А.М., Нескоромный Н.П. О применимости метода относительной растворимости к различным типам гетерогенных многокомпонентных систем // Укр. хим. журн. -- 1990. -- 56, № 5. -- с.544-547.
12. Федоренко А.М., Нескоромный Н.П. Вычислительные методы в исследовании процессов комплексообразования по данным растворимости. -- Киев: УМК ВО, 1988. -- 71 с.
13. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости в исследовании комплексных соединений // Коорд. химия. --1992. -- т. 18. -- вып. 8. с. 842-848.
14. Кнох J. Zur Kenntnis der Ionen-bildung des Schwefels und der Komplex-ionen des Quecksilbers // Zeitschrift für Elektrochemie.- 1906.- 12, N. 28.- s. 477-481.

### Анотація

**Федоренко О.М., Хоменков В.В. Рациональний спосіб визначення рівноважних концентрацій іонів // Вчені записки ТНУ, 2000, 99. No. 1,**

*Запропоновано раціональний засіб визначення в розчинах рівноважної концентрації ліганду, який пропонується до використання при складанні програм для виконання розрахунків на комп'ютері.*

### Summary

**Fedorenko A.M., Khomenkov V.V. Rational methods of the determination of Ions equivalent concentration // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99. No. 1, .**

*In the article are offered the rational method of definition of equilibrium concentration Ions, These method are recommended to use in making up of the calculation programs on the computer.*

УДК 544.341.1+546.863

## РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА СУРЬМЫ (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ И ГИДРОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ, БАРИЯ

Куркчи Э. У.<sup>1</sup>, Федоренко А. М.<sup>2</sup>, Куркчи У.М.<sup>3</sup>

*Исследованы процессы растворения оксида сурьмы (III) в растворах гидроксидов кальция и бария в присутствии этиленгликоля, глицерина и ксилита. Выявлено, что гидроксид бария с многоатомными спиртами является перспективным электролитом в гидрометаллургии цветных металлов.*

Ключевые слова: технология, растворимость, комплексы, сурьма

Известно, что водно-щелочные растворы комплексных соединений сурьмы (III) с многоатомными спиртами (МАС), получаемые растворением оксида сурьмы (III) в водных растворах этих спиртов в среде гидроксидов щелочных элементов (LiOH, NaOH, KOH) [1-3], используются в промышленности в технологических схемах производства чистой и особо чистой сурьмы в качестве электролитов на стадиях электролиза с нерастворимыми [4] и растворимыми сурьмяными анодами [5]. Однако, водные растворы МАС и гидроксидов щелочных металлов обладают относительно низкой селективностью к катионам As(III), Pb(II) и других примесных металлов [4]. По этой причине в процессе растворения загрязненного примесями оксида сурьмы (III) катионы указанных металлов переходят в раствор и, осаждаясь затем с катодной сурьмой на стадии электролиза, увеличивают число проходов расплавленных зон в конечной операции зонной плавки. Более того, по причине хемосорбции углекислого газа из воздуха концентрация сурьмы (III) в водно-щелочных растворах комплексных соединений сурьмы (III) с МАС медленно уменьшается, что обусловлено снижением концентрации OH<sup>-</sup> ионов согласно реакциям  $2\text{MeOH} + \text{CO}_2 = \text{Me}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , следовательно, к изменению pH среды до величин близких к pH = 6...12 гидратообразования, при которых начинается разложение сурьмяных комплексов. Это вызывает необходимость регенерации указанных растворов декарбонизацией гидроксидом кальция по реакциям  $\text{Me}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 = 2\text{MeOH} + \text{CaCO}_3 \downarrow$  [4] с образованием OH<sup>-</sup> ионов, израсходованных при хемосорбции углекислого газа, что осложняет аппаратно-технологическую схему производства чистой и особо чистой сурьмы и увеличивает себестоимость получаемых продукций. Как было установлено нами в результате предварительных исследований, процессы комплексообразования сурьмы (III) с МАС протекают не только в среде гидроксидов щелочных элементов, но и в щелочных растворах гидроксидов щелочно-земельных металлов. Замена гидроксидов щелочных элементов в водно-щелочных растворах комплексных соединений сурьмы (III) с МАС на гидроксиды щелочно-

---

<sup>1</sup> Кафедра "Технологии машиностроения", КГИПИ, ул. Севастопольская 21.

<sup>2</sup> Кафедра физической и аналитической химии, E-mail GRO@TNU.CRIMEA.UA

<sup>3</sup> Кафедра химии, КАПКС, г. Симферополь, ул Киевская 181

земельных металлов устраняет вышеизложенные недостатки известных растворов за счет их декарбонизации и достижения попутной очистки от ионов примесных металлов [4] на стадии выщелачивания исходного сырья. В связи с этим в настоящей работе нами проведены систематические исследования по растворимости оксида сурьмы (III) в водно-щелочных растворах этиленгликоля, глицерина и ксилита в присутствии гидроксидов кальция и бария. Опыты проводили в полиэтиленовых или тефлоновых цилиндрах емкостью 100 мл с притертыми крышками в температурном интервале 0...90 °С. В цилиндры вводили избыток мелкодисперсного оксида сурьмы (III) марки "ч.д.а." в количестве до 10...15 г достаточном для протекания реакций комплексообразования сурьмы (III) при наличии избытка донной фазы и рассчитанные массы МАС и гидроксидов кальция или бария. Объем доводили до отметки дистиллированной водой. Затем реакционную смесь интенсивно встряхивали в термостате в течении 60...120 мин до достижения равновесия, отстаивали в течение суток, раствор над осадком осторожно декантировали и подвергали анализу на содержание сурьмы (III) и гидроксиды кальция или бария. Содержание сурьмы (III) в полученных водно-щелочных растворах комплексных соединений сурьмы (III) с МАС определяли броматометрическим методом [6], малые количества – иодид-карбамидным [7]. Определение общей и "свободной" щелочи в растворах осуществляли рН-метрическим титрованием на рН-метре марки рН-340 0.1 N раствором соляной кислоты по соответствующим точкам эквивалентности на кривых титрования [3]. Количества многоатомных спиртов, связанных в сурьмяные комплексы, определяли методом насыщения, а количества молей  $Ca^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ , приходящихся на 1 моль сурьмы (III), вычисляли, используя функцию образования Бьеррума [8]. По данным растворимости ( $S$ , моль/дм<sup>3</sup>) обработка экспериментальных значений выполнена непосредственно по методу относительной растворимости с целью определения устойчивости комплексов сурьмы [9]. Устойчивость комплексов в системе  $Sb_2O_3 \downarrow - -L - H_2O$  находится в зависимости от химического состава вводимого компонента (L) в раствор в такой последовательности: гидроксид калия < гидроксид лития < манит = ксилит < глицерин < этиленгликоль.

