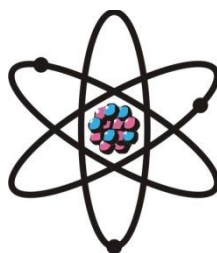


ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ,
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Журнал основан
в январе 1952 г.



№ 1 (146)
2012 г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

М.И.Илолов – главный редактор, академик, доктор физико-математических наук, профессор; **С.О.Одинаев** – зам.главного редактора, академик, доктор физико-математических наук, профессор; **Н.Г.Сапожников** – ответственный секретарь; **Х.М.Ахмедов** – академик, доктор химических наук; **П.Б.Бабаджанов** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **И.Н.Ганиев** – академик, доктор химических наук, профессор; **Р.М.Марупов** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **У.М.Мирсаидов** – академик, доктор химических наук, профессор; **Х.Х.Муминов** – член-корреспондент, доктор физико-математических наук, профессор; **С.Х.Негматуллаев** – академик, доктор технических наук; **Н.Р.Раджабов** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **З.Х.Рахмонов** – член-корреспондент, доктор физико-математических наук, профессор; **З.Д.Усманов** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **А.Р.Файзиев** – член-корреспондент, доктор геолого-минералогических наук, профессор; **Д.Х.Халиков** – академик, доктор химических наук, профессор.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

- М.Ш.Шабозов, Н.М.Мамадаёзов.** О неравенствах типа Джексона-Стечкина и значения поперечников некоторых классов функций, задаваемых усредненными модулями непрерывностями в пространстве L_2 7
- Я.Т.Мегралиев, А.Х.Сатторов.** Обратная краевая задача для одного уравнения Буссинеска четвертого порядка с дополнительным интегральным условием 19
- М.Ш.Халилова, И.Д.Нуров.** Бифуркационные явления со слабоосциллирующими параметрами негладких систем 32

ФИЗИКА

- Т.Х.Салихов.** Тепловая нелинейность в оптоакустике (Обзор) Часть II. Тепловая нелинейность в фототепловых задачах в физике твёрдых тел 40

И.Исмаилов, М.Содиков, С.Шарипов. Некоторые характеристики монокристаллических и пористых кристаллов кремния, арсенида галлия и фосфида индия..... 52

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М.И.Абдулхаева, О.А.Азизкулова. ИК-спектроскопическое исследование 1-метил-2-меркаптоимидазольных координационных соединений молибдена (v) 59

ФАРМАКОЛОГИЯ, ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П.И.Арипджанова, А.Б.Кимсанов, Р.А.Олимов, О.Савриев, К.Х.Хайдаров, М.Б.Каримов. Фармакологические исследования 4-алкоксиметил-2,2-диалкоксиметил-1,3-диоксоланов..... 65

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А.А.Фармони, Ш.Аббоси, К.М.Каримов, З.К.Мухидинов, Д.Х.Халиков. Ультрочувствительный метод адсорбционно-инверсионной вольтамперометрии для определения олова с использованием N-нитрозо-N-фенилгидроксиламина как селективного хелатирующего агента 70

Р.Усманов, М.С.Кучаров, У.Р.Усманов, М.А.Куканиев. Влияние моноэтаноламиновой соли гудрона растительных масел на свойства нестабильных гетерогенных дисперсных систем нефтяного пласта 78

Ш.Р.Самихов, З.А.Зинченко, Б.А.Бобохонов. Изучение кинетики процесса цианирования золотосодержащих руд Таджикистана 85

Б.Б.Эшов, М.Б.Раззози, А.Бадалов. Энтальпии растворения сплавов и образования интерметаллидов систем алюминий-лантан и алюминий-церий 92

ГЕОХИМИЯ

А.Р.Файзиев, Н.С.Сафаралиев. Содержание литофильных элементов в минералах Шохкадамбулакского месторождения (Карамазар) 100

ХРОНИКА

Д.Н.Пачаджанов, С.Т.Благовещенская. Малой академии наук исполнилось 40 лет 107

ЮБИЛЕЙ УЧЁНОГО

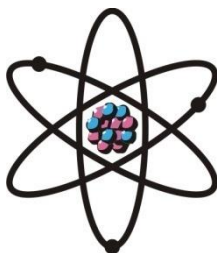
Академику Д.Х.Халикову – 70 лет 114

ПАМЯТИ УЧЁНОГО

Саид-Мамед Насырович Каримов (20.05.1936-16.01.2012)..... 120

**ШҮЪБАИ
ИЛМҲОИ ФИЗИКАЮ МАТЕМАТИКА,
ХИМИЯ, ГЕОЛОГИЯ ВА ТЕХНИКА**

Маҷалла аз моҳи
январӣ соли 1952
нашр мешавад



№ 1 (146)
с. 2012

ҲАЙАТИ ТАҲРИРИЯ:

М.И.Илолов – сармуҳаррир, академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **С.О.Одинаев** – муовини сармуҳаррир, академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **Н.Г.Сапожников** – котиби масъул; **Ҳ.М.Аҳмедов** – академик, доктори илми химия; **Р.Б.Бобочонов** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **И.Н.Ғаниев** – академик, доктори илми химия, профессор; **Р.М.Маърупов** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **Ҷ.М.Мирсаидов** – академик, доктори илми химия, профессор; **Ҳ.Ҳ.Муминов** – узви вобаста, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **С.Х.Неъматуллоев** – академик, доктори илмҳои техника; **З.Ҳ.Раҳмонов** – узви вобаста, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **Н.Р.Раҷабов** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **З.Ҷ.Усмонов** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **А.Р.Ғайзиев** – узви вобаста, доктори илмҳои геология ва минералогия, профессор; **Ҷ.Х.Холиқов** – академик, доктори илми химия, профессор.

МУНДАРИҶА

МАТЕМАТИКА

- М.Ш.Шабозов, Н.М.Мамадаёзов.** Нобаробариҳои намуди Ҷексон-Стечкин ва қимати қутрҳои баъзе синфи функсияҳои ба воситаи модули суфта додасуда дар фазои L_2 7
- Я.Т.Меғралиев, А.Х.Сатторов.** Масъалаи канории баракс барои як муодилаи тартиби чоруми Буссинеска бо шартҳои иловагии интегралӣ 19
- М.Ш.Халилова, И.Ҷ.Нуров.** Ҳалҳои бифуркатсионӣ дар системаҳои ғайрисуфтаи параметрҳояш сустивазшаванда 32

ФИЗИКА

- Т.Ҳ.Солиҳов.** Ғайрихаттии ҳароратӣ дар оптоакустика (Тафсир). Қисми II. Ғайрихаттии ҳароратӣ дар масъалаҳои фотоҳароратии физикаи қисмҳои саҳт. 40

И.Исмаилов, М.Содиқов, С.Шарипов. Баъзе хусусиятҳои монокристаллҳо ва кристаллҳои сувоқчадор дар асоси кремний, арсениди галлий ва фосфиди индий ... **52**

ХИМИЯИ ҒАЙРИОРГАНИКӢ

М.И.Абдулхаева, О.А.Азизқулова. Таҳқиқи ИК- спектроскопии пайвастиҳои координатсионии молибден (V) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол **59**

ФАРМАКОЛОГИЯ, ХИМИЯИ ОРГАНИКӢ

П.И.Орифҷонова, А.Б.Кимсанов, Р.А.Олимов, О.Савриев, К.Х.Ҳайдаров, М.Б.Каримов. Таҳқиқоти фармакологии 4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксоланҳо **65**

ХИМИЯИ ФИЗИКАВӢ

А.А.Фармонӣ, Ш.Аббосӣ, К.М.Каримов, З.Қ.Муҳидинов, Д.Х.Холиқов. Усули дақиқи таҷриба қалағӣ бо волтаметр метрии адсорбсионӣ-инверсионӣ дар иштироки N-нитрозо-N-фенилгидроксиламин ҳамчун моддаи хелаткунанда **70**