Анализ полученных данных показывает, что при температуре 25 °С с постоянными количествами оксида сурьмы (III) и кальция в растворах 0,5 и 1,0 моль/л – увеличение концентрации этиленгликоля и глицерина в них с 0,5 до 5,0 моль/л приводит к повышению концентрации сурьмы (III) до 0,15 и 0,45 моль/л соответственно. В этих опытах полное насыщение растворов сурьмой (III) не достигается. Растворимость оксида сурьмы (III) в ксилитовых растворах вначале резко возрастает с увеличением концентрации МАС с 0,4 до 2,0 моль/л, достигая максимума концентраций сурьмы (III) 0,48...0,5 моль/л в интервале  $C_{МАС} = 2-3$  моль/л, а затем резко падает по мере дальнейшего повышения содержания в них ксилита до 5 моль/л. Это явление связано, по-видимому, с усилением адсорбции ксилита в условиях повышенного его содержания в растворах на поверхности твердой фазы оксида сурьмы (III) и снижением доступа к ней молекул воды, взаимодействующих с оксидом сурьмы (III) с образованием гидроксида сурьмы (III), являющегося промежуточным продуктом в реакциях комплексообразования сурьмы (III) с МАС [3]. Растворимость оксида сурьмы (III) в водных растворах МАС в присутствии гидроксида

кальция возрастает при переходе от этиленгликолевого к глицериновому, а затем к ксилитовому лигандам в ряду этиленгликоль < глицерин < ксилит. Во всех растворах, независимо от природы многоатомного спирта, количество молей  $\text{Ca}^{2+}$ , приходящийся на 1 моль сурьмы (III), установленное рН - метрическим титрованием, соответствует отношению 0,5 : 1.

Данные растворимости оксида сурьмы (III) в глицериновых и ксилитовых растворах от количества введенного в растворы  $\text{CaO}$  ( $\text{MeO}$  – гравиметрическая форма) получены в температурном интервале 25...90 °С. При температуре 25 °С и постоянных количествах глицерина (1 моль) и ксилита (2 моль), а также оксида сурьмы (III) (0,5 моль) увеличение вносимого оксида кальция с 0,1 до 2,0 моль приводит к повышению концентрации в них сурьмы (III) соответственно с 0,11 до 0,15 моль/л в глицериновых растворах и с 0,18 до 0,57 моль/л в ксилитовых растворах. Дальнейшее увеличение количества оксида кальция в этих растворах с 1,0 до 3,0 моль/л существенно не влияет на растворимость  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в исследованных растворах. Аналогичные закономерности были получены в опытах по растворимости  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  в растворах с различными концентрациями глицерина, равными 1,0; 2,0 и 3,0 моль/л. С увеличением температуры с 25 °С до 90 °С растворимость как оксида сурьмы (III), так и гидроксид-ионов в исследованных растворах резко снижается, что связано, по-видимому, с аналогичным уменьшением растворимости гидроксида кальция в чистой воде [10]. При этом устойчивость сурьмяных комплексов к температуре изменяется в ряду лигандов: этиленгликоль < глицерин < ксилит.

Таким образом, сопоставление проведенных исследований показывает, что из всех анализируемых растворов оксид сурьмы (III) лучше всего растворяется в системе  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – ксилит –  $\text{CaO}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при следующих соотношениях взаимодействующих веществ (моль/л): ксилита – 2...3 моль/л;  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – 0,5...0,8 моль/дм<sup>3</sup>;  $\text{CaO}$  – 1,0...1,5 моль/дм<sup>3</sup>.

В указанных условиях можно получить прозрачные растворы комплексных соединений сурьмы (III) с ксилитом, содержание сурьмы (III) в которых может колебаться в пределах 30...70 г/л. Данные по растворимости оксида сурьмы (III) в этиленгликоле (2 моль), глицериновом (2 моль) и ксилитовом (1 моль) растворах в присутствии различных количеств  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  показывают, что в системах  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – этиленгликоль –  $\text{BaO}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – глицерин –  $\text{BaO}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдается тенденция к насыщению исследуемых растворов сурьмой (III) при соотношениях этиленгликоль : сурьма (III) и глицерин : сурьма (III), равных соответственно 1:3 и 1:2. В системе  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – ксилит –  $\text{BaO}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  соотношение ксилит : сурьма (III), равное 1:1, достигается при добавлении в раствор не менее 1,2 моль/дм<sup>3</sup> оксида бария.