Р.Усмонов, М.С.Кучаров, У.Р.Усмонов, М.А.Куканиев. Таъсири намакҳои моноэтаноламини гудронии рағғани растани ба хосиятҳои системаи ноустувори дисперсии гетерогении қабатҳои нефтдор **78**

Ш.Р.Самиҳов, З.А.Зинченко, Б.А.Бобоҳонов. Омӯзиши рағғанди кинетикии сианидонидани конҳои тиллодори Тоҷикистон **85**

Б.Б.Эшов, М.Б.Разози, А.Б.Бадалов. Энтальпияи ҳалшавии ҳӯлаҳо ва ҳосилшавии интерметаллидҳои системаҳои алюминий-лантан ва алюминий-серий **92**

ГЕОХИМИЯ

А.Р.Файзиев, Н.С.Сафаралиев. Миқдори элементҳои литофилӣ дар минералҳои кони Шохқадамбулак (Қаромазор) **100**

ХРОНИКА

Д.Н.Почочонов, С.Т.Благовешенская. Академияи хурди илмҳо – 40 сола шуд **107**

ЧАШНИ ОЛИМОН

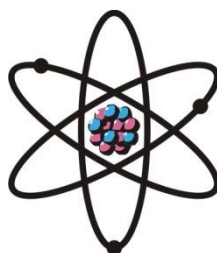
Академик Д.Х.Холиқов - 70 сол **114**

ЁДБУДИ ОЛИМ

Саид-Мамед Насырович Каримов (20.05.1936-16.01.2012) **120**

**DEPARTMENT OF
PHYSICAL, MATHEMATICAL, CHEMICAL,
GEOLOGICAL AND TECHNICAL SCIENCES**

The journal was established
in January 1952



№ 1 (146)
2012

EDITORIAL BOARD

Prof. **Mamadsho Ilolov**, Doctor of Physical and Mathematical, Editor-in-Chief; Prof. **Saidmukhammad Odinaev**, Doctor of Physical and Mathematical, Deputy Editor-in-Chief; **Nikolay Sapozhnikov**, Secretary; **Khakim Akhmedov**, Doctor of Chemistry; Prof. **Pulat Babadzhanov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **Abdulkhak Faysiev**, Doctor of Geology and Mineralogy; Prof. **Izatullo Ganiev**, Doctor of Chemistry; Prof. **Dzhuraboy Khalikov**, Doctor of Chemistry; Prof. **Rakhim Marupov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **Ulmas Mirsaidov**, Doctor of Chemistry; Prof. **Khikmat Muminov**, Doctor of Physical and Mathematical; **Sabit Negmatullaev**, Doctor of Engineering; Prof. **Nusrat Rajabov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **Zarullo Rakhmonov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **Zafar Usmanov**, Doctor of Physical and Mathematical.

CONTENTS

MATHEMATICS

- M.Sh.Shabozov, N.M.Mamadayozov.** On Jackson-Stechkin type of inequality and the values of some widths for classes of functions given by modulus smoothness in L_2 space..... 7
- Ya.T.Megraliev, A.Kh.Sattorov.** Inverse problem for the fourth order pseudohyperbolic equations with nonselfadjoint boundary conditions 19
- M.Sh.Khalilova, I.J.Nurov.** Bifurcation phenomenon with slowly changing parameters of the non-smooth systems 32

PHYSICS

- T.Kh.Salikhov.** Thermal nonlinearity in optoacoustic (Review). Part II. Thermal nonlinearity in photothermal problems of physics of solids 40
- I.Ismoilov, M.Sadikov, S.Sharipov.** Some characteristics monocrystals and porous crystals silicon, gallium arsenic and indium phosphor 52

INORGANIC CHEMISTRY

M.I.Abdul Khaeva, O.A.Azizkulova. IR-spectroscopic study of coordination compounds of molybdenum (v) with 1-methyl-2-mercaptoimidazole **59**

PHARMACOLOGY, ORGANIC CHEMISTRY

P.I.Aripdzhanova, A.B.Kimsanov, R.A.Olimov, O.Savriev, K.H.Khaydarov, M.B.Karimov. Pharmacological research 4-alkoxymethyl-2,2-dialkoxymethyl-1,3-dioxolane **65**

PHYSICAL CHEMISTRY

A.A.Farmany, S.H.Abbosi, K.M.Karimov, Z.K.Muhidinov, D.Kh.Khalikov. Ultra-sensitive quantification of sub-nanomolar levels of tin by adsorptive stripping voltammetry by using N-nitroso-N-phenylhydroxylamine as a selective chelating agent..... **70**

R.Usmanov, M.S.Kucharov, U.R.Usmanov, M.A.Kukaniev. The influence of monoethanolamine tar salts of plant oils on the properties of unstable dispersed heterogeneous systems of oil reservoir **78**

Sh.R.Samikhov, Z.A.Zinchenko, B.A.Bobokhonov. Studying of kinetic of gold cyanation process from deposits of ores of Tajikistan..... **85**

B.B.Eshov, M.B.Razazi, A.B.Badalov. Entalpii dissolutions alloy and formation intermetallids systems aluminum-lanthanum and aluminum-cerium **92**

GEOCHEMISTRY

A.R.Fayziev, N.S.Safaraliev. The maintenance lithophil elements in minerals of Shohkadambulaks deposit (Qaramazar)..... **100**

CHRONICLE

D.N.Pachadzhonov, S.T.Blagoveshenskaya. The Junior Academy of Sciences celebrates 40 years **107**

JUBILEE OF SCIENTIST

Academician D.Kh.Khalikov - 70 year old..... **114**

MEMORY OF SCIENTIST

Said-Mamed Nasirovich Karimov (20.05.1936-16.01.2012) **120**

УДК 517.5

М.Ш.ШАБОЗОВ, Н.М.МАМАДАЁЗОВ*

**О НЕРАВЕНСТВАХ ТИПА ДЖЕКСОНА-СТЕЧКИНА И ЗНАЧЕНИЯ
ПОПЕРЕЧНИКОВ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ФУНКЦИЙ,
ЗАДАВАЕМЫХ УСРЕДНЕННЫМИ МОДУЛЯМИ НЕПРЕРЫВНОСТЯМИ
В ПРОСТРАНСТВЕ L_2**

Поступила в редакцию 11.11.2011 г.

*Институт математики АН Республики Таджикистан,
Хорогский государственный университет им. М.Назаршоева*

В работе найдены некоторые точные неравенства типа Джексона-Стечкина, содержащие наилучшие приближения и усредненные значения модулей непрерывности m -го порядка периодических дифференцируемых функции $f(x)$ в пространстве L_2 . Даны приложения полученных результатов в задаче вычисления точных значения n -поперечников классов функций, задаваемых усредненными модулями непрерывности высших порядков r -ых производных функций.

Ключевые слова: неравенство Джексона-Стечкина – наилучшие приближения – модуль непрерывности – n -поперечники.

Под неравенствами Джексона-Стечкина в рассматриваемом нормированном пространстве понимают неравенства, в которых величина наилучшего приближения функции конечномерным подпространством оценивается через некоторую характеристику ее гладкости (см., например, [1]-[12] и приведенную там литературу).