В системах  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  – многоатомный спирт –  $\text{BaO}$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при постоянном количестве оксида бария (0,5 моль/дм<sup>3</sup>), увеличение концентрации глицерина и ксилита от 1,0 до 4,25 моль/дм<sup>3</sup> приводит к насыщению исследуемых растворов сурьмой (III) при соотношении  $\text{BaO}$  –  $\text{Sb}(\text{III})$ , равного 0,5:1 в ксилитовых растворах, а в глицериновых растворах имеется тенденция к достижению аналогичного соотношения  $\text{BaO}$  –  $\text{Sb}(\text{III})$  по мере увеличения концентрации глицерина в растворах. При одинаковых концентрациях ксилита (1 моль) и количествах оксида бария, равных 0,1, 0,2, 0,3 моль и 0,5 моль растворимость оксида сурьмы (III) заметно возрастает с увеличени-

ем температуры комплексообразования с 0 °С до 60 °С. Однако дальнейшее увеличение температуры до 90 °С вызывает кристаллизацию образуемых комплексных соединений сурьмы (III) из исследуемых растворов при их охлаждении. Растворимость оксида сурьмы (III) в системах  $Sb_2O_3$  -- многоатомный спирт-- $BaO-H_2O$ , как и в системах  $Sb_2O_3$  -- многоатомный спирт --  $CaO -H_2O$  возрастает по мере перехода от этиленгликолевого к глицериновому и далее к ксилитовому лигандам. Однако, комплексные соединения сурьмы (III) с МАС, образованные в среде гидроксида бария, более устойчивы к температурным воздействиям, чем аналогичные комплексы, присутствующие в растворах МАС и гидроксида кальция.

### ВЫВОДЫ

Установлено, что водно-щелочные растворы комплексных соединений сурьмы (III) с МАС в среде гидроксида бария, являются весьма перспективными растворителями и электролитами в гидрометаллургии цветных металлов.

### Список литературы

1. Зимакова Е. В., Талипов Ш. Т., Джиянбаева Р.Х. и др. Исследование растворимости трехоксида сурьмы в водной среде многоатомных спиртов и гидрата окиси калия. -- Деп. ВИНТИ, N7522--73.
2. Куркчи У.М., Зимакова Е.В., Талипов Ш.Т., и др. Исследование растворимости трехоксида сурьмы в водной среде многоатомных спиртов и гидрата окиси лития. -Деп. ВИНТИ, N2566-74.
3. Куркчи У.М. О механизме взаимодействия оксида сурьмы (III) с многоатомными спиртами в водных растворах гидрата окиси натрия. //Научные труды Средазнипроцветмет № 24, Ташкент, 1980.-- С.158--166.
4. Сурьма. Под ред. Мельникова С. М. -М: Металлургия, 1977.--С. 400--401, 411-412.
5. Куркчи У.М. Совершенствование технологии получения сурьмы высокой чистоты. - Бюл. "Цветная металлургия", 1982, № 15. -- С. 22--23.
6. Алексеев В.И. Количественный анализ. -- М.: Химия, 1971.-- С.414.
7. Финкельштейн Д. И., Крючкова Г. Н.// Ж. Аналитическая химия.--1954.--№9. С. 3, 150.
8. Желиговская Н. Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений.--М.: "Высшая школа", 1966. -- С. 263.
9. Федоренко А.М. Метод относительной растворимости, теория и практика: Дис... док. хим. наук: 02.00.01. -- К., 1992. -- 415 с.
10. Курс химии. Том I.: Под ред. Дмитриева и др.-- М.: Высшая школа, 1971. -- С.185.

### Анотація

*Куркчи Э. У., Федоренко А. М., Куркчи У.М. Розчинність оксиду сурьми (III) в водних розчинах багатоатомних спиртів з гідроксидами кальцію та барію // Вчені записки ТНУ, 2000, 99, No.1,*

Досліджені процеси розчинності сурьми (III) в розчинах гідроксидів кальцію та барію в присутні етиленгліколю, гліцерину та ксиліту. Виявлено, що гідроксид барію з багатоатомними спиртами має бути перспективним електролітом в гідрометалургії кольорових металів.

### Summary

*Kurkchi E.U., Fedorenko A.M. and Kurkchi U.M. Solubility of an Stibium oxide (III) in multinuclear spirit water solutions and Calcium and Barium hydroxide // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99. No. 1,*

*The processes of dissolution of an Sb oxide (III) in Calcium and Barium hydroxide solutions with ethilenglicol, glicerin and xylitol are investigated. Is revealed, that hydroxide of barium with multinuclear spirits is a perspective electrolyte in hydrometallurgy of non-ferrous metals.*

УДК 543.63:661/746.3

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИННОЙ КИСЛОТЫ

Панова Э.П.<sup>1</sup>, Кацева Г.Н.<sup>2</sup>, Аристова Н.И.<sup>3</sup>, Сеина Е.М.<sup>4</sup>

*Дана сравнительная оценка трёх методов определения винной кислоты в виноматериалах. Высокой производительностью и малой систематической ошибкой характеризуются фотометрические методы.*

Ключевые слова: винная кислота, виноматериалы, определение.

Органические кислоты винограда и вина представлены алифатическими и ароматическими кислотами. Они играют важную роль в обмене веществ виноградного растения и активно участвуют в процессах, происходящих при изготовлении вина. Винная кислота как одна из наиболее сильных среди органических кислот вина обуславливает кислотность и стабильность этого напитка. Вино можно рассматривать как насыщенный раствор гидротартрата калия и, поэтому, при различных воздействиях, связанных с понижением температуры, изменением рН, концентрации спирта, происходит осаждение этой соли, вызывающее возникновение брака от кристаллического помутнения. В связи с этим аналитический контроль за содержанием винной кислоты в виноматериалах является актуальным [1].

Большинство известных методов основано на осаждении гидротартрата калия с последующим титрованием выделенного и растворённого осадка одним из методов объемного анализа [2,3]. Эти методы трудоёмки, длительны, недостаточно точны: ошибка определения составляет 5-21%. В последнее время используются физико-химические методы: потенциометрический, полярографический, фотометрический, хроматографический [4,5].