1. Обозначим через \mathbb{N} множество натуральных чисел; $\mathbb{Z}_+ = \mathbb{N} \cup \{0\}$; \mathbb{R}_+ – множество положительных чисел; $L_2 := L_2[0, 2\pi]$ – пространство суммируемых с квадратом по Лебегу 2π -периодических действительных функций с конечной нормой

Адрес для корреспонденции: Шабозов Мирганд Шабозович. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1, Институт математики АН РТ. E-mail: shabozov@mail.ru

$$\|f\| := \|f\|_{L_2} = \left(\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} |f(x)|^2 dx \right)^{1/2}.$$

Множество всех тригонометрических полиномов

$$T_{n-1}(x) = \frac{\alpha_0}{2} + \sum_{k=1}^{n-1} (\alpha_k \cos kx + \beta_k \sin kx)$$

порядка $n-1$ обозначим через T_{2n-1} . Если $S_n(f, x)$ – частичная сумма порядка n ряда Фурье функции $f(x)$

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos kx + b_k \sin kx),$$

$$S_n(f, x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^n (a_k \cos kx + b_k \sin kx),$$

то хорошо известно свойство частичной суммы ряда Фурье функции, которое состоит в том, что наилучшее приближение $f(x)$ в метрике пространства L_2 тригонометрическими полиномами $T_{n-1}(x) \in \mathcal{T}_{2n-1}$ реализуется частичной суммой ряда Фурье $S_{n-1}(f, x)$, то есть,

$$\begin{aligned} E_n(f) &:= E_n(f, \mathcal{T}_{2n-1})_{L_2} = \inf \left\{ \|f - T_{n-1}\| : T_{n-1}(x) \in \mathcal{T}_{2n-1} \right\} = \\ &= \|f - S_{n-1}(f)\| = \left\{ \sum_{k=n}^{\infty} (a_k^2 + b_k^2) \right\}^{1/2} := \left\{ \sum_{k=n}^{\infty} \rho_k^2 \right\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (1)$$

где, ради простоты, положено: $\rho_k^2 = a_k^2 + b_k^2$, $k \geq n$, $a_k := a_k(f)$, $b_k := b_k(f)$ – косинус- и синус-коэффициенты Фурье.

Через $L_2^{(r)}$ ($r \in \mathbb{Z}_+$; $L_2^{(0)} \equiv L_2$) обозначим множество функций $f(x) \in L_2$, у которых производные $(r-1)$ -го порядка абсолютно непрерывны, а производные r -го порядка $f^{(r)}(x) \in L_2$.

Модуль непрерывности произвольной 2π -периодической измеримой и суммируемой с квадратом функции $f(x) \in L_2$ определяем посредством равенства

$$\omega(f, t) := \sup \{ \Delta(f, h) : h \leq t \} = \sup \{ \|f(\cdot + h) - f(\cdot)\| : |h| \leq t \}.$$

Л.В.Тайков [2] доказал, что для произвольной функции $f(x) \in L_2^{(r)}$, у которой $f^{(r)}(x)$ не эквивалентно константе, при условии $0 < nh \leq \pi / 2$, справедливы равенства

$$\sup_{\substack{f \in L_2^{(r)} \\ f^{(r)} \neq \text{const}}} \frac{E_{n-1}^2(f)}{\int_0^h \omega^2(f^{(r)}, t) dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{n}{nt - \sin nt} \cdot \frac{1}{n^{2r}}. \quad (2)$$

В данной работе будут указаны некоторые точные неравенства, содержащие наилучшие приближения и усредненные модули непрерывности функции $f(x) \in L_2$, являющиеся обобщением равенства (2), а также точные значения различных n -поперечников классов периодических дифференцируемых функций, определяемых модулями непрерывности $f^{(r)}(x) \in L_2$.

Теорема 1. Для любого $r \in \mathbb{Z}_+$, $n \in \mathbb{N}$ и $h \in (0, \pi / n]$ справедливы равенства

$$\sup_{\substack{f \in L_2^{(r)} \\ f^{(r)} \neq \text{const}}} \frac{E_{n-1}^2(f)}{\int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f^{(r)}, u) du \right) dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{n}{nh - Si(nh)} \cdot \frac{1}{n^{2r}}, \quad (3)$$

где $Si(t) = \int_0^t u^{-1} \sin u du$ – интегральный синус.

Доказательство. Без ограничения общности можно ограничиться функциями $f(x)$, которые ортогональны всем полиномам $T_{n-1}(x) \in \mathcal{T}_{2n-1}$

$$f(x) \sim \sum_{k=n}^{\infty} (a_k \cos kx + b_k \sin kx).$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta^2(f, h) &= \|f(\cdot + h) - f(\cdot)\|^2 = \\ &= \sum_{k=n}^{\infty} \rho_k^2 \left(2 \sin \frac{kh}{2} \right)^2 = 2E_{n-1}^2(f) - 2 \sum_{k=n}^{\infty} \rho_k^2 \cos kh. \end{aligned}$$

Интегрируя полученное равенство по h , $0 \leq h \leq t$, получим

$$2t \cdot E_{n-1}^2(f) = 2 \sum_{k=n}^{\infty} \rho_k^2 \cdot \frac{1}{k} \sin kt + \int_0^t \Delta^2(f, h) dh,$$

откуда, учитывая неравенство $\Delta^2(f, h) \leq \omega^2(f, h)$, находим

$$E_{n-1}^2(f) \leq \sum_{k=n}^{\infty} \rho_k^2 \cdot \frac{\sin kt}{kt} + \frac{1}{2t} \int_0^t \omega^2(f, u) du.$$

Интегрируя последнее неравенство по t в пределах от 0 до h и поделив обе части полученного соотношения на h , будем иметь

$$E_{n-1}^2(f) \leq \sum_{k=n}^{\infty} \rho_k^2 \cdot \frac{Si(kh)}{kh} + \frac{1}{2h} \int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f, u) du \right) dt. \quad (4)$$

Пользуясь очевидным равенством

$$\sup \left\{ \frac{Si(kh)}{kh} : k \geq n \right\} = \frac{Si(nh)}{nh},$$

из (4) приходим к неравенству

$$E_{n-1}^2(f) \leq \frac{1}{2h} \left(1 - \frac{Si(nh)}{nh} \right)^{-1} \cdot \int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f, u) du \right) dt. \quad (5)$$

Если учесть, что для $f \in L_2^{(r)}$ $\omega^2(f, u) \leq n^{-2r} \omega^2(f^{(r)}, u)$, $0 \leq u \leq t$, то неравенство (5) примет вид

$$E_{n-1}^2(f) \leq \frac{1}{2} \frac{n}{nh - Si(nh)} \cdot \frac{1}{n^{2r}} \int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f^{(r)}, u) du \right) dt$$

или что то же

$$\frac{E_{n-1}^2(f)}{\int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f^{(r)}, u) du \right) dt} \leq \frac{1}{2} \frac{n}{nh - Si(nh)} \cdot \frac{1}{n^{2r}}. \quad (6)$$

Так как неравенство (6) справедливо для любого $f(x) \in L_2^{(r)}$, то, переходя к верхним граням по всем функциям $f \in L_2^{(r)}$, мы получим оценку сверху для величины, стоящей в левой части равенства (3):

$$\sup_{\substack{f \in L_2^{(r)} \\ f^{(r)} \neq \text{const}}} \frac{E_{n-1}^2(f)}{\int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f^{(r)}, u) du \right) dt} \leq \frac{1}{2} \cdot \frac{n}{nh - \text{Si}(nh)} \cdot \frac{1}{n^{2r}}. \quad (7)$$

Для получения оценки снизу, равной величине правой части неравенства (7), рассмотрим функцию $f_0(x) = \cos nx \in L_2^{(r)}$. Для этой функции, как легко проверить,

$$E_{n-1}(f_0) = 1, \omega^2(f_0^{(r)}, u) = 2n^{2r}(1 - \cos nu),$$

$$\int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f_0^{(r)}, u) du \right) dt = 2n^{2r}h \left(1 - \frac{\text{Si}(nh)}{nh} \right).$$

Следовательно, справедлива оценка снизу

$$\begin{aligned} \sup_{\substack{f \in L_2^{(r)} \\ f^{(r)} \neq \text{const}}} \frac{E_{n-1}^2(f)}{\int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f^{(r)}, u) du \right) dt} &\geq \frac{E_{n-1}^2(f_0)}{\int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f_0^{(r)}, u) du \right) dt} = \\ &= \frac{1}{2n^{2r}h \left(1 - \frac{\text{Si}(nh)}{nh} \right)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{n}{nh - \text{Si}(nh)} \cdot \frac{1}{n^{2r}}. \end{aligned} \quad (8)$$

Требуемое равенство (1) получим из сопоставления неравенств (7) и (8), чем и завершаем доказательство теоремы 1.