В данной работе приведены результаты сравнительной оценки хроматографического, фотометрического и ионообменно-фотометрического методов.

Из хроматографических был использован метод жидкостной ионной хроматографии. Определение проводилось на хроматографе «Цвет-3006» в одноколоночном режиме на колонке фирмы «Элсико» (L=100 мм, d=3мм) с использованием сорбента элсиан-1 зернением 10мкм; элюент – бифталат калия (1,5 ммоль/дм<sup>3</sup>) со скоростью подачи 1 см<sup>3</sup>/мин и давлением 60 кг/см<sup>2</sup>. Детектирование проводилось потенциометрически. Концентрация винной кислоты устанавливалась по площади второго пика на 39 минуте выхода. Расчёт массовой концентрации винной кислоты(г/дм<sup>3</sup>) проводился по формуле.

---

<sup>1</sup> Кафедра физической и аналитической химии

<sup>2</sup> Кафедра физической и аналитической химии

<sup>3</sup> ВНИИВ и ГП, г. Ялта

<sup>4</sup> Кафедра физической и аналитической химии



$$C, \text{г/дм}^3 = \frac{0,2 \cdot S_1}{S} \cdot k,$$

Где  $S_1$  - площадь пика, соответствующего винной кислоте в исследуемом образце,  $\text{см}^2$

$S$  - площадь пика стандартного образца,  $\text{см}^2$

0,2 - массовая концентрации винной кислоты в стандартном образце,  $\text{г/дм}^3$

$k$  - коэффициент разбавления исследуемого раствора.

В основу фотометрического метода определения винной кислоты в виноматериалах положена реакция с метаванадат-ионом, вследствие которой образуется краснооранжевый комплекс. В ионообменно-фотометрическом методе для получения элюата органических кислот в качестве ионообменника использовался сильно-основной анионит АВ-17, затем элюат фотометрировался как в предыдущем методе.

Для сравнения указанных трёх методов был проведён анализ пяти проб различных вин и стандартных образцов. Проверена гипотеза линейности градуировочных графиков, оценены воспроизводимость, чувствительность и правильность результатов с применением методов математической статистики. Результаты представлены в таблице.

Из таблицы видно, что хроматографический метод определения массовой концентрации винной кислоты по сравнению с оптическими, обладает низкой воспроизводимостью, большой величиной систематической ошибки, поэтому не отвечает требованиям к количественной оценке содержания винной кислоты в вине. Фотометрический метод характеризуется высокой воспроизводимостью, малой систематической ошибкой, но область его применения ограничена белыми винами. Ионообменно-фотометрический метод характеризуется высокой чувствительностью, воспроизводимостью, широкой областью применения, но большей систематической погрешностью.

Систематическая ошибка хроматографического метода определяется, в основном, инструментальной систематической погрешностью (9,65%) и ошибкой, возникающей при выборе соотношения разбавления винообразцов. Наличие систематической ошибки в фотометрических методах требует доработки в приготовлении растворов сравнения и стандартных растворов. Последние должны иметь состав, максимально приближенный к компонентному составу исследуемого винообразца. Рекомендуется использовать метод добавок [6], позволяющий создать одинаковые условия для фотометрирования исследуемого и стандартного окрашенных растворов. С этой целью была проведена серия опытов с вином «Ркацители». Систематическая ошибка была снижена на два порядка, воспроизводимость возросла в 10 раз.

Таблица 1.

Сравнительная характеристика методов определения винной кислоты

| Винообразец                  | Хроматографический метод |       |       | Фотометрический метод |       |       | Ионообменно-фотометрический метод |       |       |
|------------------------------|--------------------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-----------------------------------|-------|-------|
|                              | С, г/л                   | S     | Ес, % | С, г/л                | S     | Ес, % | С, г/л                            | S     | Ес, % |
| 1. Жемчуг, крепленый         | 1,456<br>±0,259          | 0,209 | 17,8  | 1,573<br>±0,039       | 0,016 | 1,04  | 1,562<br>±0,054                   | 0,022 | 1,40  |
| 2. Портвейн приморский белый | 2,006<br>±0,243          | 0,196 | 12,11 | 2,145<br>±0,041       | 0,016 | 0,78  | 2,087<br>±0,058                   | 0,024 | 1,13  |
| 3. Алиготе                   | 2,780<br>±0,276          | 0,223 | 9,95  | 2,334<br>±0,042       | 0,017 | 0,73  | 2,494<br>±0,062                   | 0,025 | 1,00  |
| 4. Сухо-млинское сухое       | 3,062<br>±0,367          | 0,296 | 11,98 | 2,829<br>±0,043       | 0,017 | 0,61  | 2,616<br>±0,063                   | 0,025 | 0,97  |
| 5. Альбилио                  | 3,487<br>±0,425          | 0,343 | 12,18 | 3,936<br>±0,045       | 0,018 | 0,46  | 4,183<br>±0,078                   | 0,032 | 0,75  |

## ВЫВОДЫ

1. Произведена сравнительная характеристика методов определения массовой концентрации винной кислоты. Оценены воспроизводимость, чувствительность и правильность результатов.
2. Наиболее приемлемы, не требующим специального дорогостоящего оборудования, является ионообменно-фотометрический метод, характеризующийся высокой воспроизводимостью, широкой областью применения (для белых и красных вин). Данный метод позволяет определять винную кислоту в присутствии других органических кислот: яблочной, молочной.
3. Для белых вин может быть рекомендован фотометрический метод как экспрессный, не требующий длительной подготовки образцов вин.