2. Для формулировки последующих результатов нам понадобятся необходимые понятия и определения. Пусть $S = \{g : \|g\|_{L_2} \leq 1\}$ – единичный шар в пространстве L_2 ; \mathfrak{M} – выпуклое центрально-симметричное подмножество из L_2 ; $\Lambda_n \subset L_2$ – n -мерное подпространство; $\Lambda^n \subset L_2$ – подпространство коразмерности n ; $\mathcal{L} : L_2 \rightarrow \Lambda_n$ – непрерывный линейный оператор, переводящий элементы пространства L_2 в Λ_n ; $\mathcal{L}^\perp : L_2 \rightarrow \Lambda_n$ – непрерывный оператор линейного проектирования L_2 на подпространство Λ_n Величины

$$b_n(\mathfrak{M}, L_2) = \sup \left\{ \sup \{ \varepsilon > 0; \varepsilon S \cap \Lambda_{n+1} \subset \mathfrak{M} \} : \Lambda_{n+1} \subset L_2 \right\},$$

$$d^n(\mathfrak{M}, L_2) = \inf \left\{ \sup \{ \|f\| : f \in \mathfrak{M} \cap \Lambda^n \} : \Lambda^n \subset L_2 \right\},$$

$$d_n(\mathfrak{M}, L_2) = \inf \left\{ \sup \left\{ \inf \{ \|f - \varphi\| : \varphi \in \Lambda_n \} : f \in \mathfrak{M} \right\} : \Lambda_n \subset L_2 \right\},$$

$$\lambda_n(\mathfrak{M}, L_2) = \inf \left\{ \inf \left\{ \sup \left\{ \|f - \mathcal{L}f\| : f \in \mathfrak{M} \right\} : \mathcal{L}L_2 \subset \Lambda_n \right\} : \Lambda_n \subset L_2 \right\},$$

$$\Pi_n(\mathfrak{M}, L_2) = \inf \left\{ \inf \left\{ \sup \left\{ \|f - \mathcal{L}^\perp f\| : f \in \mathfrak{M} \right\} : \mathcal{L}^\perp L_2 \subset \Lambda_n \right\} : \Lambda_n \subset L_2 \right\}$$

называют соответственно бернштейновским, гельфандовским, колмогоровским, линейным, проекционным n -поперечниками. Указанные n -поперечники монотонно убывают при возрастании n и между ними выполняются соотношения [12,13]:

$$b_n(\mathfrak{M}, L_2) \leq d^n(\mathfrak{M}, L_2) \leq d_n(\mathfrak{M}, L_2) = \lambda_n(\mathfrak{M}, L_2) = \Pi_n(\mathfrak{M}, L_2). \quad (9)$$

Для множества $\mathfrak{M} \subset L_2$ также полагаем

$$E_{n-1}(\mathfrak{M}) \stackrel{df}{=} \sup \{E_{n-1}(f) : f \in \mathfrak{M}\}.$$

Введем обозначение

$$(1 - \cos nt)_* \stackrel{df}{=} \begin{cases} 1 - \cos nt, & \text{а́ñëè } 0 \leq t \leq \pi/n; \\ 2, & \text{а́ñëè } t > \pi/n. \end{cases} \quad (10)$$

Пусть $\Phi(t)$, $0 \leq t < \infty$ – непрерывная монотонно возрастающая функция, в нуле равная нулю. Для $r \in \mathbb{Z}_+$ и любого $h \in \mathbb{R}_+$ вводим в рассмотрение классы функций:

$$\mathcal{F}(r, h) \stackrel{df}{=} \left\{ f(x) \in L_2^{(r)} : \int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f^{(r)}, u) du \right) dt \leq 1 \right\},$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\Phi) &\stackrel{df}{=} \mathcal{F}(r, h; \Phi) = \\ &= \left\{ f(x) \in L_2^{(r)} : \int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(f^{(r)}, u) du \right) dt \leq \Phi(h) \right\}. \end{aligned}$$

3. Следующие теоремы обобщают результаты Л.В.Тайкова [2] на введенные классы функций $\mathcal{F}(r, h)$ и $\mathcal{F}(\Phi)$.

Теорема 2. Пусть $n \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$ и $h \in \mathbb{R}_+$ и выполнено условие $0 < nh \leq \pi$. Тогда справедливы равенства

$$\begin{aligned} \delta_{2n-1}(\mathcal{F}(r, h), L_2) &= \delta_{2n}(\mathcal{F}(r, h), L_2) = \\ &= E_n(\mathcal{F}(r, h)) = n^{-r} \left\{ \frac{n}{2(nh - Si(nh))} \right\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (11)$$

где $\delta_k(\cdot)$ – любой из k -поперечников $b_k(\cdot), d^k(\cdot), d_k(\cdot), \lambda_k(\cdot), \Pi_k(\cdot)$

Доказательство. Используя определение класса $\mathcal{F}(r, h)$, а также соотношения (9) и (6), получим оценку сверху для рассматриваемых n -поперечников

$$\begin{aligned} \delta_{2n}(\mathcal{F}(r, h), L_2) &\leq \delta_{2n-1}(\mathcal{F}(r, h), L_2) \leq d_{2n-1}(\mathcal{F}(r, h), L_2) \leq \\ &\leq E_{n-1}(\mathcal{F}(r, h)) \leq n^{-r} \left\{ \frac{n}{2(nh - Si(nh))} \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Чтобы получить оценки снизу перечисленных n -поперечников класса $\mathcal{F}(r, h)$, рассмотрим в $\mathcal{T}_{2n-1} \cap L_2$ шар

$$S_{2n+1} := \left\{ T_n(x) \in \mathcal{T}_{2n+1} : \|T_n\| \leq n^{-r} \left(\frac{n}{2(nh - Si(nh))} \right)^{1/2} \right\}$$

и докажем, что $S_{2n+1} \subset \mathcal{F}(r, h)$. В работе [2] доказано, что для произвольного полинома $T_n(x) \in \mathcal{T}_{2n-1}$ имеет место неравенство

$$\omega^2(T_n^{(r)}, x) \leq 2(1 - \cos nx)_* \cdot n^{2r} \|T_n\|^2. \quad (13)$$

Следовательно, для любого $T_n \in S_{2n+1}$, используя (13), при любом $h \in (0, \pi/n]$ имеем

$$\begin{aligned} \int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(T_n^{(r)}, u) du \right) dt &\leq 2n^{2r} \|T_n\|^2 \cdot \int_0^h \left(1 - \frac{\sin nt}{nt} \right) dt = \\ &= 2n^{2r} h \left(1 - \frac{Si(nh)}{nh} \right) \cdot \|T_n\|^2 = 1. \end{aligned}$$

Этим включение $S_{2n+1} \subset \mathcal{F}(r, h)$ доказано и, согласно определению бернштейновского n -поперечника, будем иметь

$$\begin{aligned} \delta_{2n}(\mathcal{F}(r, h), L_2) &\geq b_{2n}(\mathcal{F}(r, h), L_2) \geq \\ &\geq b_{2n}(S_{2n+1}, L_2) \geq n^{-r} \left(\frac{n}{2(nh - Si(nh))} \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (14)$$

Сопоставляя неравенства (12) и (14), получаем требуемое равенство (11). Теорема 2 доказана.

Следствие 1. *Если выполнены условия теоремы 2, то имеют место следующие равенства:*

$$\begin{aligned} \sup\{|a_n(f)|: f(x) \in \mathcal{F}(r, h)\} &= \sup\{|b_n(f)|: f(x) \in \mathcal{F}(r, h)\} = \\ &= n^{-r} \left(\frac{n}{2(nh - Si(nh))} \right)^{1/2}, \quad \forall n \in \mathbb{N}. \end{aligned} \quad (15)$$

Доказательство. Не уменьшая общности, равенство (15) докажем для коэффициентов $a_n(f)$. Воспользуясь тем, что функция $\cos nx$ ортогональна всем полиномам $T_{n-1} \in \mathcal{T}_{2n-1}$, запишем

$$a_n(f) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x) \cos nxdx = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} [f(x) - S_{n-1}(f, x)] \cos nxdx$$

и, используя неравенство Коши-Буняковского, а также (1) и (12), получим оценку сверху

$$\begin{aligned} \sup\{|a_n(f)|: f(x) \in \mathcal{F}(r, h)\} &\leq E_{n-1}(\mathcal{F}(r, h)) \leq \\ &\leq n^{-r} \left\{ \frac{n}{2(nh - Si(nh))} \right\}^{1/2}. \end{aligned}$$

Для нахождения оценки снизу рассмотрим функцию

$$f_1(x) \stackrel{df}{=} n^{-r} \left\{ \frac{n}{2(nh - Si(nh))} \right\}^{1/2} \cdot \cos nx.$$

Легко проверить, что $f_1(x) \in \mathcal{F}(r, h)$, а потому имеем

$$\begin{aligned} \sup\{|a_n(f)|: f(x) \in \mathcal{F}(r, h)\} &\geq |a_n(f_1)| = \\ &= n^{-r} \left\{ \frac{n}{2(nh - Si(nh))} \right\}^{1/2}. \end{aligned}$$

Сравнив оценки сверху и снизу, получаем

$$\sup\{|a_n(f)|: f(x) \in \mathcal{F}(r, h)\} = n^{-r} \left\{ \frac{n}{2(nh - Si(nh))} \right\}^{1/2}.$$

Следствие 2 доказано.

Для формулировки нижеприведенной теоремы 3 нам понадобится следующее определение: Множество всех мажорантных функций Φ в определении класса $\mathcal{F}(\Phi)$ обозначим символом \mathfrak{N} . Через \mathfrak{N}_k , где $k \in \mathbb{N}$, обозначим множество мажорант $\Phi(u) \in \mathfrak{N}$, для которых выполняются условия

1. $t_1^{-k} \Phi(t_1) < t_2^{-k} \Phi(t_2)$; $0 < t_1 < t_2 \leq \pi$;
2. $\lim_{t \rightarrow 0^+} t^{-k} \Phi(t) = 0$.

Справедлива следующая

Теорема 3. Пусть мажоранта $\Phi(u) \in \mathfrak{N}_1$ удовлетворяет ограничениям

$$\frac{\Phi(h)}{\Phi(\pi/n)} \geq \frac{1}{\pi - Si(\pi)} \cdot \begin{cases} nh - Si(nh), & \text{а̃н̃е̃е̃} 0 < h \leq \pi/n, \\ 2nh - \pi - Si(\pi), & \text{а̃н̃е̃е̃} h \geq \pi/n. \end{cases} \quad (16)$$

Тогда для любых $n \in \mathbb{N}$ и $r \in \mathbb{Z}_+$

$$\begin{aligned} \delta_{2n-1}(\mathcal{F}(\Phi), L_2) &= \delta_{2n}(\mathcal{F}(\Phi), L_2) = E_{n-1}(\mathcal{F}(\Phi)) = \\ &= n^{-r} \left(\frac{n}{2(\pi - Si(\pi))} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right) \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (17)$$

Множество мажорантных функций $\Phi(t)$, удовлетворяющих условию (16), не пусто.

Доказательство. Полагая в неравенстве (6) $h = \pi/n$, для произвольной функции $f(x) \in \mathcal{F}(\Phi)$ получим

$$E_{n-1}^2(f) \leq \frac{1}{2} \cdot \frac{n}{\pi - Si(\pi)} \cdot \frac{1}{n^r} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right),$$

откуда сразу с учетом соотношения (9) запишем оценку сверху для всех вышеперечисленных в пункте 2 n -поперечников

$$\delta_{2n}(\mathcal{F}(\Phi), L_2) \leq \delta_{2n-1}(\mathcal{F}(\Phi), L_2) \leq d_{2n-1}(\mathcal{F}(\Phi), L_2) \leq$$

$$\leq E_{n-1}(\mathcal{F}(\Phi)) \leq n^{-r} \left\{ \frac{n}{2(\pi - Si(\pi))} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right) \right\}^{1/2}. \quad (18)$$

Для получения оценок снизу перечисленных выше n -поперечников рассмотрим в $\mathcal{T}_{2n+1} \cap L_2$ шар

$$\tilde{\mathcal{S}}_{2n+1} \stackrel{df}{=} \left\{ T_n(x) \in \mathcal{T}_{2n+1} : \|T_n\| \leq n^{-r} \left(\frac{n}{2(\pi - Si(\pi))} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right) \right)^{1/2} \right\}$$

и покажем его принадлежность классу $\mathcal{F}(\Phi)$.

Пусть сначала $0 < h \leq \pi/n$. Используя определение класса $\mathcal{F}(\Phi)$, неравенство (13), первое неравенство из ограничения (16), с учетом (10) для любого полинома $T_n(x) \in \tilde{\mathcal{S}}_{2n+1}$ получим

$$\begin{aligned} \int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(T_n^{(r)}, u) du \right) dt &\leq 2n^{2r} h \left(1 - \frac{Si(nh)}{nh} \right) \cdot \|T_n\|^2 \leq \\ &\leq 2n^{2r} \cdot \frac{nh - Si(nh)}{n} \cdot \frac{n}{2(\pi - Si(\pi))} \cdot n^{-2r} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right) = \\ &= \frac{nh - Si(nh)}{\pi - Si(\pi)} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right) \leq \Phi(h). \end{aligned} \quad (19)$$

Пусть $h \geq \pi/n$. Применяя аналогичные соображения и второе неравенство из ограничения (16), для произвольного полинома $T_n(x) \in \tilde{\mathcal{S}}_{2n+1}$ запишем

$$\begin{aligned} \int_0^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(T_n^{(r)}, u) du \right) dt &= \int_0^{\pi/n} \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(T_n^{(r)}, u) du \right) dt + \\ &+ \int_{\pi/n}^h \left(\frac{1}{t} \int_0^t \omega^2(T_n^{(r)}, u) du \right) dt \leq \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right) + 4n^{2r} \cdot \|T\|^2 \left(h - \frac{\pi}{n} \right) \leq \\ &\leq \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right) \left\{ 1 + 4n^{2r} \cdot \frac{nh - \pi}{n} \cdot n^{-2r} \cdot \frac{n}{2(\pi - Si(\pi))} \right\} = \end{aligned}$$

$$= \left\{ 1 + \frac{2nh - 2\pi}{\pi - Si(\pi)} \right\} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right) = \frac{2nh - \pi - Si(\pi)}{\pi - Si(\pi)} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right) \leq \Phi(h). \quad (20)$$

Из неравенств (19) и (20) следует включение $T_n(x) \in \tilde{S}_{2n+1}$. Используя (9) и определение бернштейновского n -поперечника, получим оценку снизу всех n -поперечников

$$\begin{aligned} \delta_{2n}(\mathcal{F}(\Phi), L_2) &\geq b_{2n}(\mathcal{F}(\Phi), L_2) \leq b_{2n}(\tilde{S}_{2n+1}, L_2) = \\ &= n^{-r} \left\{ \frac{n}{2(\pi - Si(\pi))} \cdot \Phi\left(\frac{\pi}{n}\right) \right\}^{1/2}. \end{aligned} \quad (21)$$