## Список литературы

1. Кишковский З.Н., Скурихин И.М. Химия вина. М.: Агропроиздат, 1988. – С.33-36.
2. Рекомендации по технологии и технохимическому контролю комплексной переработки отходов виноделия. – Симфер.: Таврия, 1974. – С.64.
3. Иашвили Р.Я., Коренман Я.И., Алымова А.Т., Чкония М.И., Ляжева А.П. // Научн. труд./ Груз. политех. ин-т. 1989. -№5. С.7.
4. Симонова Н.М., Турьян Я.И., Парфентьева Т.Л., Овчинникова С.А., Арутюнян А.И. //Изв. ВУЗов. Пищевая технол. 1989. –15. С.40.
5. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел. М.: Пищ. пром. 1993. – С.15.
6. Аристова Н.И. Методика выполнения измерений.//ВНИИВ и ИП «Магарач». Ялта. 1991.

**Анотація**

*Панова Е.П., Кацева Г.М., Арістова Н.І., Сейна О.М. Порівняльна оцінка методів визначення винної кислоти. // Вчені записки ТНУ, 2000, 99, №.1,*

*Подано порівняльну оцінку трьох методів визначення винної кислоти в виноматеріалах. Висока продуктивність і мала систематична помилка притаманна фотометричним методам.*

**Summary**

*Panova E.P., Katseva G.N., Aristova N.I., Seina E.M. Comparative estimation of tartaric acid determination methods. // Uchenye zapiski TNU, 2000, 99, №.1,*

*The comparative estimation of three tartaric acid determination methods in vine materials was given. Proposed photometric methods are characterized by high productivity and low systematic error deviation.*

УДК 541.18: 532.62:537:538.971

## ВЛИЯНИЕ СВЧ-ПОЛЕЙ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Шадрин Г.Н., Крымова В.В.<sup>1</sup>, Старостенко В.В., Трунченков В.Н., Мазинев А.С.<sup>2</sup>

*Приведены результаты по воздействию сверхвысокочастотных (СВЧ) электромагнитных полей на агрегативную устойчивость водных суспензии  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$ . Получено, что с увеличением времени экспозиции активации воды в СВЧ-поле агрегативная устойчивость суспензий уменьшается по экспоненциальной зависимости.*

Ключевые слова: суспензии, сверхвысокочастотные электромагнитные поля

Анализ литературных источников показывает, что до настоящего времени механизм взаимодействия электромагнитных полей с гомогенными и гетерогенными системами остается малопонятным. Однако накопившееся достаточно большое количество экспериментальных результатов позволяет создавать эффективные технологии с использованием электромагнитных полей.

В настоящее время исследователи уделяют большое внимание влиянию СВЧ-полей на гомогенные и гетерогенные системы. Это связано с практическим использованием СВЧ-установок в медицине, биологии, биотехнологии и других областях науки и техники.

К сожалению, в печати опубликовано незначительное количество работ, в которых делаются попытки понять механизм взаимодействия СВЧ-полей с гомогенными и гетерогенными системами [1].

Поэтому представлялось интересным изучить влияние СВЧ-полей на агрегативную устойчивость суспензий  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ .

В экспериментах использовались водные суспензии  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , приготовленные на активированной в СВЧ-полях и не активированной дистиллированной воде. Дисперсность частиц, определенная методом седиментационного анализа, составила  $10^{-5}$  см. Массовая концентрация дисперсной фазы при приготовлении суспензий контролировалась с точностью до  $10^{-4}$  г. Обработка воды в СВЧ-полях проводилась в импульсном (нетепловом) режиме. Седиментацию коллоидных частиц оценивали нефелометрически.

Воздействие на суспензии осуществлялось в установке с генератором имеющим рабочую длину волны  $\lambda=10$  см. В качестве источника СВЧ электромагнитных полей использовался магнетрон МИ-387, с модулятора которого можно было задавать количество генерируемых радиоимпульсов от 1 до  $10^4$  или задавать время ра-

---

<sup>1</sup> Кафедра физической и аналитической химии

<sup>2</sup> Кафедра радиофизики и электроники, E-mail: mas@ccssu.crimea.ua

боты. Длительность радиоимпульсов прямоугольной формы  $\tau_{и}=0,5\text{ мкс}$ , период следования  $T = 10\text{ мс}$ . Мощность в импульсе не превышала  $20\text{ кВт}$ , а напряженность электрического поля в волноводе  $\sim 100\text{ кВ/м}$ . Волноводный тракт компоновался из стандартных секций сечением  $34\times 72\text{ мм}$ . За генераторной секцией располагался аттенюатор, затем располагалась секция с отверстием в широкой стенке. Далее, через направленный ответвитель вспомогательного тракта, располагалась детекторная секция, посредством которой и контролировались параметры радиоимпульсов.

Согласованная нагрузка была выполнена в виде калориметрического ваттметра МЗ-13/1. По показаниям ваттметра и известным параметрам последовательности импульсов находилась импульсная мощность. Средняя мощность последовательности радиоимпульсов не превышала  $8\text{ Вт}$ , чем обеспечивалось не тепловое воздействие на суспензию.

В качестве меры воздействия электромагнитного поля на суспензии выбирались мощность в импульсе и количество импульсов.

На основании экспериментальных данных были построены седиментационные кривые (рис.1, рис.2). Анализ полученных кривых проводили на ЭВМ с использованием программного пакета «Statistics for Windows». Экспериментально исследована зависимость агрегативной устойчивости суспензий от времени экспозиции воды в СВЧ- поле.