Равенства (19) следуют из сопоставления неравенств (18) и (21). Множество мажорант $\{\Phi(t)\}$, удовлетворяющих условию (16) не пусто. Легко показать, что функция $\Phi_*(h) = h^\alpha$, где

$$\alpha = \frac{\pi}{\pi - Si(\pi)}, \quad (2.42 < \alpha < 2.44)$$

удовлетворяет условиям (16) теоремы 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черных Н.И. – Матем.заметки, 1967, т.2, №5, с.513-522.
2. Тайков Л.В. – Матем.заметки, 1976, т.20, №3, с.433-438.
3. Тайков Л.В. – Матем.заметки, 1979, т.25, №2, с.217-223.
4. Лигун А.А. – Матем.заметки, 1978, т.24, №6, с.785-792.
5. Шалаев В.В. – Укр.матем.журнал, 1991, т.43, №1, с.125-129.
6. Иванов В.И., Смирнов О.И. Константы Джексона и константы Юнга в пространстве L_p . – Тула: ТулГУ, 1995, 192 с.
7. Вакарчук С.Б. – Матем.заметки, 2005, т.78, №5, с.792-796.
8. Вакарчук С.Б., Забутная В.И. – Матем.заметки, 2009, т.86, №3, с.328-336.
9. Шабозов М.Ш. – Матем.заметки, 2010, т.87, №4, с.616-623.
10. Шабозов М.Ш., Юсупов Г.А. – ДАН России, 2010, т.435, №2, с.178-181.
11. Шабозов М.Ш., Юсупов Г.А. – Матем.заметки, 2011, т.90, №5, с.764-775.
12. Тихомиров В.М. Некоторые вопросы теории приближений. – М.: Из-во МГУ, 1976, 324 с.
13. A.Pinkus. n -Widths in Approximation Theory, Springer-Verlag, Berlin, 1985, 291 p.

М.Ш.ШАБОЗОВ, Н.М.МАМАДАЁЗОВ*

**НОБАРОБАРИҲОИ НАМУДИ ЧЕКСОН-СТЕЧКИН ВА ҚИМАТИ
ҚУТРҲОИ БАЪЗЕ СИНФИ ФУНКСИЯҲОИ БА ВОСИТАИ МОДУЛИ
СУФТА ДОДАШУДА ДАР ФАЗОИ L_2**

*Институти математикаи Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон,
Донишгоҳи давлатии Хоруғ ба номи М.Назаршоев

Дар мақола баъзе нобаробариҳои намуди Чеқсон-Стечкин, ки ба воситаи наздиққунии беҳтарин ва қиматҳои модули суфтагии функсияҳои даврии дифференсиронидашавандаи тартиби m -уми $f(x)$ дар фазои L_2 , ёфта шудаанд. Аз рӯи натиҷаҳои ба даст оварда шуда, қимати n -қутрҳо барои синфи функсияҳои, ки ба воситаи модули суфтагии функсияҳои ҳосилаи тартиби олии r -ум дода шудаанд, ҳисоб карда шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: нобаробарии Чеқсон-Стечкин – наздиққунии беҳтарин – модули бефосилагӣ – n -қутрҳо.

M.SH.SHABOZOV, N.M.MAMADAYOZOV

**ON JECKSON-STECHKIN TYPE OF INEQUALITY AND THE VALUES
OF SOME WIDTHS FOR CLASSES OF FUNCTIONS GIVEN BY MODULUS
SMOOTHNESS IN L_2 SPACE**

*Institute of Mathematics, Academy of Sciences of Republic of Tajikistan,
M.Nazarshoev Khorog State University*

In article were found an exact inequalities of Jeckson-Stechkin type which has the best approximation and m -order modulus of continuity of periodical differentiated function $f(x)$ in L_2 space. For received results there are given an application for calculation the values of n -widths for classes of functions which given by modulus of continuity of r -th order derivatives of functions.

Key words: Jekcson-Stechkin inequality – the best approximation – modulus of continuity – n -widths.

УДК 517.95

Я.Т.МЕГРАЛИЕВ, А.Х.САТТОРОВ*

**ОБРАТНАЯ КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ ОДНОГО УРАВНЕНИЯ
БУССИНЕСКА ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКА С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМ
ИНТЕГРАЛЬНЫМ УСЛОВИЕМ**

Бакинский государственный университет, Республика Азербайджан,

**Институт экономики и торговли*

Таджикского государственного университета коммерции, г.Худжанд

Поступила в редакцию 14.11.2011 г.

Исследована одна обратная задача для псевдогиперболического уравнения четвёртого порядка с несамосопряжёнными краевыми условиями. Сначала исходная задача сводится к эквивалентной задаче (в определённом смысле), для которой доказывается теорема о существовании и единственности. Далее, пользуясь этими фактами, доказывается существование и единственность классического решения исходной задачи.

Ключевые слова: обратная краевая задача – псевдогиперболическое уравнение – метод Фурье – классическое решение.

1. Введение. В последнее время обратные задачи находят очень широкое применение в различных областях науки: геофизике, сейсмологии, аэродинамике, гидродинамике, теории фильтрации, теории взрыва, сейсмологии, разведке полезных ископаемых, биологии, медицине, компьютерной томографии и др. Различные обратные задачи для отдельных типов дифференциальных уравнений в частных производных изучались во многих работах. Фундаментальные результаты в исследованиях обратных задач были изложены в работах [1-4].

В данной работе, следуя [5-7], доказан единственности и существования решения обратной краевой задачи для дифференциального уравнения с частными производными четвертого порядка.

Адрес для корреспонденции: Сатторов Ахмад Хасанович. 735700, Республика Таджикистан, г.Худжанд, ул. Ленина, 169, Институт экономики и торговли Таджикского государственного университета коммерции. E-mail: shuhrat27@mail.ru

2. Постановка задачи и её сведение к эквивалентной задаче

Для уравнения [8]

$$u_{tt}(x,t) - 2\alpha u_{ttx}(x,t) + \beta u_{txxx}(x,t) = a(t)u(x,t) + f(x,t) \quad (1)$$

в области $D_T = \{(x,t) : 0 \leq x \leq 1, 0 \leq t \leq T\}$ рассмотрим обратную краевую задачу при граничных

$$u(0,t) = 0, u_x(1,t) = 0, u_{xx}(0,t) = 0, u_{xxx}(1,t) = 0 \quad (0 \leq t \leq T), \quad (2)$$

начальных условиях

$$u(x,0) = \varphi(x), u_t(x,0) = \psi(x) \quad (0 \leq x \leq 1) \quad (3)$$

с дополнительным условием

$$\int_0^1 u(x,t) dx = h(t), \quad (4)$$

где $\alpha > 0, \beta > \alpha^2$ – заданные числа, $f(x,t), \varphi(x), \psi(x), h(t)$ – заданные функции, а $u(x,t)$ и $a(t)$ – искомые функции.

Определение. Классическим решением обратной краевой задачи (1)-(4) назовём пару $\{u(x,t), a(t)\}$ функций $u(x,t)$ и $a(t)$, обладающих следующими свойствами:

- 1) функция $u(x,t)$ непрерывна в D_T вместе со всеми своими производными, входящими в уравнение (1);
- 2) функция $a(t)$ непрерывна на $[0, T]$;
- 3) все условия (1)-(4) удовлетворяются в обычном смысле.

Справедлива следующая

Лемма 1. Пусть $f(x,t) \in C(D_T), \varphi(x), \psi(x) \in C[0,1], h(t) \in C^2[0,T],$

$h(t) \neq 0$ при $t \in [0, T]$ и выполняются условия согласования:

$$\int_0^1 \varphi(x) dx = h(0), \int_0^1 \psi(x) dx = h'(0).$$

Тогда задача нахождения классического решения задачи (1)-(4) эквивалентна задаче определения функций $u(x,t)$ и $a(t)$, обладающих свойствами 1) и 2) определения классического решения задачи (1)-(4), из (1)-(3) и

$$a(t)h(t) + \int_0^1 f(x,t)dx = h''(t) + 2\alpha u_{tx}(0,t) - \beta u_{xxx}(0,t) \quad (0 \leq t \leq T). \quad (5)$$

Доказательство. Пусть $\{u(x,t), a(t)\}$ является решением задачи (1)-(4). Из (4) видно, что

$$\frac{d}{dt} \int_0^1 u(x,t)dx = h'(t), \quad \frac{d^2}{dt^2} \int_0^1 u(x,t)dx = h''(t) \quad (0 \leq t \leq T). \quad (6)$$

Проинтегрируем уравнение (1) по x от 0 до 1 и, учитывая условия (2), имеем:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} \int_0^1 u(x,t)dx + 2\alpha u_{tx}(0,t) - \beta u_{xxx}(0,t) &= \\ &= a(t) \int_0^1 u(x,t)dx + \int_0^1 f(x,t)dx \quad (0 \leq t \leq T) \end{aligned} \quad (7)$$

Отсюда с учётом (4) и (6), приходим к выполнению (5).

Теперь предположим, что $\{u(x,t), a(t)\}$ является решением задачи (1)-(3), (5).

Тогда из (5) и (7) получаем:

$$\frac{d^2}{dt^2} \left(\int_0^1 u(x,t)dx - h(t) \right) = a(t) \left(\int_0^1 u(x,t)dx - h(t) \right) \quad (0 \leq t \leq T). \quad (8)$$

Далее, в силу (3) и $\int_0^1 \varphi(x)dx = h(0)$, $\int_0^1 \psi(x)dx = h'(0)$, имеем:

$$\begin{cases} \int_0^1 u(x,t)dx - h(0) = \int_0^1 \varphi(x)dx - h(0) = 0, \\ \int_0^1 u_t(x,0)dx - h'(0) = \int_0^1 \psi(x)dx - h'(0) = 0. \end{cases} \quad (9)$$

Из (8) и (9) заключаем, что выполняется условие (4). Лемма доказана.

3. Исследование существования и единственности классического решения обратной краевой задачи

Первую компоненту $u(x,t)$ решения $\{u(x,t), a(t)\}$ задачи (1)-(3), (5) будем искать в виде

$$u(x,t) = \sum_{k=1}^{\infty} u_k(t) \sin \lambda_k x, \quad \lambda_k = \frac{\pi}{2}(2k-1), \quad (10)$$

где

$$u_k(t) = 2 \int_0^1 u(x,t) \sin \lambda_k x dx \quad (k = 1, 2, \dots).$$

Тогда, применяя формальную схему Фурье, из (1) и (3) имеем:

$$u_k''(t) + 2\alpha\lambda_k^2 u_k'(t) + \beta\lambda_k^4 u_k(t) = F_k(t; u, a) \quad (k = 1, 2, \dots; 0 \leq t \leq T), \quad (11)$$

$$u_k(0) = \varphi_k, \quad u_k'(0) = \psi_k \quad (k = 1, 2, \dots), \quad (12)$$

где

$$F_k(t; u, a) = f_k(t) + a(t)u_k(t), \quad f_k(t) = 2 \int_0^1 f(x,t) \sin \lambda_k x dx,$$

$$\varphi_k = 2 \int_0^1 \varphi(x) \sin \lambda_k x dx, \quad \psi_k = 2 \int_0^1 \psi(x) \sin \lambda_k x dx \quad (k = 1, 2, \dots).$$

Решая задачу (11), (12), находим:

$$u_k(t) = e^{\alpha_k t} \left[\left(\cos \beta_k t - \frac{\alpha_k}{\beta_k} \sin \beta_k t \right) \phi_k + \frac{\psi_k}{\beta_k} \sin \beta_k t \right] + \frac{1}{\beta_k} \int_0^t F_k(\tau; u, a) \sin \beta_k (t - \tau) e^{\alpha_k (t - \tau)} d\tau, \quad (13)$$

где

$$\alpha_k = -\alpha\lambda_k^2, \quad \beta_k = \lambda_k^2 \sqrt{\beta - \alpha^2}.$$

После подстановки выражения $u_k(t)$ ($k = 1, 2, \dots$) в (10), для определения компоненты $u(x, t)$ решения задачи (1)-(3), (5) получаем:

$$u(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ e^{\alpha_k t} \left[\left(\cos \beta_k t - \frac{\alpha_k}{\beta_k} \sin \beta_k t \right) \phi_k + \frac{\psi_k}{\beta_k} \sin \beta_k t \right] + \frac{1}{\beta_k} \int_0^t F_k(\tau; u, a) \sin \beta_k (t - \tau) e^{\alpha_k (t - \tau)} d\tau \right\} \sin \lambda_k x. \quad (14)$$

Теперь из (5) с учетом (10) имеем:

$$a(t) = h^{-1}(t) \left\{ h''(t) - \int_0^1 f(x,t) dx + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^2 (2\alpha u'_k(t) + \beta \lambda_k^2 u_k(t)) \right\}. \quad (15)$$

Дифференцируя (13), получим:

$$u'_k(t) = e^{\alpha_k t} \left[-\frac{1}{\beta_k} (\alpha_k^2 + \beta_k^2) \phi_k \sin \beta_k t + \left(\frac{\alpha_k}{\beta_k} \sin \beta_k t + \cos \beta_k t \right) \psi_k \right] + \\ + \frac{1}{\beta_k} \int_0^t F_k(\tau; u, a) (\alpha_k \sin \beta_k(t-\tau) + \beta_k \cos \beta_k(t-\tau)) e^{\alpha_k(t-\tau)} d\tau. \quad (16)$$

Далее из (13) и (16) получаем:

$$2\alpha u'_k(t) + \beta \lambda_k^2 u_k(t) = e^{\alpha_k t} \left[\left(\beta \lambda_k^2 \cos \beta_k t - \frac{1}{\beta_k} (\beta \lambda_k^2 \alpha_k + 2\alpha (\alpha_k^2 + \beta_k^2)) \sin \beta_k t \right) \phi_k + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{\beta_k} (\beta \lambda_k^2 + 2\alpha \alpha_k) \sin \beta_k t + 2\alpha \cos \beta_k t \right) \psi_k \right] + \\ + \frac{1}{\beta_k} \int_0^t F_k(\tau; u, a) \left((2\alpha \alpha_k + \beta \lambda_k^2) \sin \beta_k(t-\tau) + 2\alpha \beta_k \cos \beta_k(t-\tau) \right) e^{\alpha_k(t-\tau)} d\tau \}. \quad (17)$$

Тогда из (15) с учетом (17) находим:

$$a(t) = h^{-1}(t) \left\{ h''(t) - \int_0^1 f(x,t) dx + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^2 \left\{ e^{\alpha_k t} \left[(\beta \lambda_k^2 \cos \beta_k t + \right. \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{\beta_k} (\beta \lambda_k^2 \alpha_k + 2\alpha (\alpha_k^2 + \beta_k^2)) \sin \beta_k t \right) \phi_k + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{\beta_k} (\beta \lambda_k^2 + 2\alpha \alpha_k) \sin \beta_k t + 2\alpha \cos \beta_k t \right) \psi_k \right] + \\ \left. + \frac{1}{\beta_k} \int_0^t F_k(\tau; u, a) \left((2\alpha \alpha_k + \beta \lambda_k^2) \sin \beta_k(t-\tau) + 2\alpha \beta_k \cos \beta_k(t-\tau) \right) e^{\alpha_k(t-\tau)} d\tau \right\}. \quad (18)$$

Таким образом, решение задачи (1)-(3),(5) сведено к решению системы (14), (18) относительно неизвестных функций $u(x,t)$ и $a(t)$.