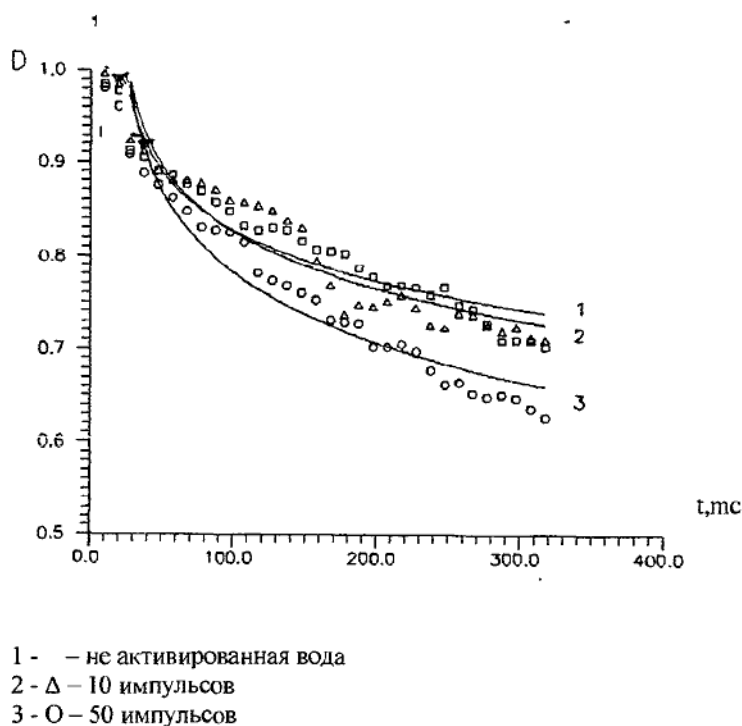


Рис. 1. Кривая седиментации водных суспензий  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до и после активации в СВЧ-поле

На основании полученных экспериментальных данных можно сказать, что с увеличением времени экспозиции активации воды в СВЧ-поле, агрегативная устойчивость суспензий уменьшается по экспоненциальной зависимости.

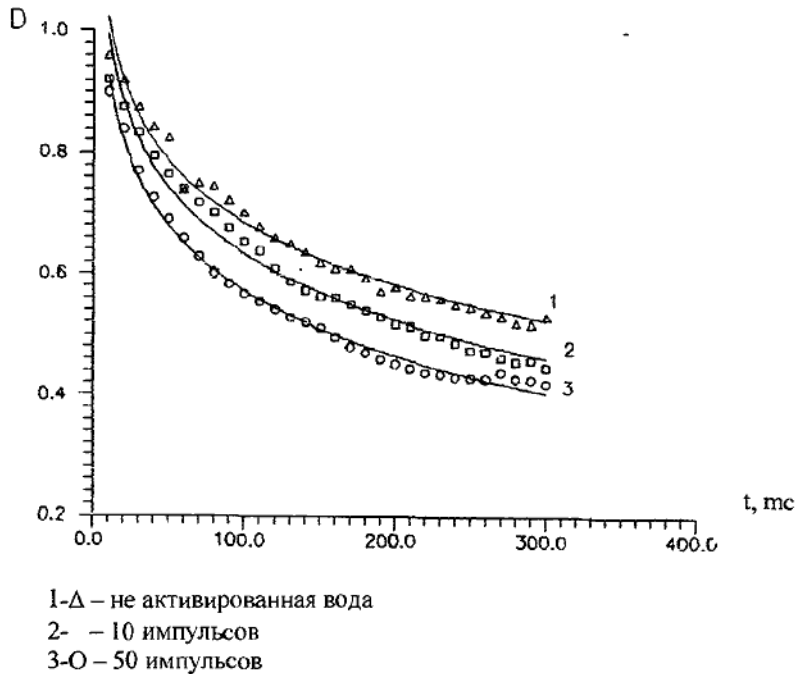


Рис 2. Кривая седиментации водных суспензий  $Fe_3O_4$  до и после активации в СВЧ-поле

Для дополнительного контроля активации воды в СВЧ-поле измеряли скачок электрического потенциала на границе раздела вода – воздух методом вибрирующего конденсатора (неконтактный метод). Было установлено, что скачок потенциала с увеличением времени экспозиции в СВЧ-поле уменьшается с -120 мВ до -40 мВ, что свидетельствует о структурной перестройке воды, связанной с переходом в более неупорядоченное состояние [2].

Полученные экспериментальные данные коррелируют с представлениями универсальной теории агрегативной устойчивости коллоидных систем Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО). При активации воды в СВЧ-поле происходит с позиций однородно-континуальной модели структуры воды смещение равновесия от квазикаркаса к кваздефекту, т.е. разрушение структуры воды [3].

Разрушение структуры воды способствует уменьшению толщины адсорбционных слоев на границе раздела дисперсная фаза – дисперсионная среда, что в свете теории ДЛФО приводит к уменьшению агрегативной устойчивости суспензий.

Необходимо отметить, что агрегативная устойчивость суспензии  $Fe_3O_4$  нарушается в меньшей степени, чем суспензии  $Fe_2O_3$ . Это связано с тем, что частицы  $Fe_2O_3$

обладают парамагнитными свойствами, а у частиц  $Fe_3O_4$  эти свойства выражены незначительно. Поэтому природа контактных взаимодействий частиц  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  будет различаться.

Для подтверждения высказанных выше соображений было проведено измерение электрокинетических потенциалов частиц  $Fe_2O_3$  и  $Fe_3O_4$  электроосмотическим методом, численные значения которых составили: для  $Fe_2O_3$  –  $+3.2 \cdot 10^{-6}$  В, для  $Fe_3O_4$  –  $-3,4 \cdot 10^{-7}$  В.

Как видно, электрокинетические потенциалы оксидов различаются по знаку и абсолютной величине. Учитывая, что электрокинетический потенциал  $Fe_2O_3$  на порядок больше, чем  $Fe_3O_4$ , совершенно понятно различие в агрегативной устойчивости этих оксидов.

### Список литературы

1. Окресс Э., СВЧ - энергетика: т.3. – М.: Мир, 1971. – 248с.
2. Шадрин Г.Н., Таримов О.Е., Щербуха А.В., Крымова В.В. Хентов В.Я. Зависимость электрического потенциала на границе раздела раствор - воздух от концентрации тритерпеновых гликозидов //Украинский химический журнал. - 1996. – Т.62. №11. – С.44.
3. Яшкичев В.И., Самойлов О.Я., Фишер И.З. Об асимметрии распределения координационного числа молекул в воде //Докл. АН СССР. – 1959. – Т.125. №2. – С.356-358.

### Анотація

*Шадрин Г. М., Крымова В.В., Старостенко В. В., Трунченков В. М., Мазинов А. С. Вплив ЗВЧ – полів на агрегативну тривалість дисперсних систем // Вчені записки ТНУ, 2000*

*Приведені результати з впливу зверхвисочастотних (ЗВЧ) електромагнітних полів на агрегативну тривалість водних суспензій  $Fe_2O_3$  та  $Fe_3O_4$ . Отримане, що з збільшенням часу експозиції активації води у ЗВЧ - поле агрегативна тривалість суспензій зменшується по експоненціальній залежності.*

### Summary

*Shadrin G.N., Krumova V.V., Starostenko V.V., Truchenkov V.N., Mazinov A.S. Influencing of a microwave of fields on aggregate stability of disperse systems. // Uchenye zapiski TNU, 2000, , No*

*The outcomes on influence of superhigh frequency (SHF) electromagnetic fields on aggregate stability water suspension  $Fe_2O_3$  and  $Fe_3O_4$  are adduced. The aggregate stability of suspension to decreases on exponential relation with increase the time-exposure of activation water in SHF – field.*

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| <i>Котэв С. Ф.</i><br><b>КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ КОНКУРЕНТНЫХ<br/>ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА УРОВНЕ СООБЩЕСТВА.<br/>II. ДВУХВИДОВЫЕ СООБЩЕСТВА ОДНОЛЕТНИКОВ</b> .....   | 3  |
| <i>Евстафьева И. А.</i><br><b>ФИЗИЧЕСКАЯ НАГРУЗКА КАК ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПРОБА<br/>ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ КОМПЕНСИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ<br/>СЕРДЕЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ У ДЕТЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ<br/>СОДЕРЖАНИЕМ РТУТИ В ВОЛОСАХ</b> .....                                | 9  |
| <i>Бойко Г. Е., Ивашов А. В.</i><br><b>ВОЗРАСТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭКСКРЕЦИИ ВЕЩЕСТВ<br/>ВТОРИЧНОГО МЕТАБОЛИЗМА ЛИСТЬЕВ ДУБА ПУШИСТОГО<br/>ГУСЕНИЦАМИ ЗЕЛеной ДУБОВОЙ ЛИСТОВЕРТКИ</b> .....  | 14 |
| <i>Апостолов Л. Г., Симчук А. П., Григорьев С. Г., Мельничук С. А.</i><br><b>ВЛИЯНИЕ СУБЛЕТАЛЬНЫХ ДОЗ БИОПРЕПАРАТОВ<br/>НА ГЕНЕТИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ПОПУЛЯЦИЙ КАРТОФЕЛЬНОЙ МОЛИ<br/>ПО ЛОКУСАМ ЭСТЕРАЗЫ И АЛЬДЕГИДДЕГИДРОГЕНАЗЫ</b> .....         | 19 |
| <i>Стрюков А. А.</i><br><b>CORYNOSOMA PSEUDOHAMANNI ZDZITOWIECKI, 1984<br/>(ACANTHOSERPHALA, POLYMORPHIDAE) – ПАРАЗИТ<br/>ТЮЛЕНЯ-КРАБОЕДА LOBODON CARCINORHAGUS HOMBROUN AND<br/>JACQUINOT, 1842 ИЗ ТИХООКЕАНСКОГО СЕКТОРА АНТАРКТИКИ</b> ..... | 24 |
| <i>Мананкова О. П.</i><br><b>РОЛЬ СВЕТА И ЭНДОГЕННЫХ ГИББЕРЕЛИНОВ<br/>В МОРФОГЕНЕЗЕ ПОБЕГОВ ВИНОГРАДА</b> .....   | 29 |
| <i>Костюченко О. В., Кореньюк И. И.</i><br><b>ЭНДОГЕННАЯ ПЕЙСМЕКЕРНАЯ АКТИВНОСТЬ<br/>ИЗОЛИРОВАННЫХ НЕЙРОНОВ МОЛЛЮСКА</b> .....  | 34 |
| <i>Иванов С. П.</i><br><b>ВОЗНИКНОВЕНИЕ И ЭВОЛЮЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ<br/>НЕЗДОСТРОИТЕЛЬНЫХ ИНСТИНКТОВ ПЧЕЛ МЕГАХИЛИД<br/>(APOIDEA: MEGACHILIDAE)</b> .....   | 42 |
| <i>Калинина Н. А., Кабузенко С. Н.</i><br><b>ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДНОГО ЗАСОЛЕНИЯ И РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА<br/>НА СОДЕРЖАНИЕ БЕЛКА И АКТИВНОСТЬ ПЕРОКСИДАЗЫ<br/>В КОРНЯХ КУКУРУЗЫ</b> .....   | 58 |
| <i>Анашкин О. В.</i><br><b>ФУНКЦИИ ЛЯПУНОВА В ЗАДАЧЕ<br/>ОБ ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ</b> .....   | 63 |
| <i>Белан Е. П.</i><br><b>СУЩЕСТВОВАНИЕ СЧЕТНОГО ЧИСЛА БЕГУЩИХ ВОЛН<br/>ФУНКЦИОНАЛЬНО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ</b> .....   | 69 |



|   |            |
|---|------------|
| <i>Вронский Б. М.</i><br><b>О СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЯХ СЖИМАЕМОЙ<br/>СТРАТИФИЦИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ .....</b>  | <b>75</b>  |
| <i>Закора Д. А.</i><br><b>О СВОЙСТВАХ БАЗИСНОСТИ И АСИМПТОТИКЕ СПЕКТРА<br/>В ОДНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЗАДАЧЕ ГИДРОДИНАМИКИ .....</b>  | <b>78</b>  |
| <i>Иванов Ю. Б.</i><br><b>СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ОДНОГО ОПЕРАТОРНОГО ПУЧКА,<br/>ПРЕВЫШАЮЩИЕ ПАРАМЕТР КОРИОЛИСА .....</b>  | <b>84</b>  |
| <i>Орлов И.В.</i><br><b>ПРИНЦИПЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО АНАЛИЗА В ШКАЛАХ<br/>ПРОСТРАНСТВ: ТЕОРЕМА ХАНА-БАНАХА .....</b>  | <b>89</b>  |
| <i>Персидский С. К., Дрёмов С. Ю.</i><br><b>К ВОПРОСУ О ЗНАКООПРЕДЕЛЕННОСТИ<br/>КВАДРАТИЧНЫХ ФОРМ В КОНУСЕ .....</b>  | <b>96</b>  |
| <i>Андреева Л.Ю., Бержанский В.Н., Полулях С.Н., Швец М.</i><br><b>СИГНАЛЫ ЯМР В ПРИМЕСНЫХ МАГНЕТИКАХ.....</b>  | <b>101</b> |
| <i>Таран Е. П.</i><br><b>ВЛИЯНИЕ ВЫСШИХ ТИПОВ ВОЛН НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ<br/>ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ВБЛИЗИ НЕОДНОРОДНОСТИ .....</b>  | <b>107</b> |
| <i>Фридман Ю.А., Космачев О.А.</i><br><b>ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХОСНОГО НЕГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО<br/>ФЕРРОМАГНЕТИКА ВО ВНЕШНЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ.....</b>   | <b>113</b> |
| <i>Бержанский В. Н., Сорокин Ю. В.</i><br><b>ЭФФЕКТЫ КОВАЛЕНТНОСТИ И ЭЛЕКТРОН-ЯДЕРНЫЕ<br/>ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ШПИНЕЛЯХ ХРОМА.....</b>                                       | <b>120</b> |
| <i>Сапига А. В., Сергеев Н. А.</i><br><b>ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ<br/>В НАТРОЛИТЕ МЕТОДОМ ЯМР .....</b>  | <b>131</b> |
| <i>Евдокимов С. В., Яценко А. В.</i><br><b>ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ<br/>ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В КРИСТАЛЛАХ <math>\text{LiNbO}_3: \text{Fe}</math>.....</b>               | <b>137</b> |
| <i>Прокопов А. Р., Недвига А. С., Сурова Н. А.</i><br><b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА VI-СОДЕРЖАЩИХ ФЕРРИТ-<br/>ГРАНАТОВЫХ ПЛЕНОК С АНИЗОТРОПИЕЙ ТИПА "УГЛОВАЯ ФАЗА" .....</b>            | <b>141</b> |
| <i>Лесяков А.П.</i><br><b>ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ ЗАМКНУТОЙ НУЛЬ-<br/>СТРУНЫ В ОДНОРОДНОМ ПОЛЕ ЭЙНШТЕЙНА-МАКСВЕЛЛА<br/>С ОДНОРОДНЫМ НЕИЗОТРОПНЫМ ТЕНЗОРОМ МАКСВЕЛЛА .....</b> | <b>145</b> |
| <i>Рябушкин Д.С., Сергеев Н.А.</i><br><b>ДВУХИМПУЛЬСНЫЕ ЭХО ЯМР В ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ.....</b>  | <b>149</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <i>Стругацкий М. Б., Скибинский К. М.</i><br><b>КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ БЛОКИ И ТОНКАЯ СТРУКТУРА<br/>МАГНИТОАКУСТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В БОРАТЕ ЖЕЛЕЗА.....</b>   | <b>153</b> |
| <i>Шульгин В.Ф., Пантелеева Е. В.</i><br><b>КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ 3-D-МЕТАЛЛОВ<br/>С N-ПАРА-КАРБОКСИФЕНИЛ-<math>\beta</math>-D-ГЛЮКОЗАМИНОМ .....</b>                                     | <b>158</b> |
| <i>Костык С.В., Алексашкин И.В., Хлевная Е.Г., Першина Е.Д., Грошенко Н.А.</i><br><b>ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ .....</b>   | <b>164</b> |
| <i>Кропотов В.А.</i><br><b>АППРОКСИМАЦИЯ КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ<br/>ЛОГАРИФМИЧЕСКИМИ ЗАВИСИМОСТЯМИ. ОБРАБОТКА ТИТРОВАНИЯ<br/>ДВУХОСНОВНОЙ КИСЛОТЫ КАК СМЕСИ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ.....</b> | <b>172</b> |
| <i>Федоренко А.М., Хоменков В.В.</i><br><b>РАЦИОНАЛЬНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ<br/>РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ.....</b>   | <b>180</b> |
| <i>Куркчи Э. У., Федоренко А. М., Куркчи У.М.</i><br><b>РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА СУРЬМЫ (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ<br/>МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ И ГИДРОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ, БАРИЯ .....</b>                             | <b>185</b> |
| <i>Панова Э.П., Кацева Г.Н., Аристова Н.И., Сеина Е.М..</i><br><b>СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ<br/>ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИННОЙ КИСЛОТЫ .....</b>  | <b>189</b> |
| <i>Шадрин Г.Н., Крымова В.В., Старостенко В.В., Трунченков В.Н., Мазинев А.С.</i><br><b>ВЛИЯНИЕ СВЧ-ПОЛЕЙ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ<br/>ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....</b>                                   | <b>193</b> |