Для изучения вопроса единственности решения задачи (1)-(3), (5) важную роль играет следующая

Лемма 2. Если $\{u(x,t), a(t)\}$ – любое классическое решение задачи (1)-(3),(5), то функции

$$u_k(t) = 2 \int_0^1 u(x,t) \sin \lambda_k x dx \quad (k = 1, 2, \dots)$$

удовлетворяют системе (13).

Доказательство. Пусть $\{u(x,t), a(t)\}$ – любое решение задачи (1)-(3), (5).. Тогда умножив обе части уравнения (1) на функцию $2 \sin \lambda_k x$ ($k = 1, 2, \dots$), интегрируя полученное равенство по x от 0 до 1 и пользуясь соотношениями

$$2 \int_0^1 u_{tt}(x,t) \sin \lambda_k x dx = \frac{d^2}{dt^2} \left(2 \int_0^1 u(x,t) \sin \lambda_k x dx \right) = u'_k(t) \quad (k = 1, 2, \dots),$$

$$2 \int_0^1 u_{xxxx}(x,t) \sin \lambda_k x dx = \lambda_k^4 \left(2 \int_0^1 u(x,t) \sin \lambda_k x dx \right) = \lambda_k^4 u_k(t) \quad (k = 1, 2, \dots),$$

$$2 \int_0^1 u_{ttx}(x,t) \sin \lambda_k x dx = -\lambda_k^2 \frac{d}{dt} \left(2 \int_0^1 u(x,t) \sin \lambda_k x dx \right) = -\lambda_k^2 u'_k(t) \quad (k = 1, 2, \dots),$$

получаем, что удовлетворяется уравнение (11).

Аналогично, из (3) получаем, что выполняется условие (12).

Таким образом, $u_k(t)$ ($k = 1, 2, \dots$) является решением задачи (11), (12). А отсюда непосредственно следует, что функции $u_k(t)$ ($k = 1, 2, \dots$) удовлетворяют на $[0, T]$ системе (13). Лемма доказана.

Замечание. Из леммы 2 следует, что для доказательства единственности решения задачи (1)- (3), (5) достаточно доказать единственность решения системы (14), (18).

Теперь рассмотрим следующие пространства.

Обозначим через $B_{2,T}^5$ [9] совокупность всех функций вида

$$u(x,t) = \sum_{k=1}^{\infty} u_k(t) \sin \lambda_k x \left(\lambda_k = \frac{\pi}{2} (2k-1) \right)$$

рассматриваемых в D_T , где каждая из функций $u_k(t)$ ($k = 1, 2, \dots$) непрерывна на $[0, T]$ и

$$J_T(u) \equiv \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 \|u_k(t)\|_{C[0,T]})^2 \right)^{\frac{1}{2}} < +\infty.$$

Норму в этом множестве определим так:

$$\|u(x, t)\|_{B_{2,T}^5} = J_T(u).$$

Через E_T^5 обозначим пространство $B_{2,T}^5 \times C[0, T]$ вектор-функций $z(x, t) = \{u(x, t), a(t)\}$ с нормой

$$\|z\|_{E_T^5} = \|u(x, t)\|_{B_{2,T}^5} + \|a(t)\|_{C[0,T]}.$$

Очевидно, что $B_{2,T}^5$ и E_T^5 являются банаховыми пространствами.

Теперь рассмотрим в пространстве E_T^5 оператор

$$\Phi(u, a) = \{\Phi_1(u, a), \Phi_2(u, a)\},$$

где

$$\Phi_1(u, a) = \tilde{u}(x, t) \equiv \sum_{k=1}^{\infty} \tilde{u}_k(t) \sin \lambda_k x,$$

$$\Phi_2(u, a) = \tilde{a}(t),$$

где $\tilde{u}_k(t)$ ($k = 1, 2, \dots$) и $\tilde{a}(t)$ равны соответственно правым частям (13) и (18).

Очевидно, что

$$\left| \cos \beta_k t - \frac{\alpha_k}{\beta_k} \sin \beta_k t \right| \leq 1 + \frac{\alpha}{\sqrt{\beta - \alpha^2}} \equiv \varepsilon_1,$$

$$\left| \frac{1}{\beta_k} \sin \beta_k t \right| \leq \frac{1}{\sqrt{\beta - \alpha^2}} \frac{1}{\lambda_k^2} \equiv \varepsilon_2 \frac{1}{\lambda_k^2},$$

$$\left| \beta \lambda_k^2 \cos \beta_k t - \frac{1}{\beta_k} \left(\beta \lambda_k^2 \alpha_k + 2\alpha (\alpha_k^2 + \beta_k^2) \right) \sin \beta_k t \right| \leq \left(\frac{3\alpha}{\sqrt{\beta - \alpha^2}} + 1 \right) \beta \lambda_k^2 \equiv \varepsilon_3 \lambda_k^2,$$

$$\left| \frac{1}{\beta_k} (\beta \lambda_k^2 + 2\alpha \alpha_k) \sin \beta_k t + 2\alpha \cos \beta_k t \right| \leq \frac{\beta + 2\alpha^2}{\sqrt{\beta - \alpha^2}} + 2\alpha \equiv \varepsilon_4,$$

$$\frac{1}{\beta_k} \left| (2\alpha \alpha_k + \beta \lambda_k^2) \sin \beta_k (t - \tau) + 2\alpha \beta_k \cos \beta_k (t - \tau) \right| \leq \varepsilon_4.$$

Тогда с помощью нетрудных преобразований находим:

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 \|\tilde{u}_k(t)\|_{C[0,T]})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \leq 2\varepsilon_1 \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 |\phi_k|)^2 \right)^{\frac{1}{2}} + 2\varepsilon_2 \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^3 |\psi_k|)^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \\ & + 2\sqrt{T} \varepsilon_2 \left(\int_0^T \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^3 |f_k(\tau)|)^2 d\tau \right)^{\frac{1}{2}} + 2\varepsilon_2 T \|a(t)\|_{C[0,T]} \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 \|u_k(t)\|_{C[0,T]})^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \|\tilde{a}(t)\|_{C[0,T]} \leq \|h^{-1}(t)\|_{C[0,T]} \left\{ \left\| h''(t) - \int_0^1 f(x,t) dx \right\|_{C[0,T]} + \right. \\ & \left. + \left(\sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^{-2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\varepsilon_3 \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 |\phi_k|)^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_4 \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^3 |\psi_k|)^2 \right)^{\frac{1}{2}} + \right. \right. \\ & \left. \left. + \varepsilon_4 \sqrt{T} \left(\int_0^T \sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^3 |f_k(\tau)|)^2 d\tau \right)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_4 T \|a(t)\|_{C[0,T]} \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 \|u_k(t)\|_{C[0,T]})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}. \quad (20) \end{aligned}$$

Предположим, что данные задачи (1)-(3),(5) удовлетворяют следующим условиям:

1. $\varphi(x) \in C^4[0,1]$, $\varphi^{(5)}(x) \in L_2(0,1)$ и $\varphi(0) = \varphi'(1) = \varphi''(0) = \varphi'''(1) = \varphi^{(4)}(0) = 0$.
2. $\psi(x) \in C^2[0,1]$, $\psi^{(3)}(x) \in L_2(0,1)$ и $\psi(0) = \psi'(1) = \psi''(0) = 0$.
3. $f(x,t), f_x(x,t), f_{xx}(x,t) \in C(D_T)$, $f_{xxx}(x,t) \in L_2(D_T)$ и $f(0,t) = f_x(1,t) = f_{xx}(0,t) = 0$ ($0 \leq t \leq T$).
4. $h(t) \in C^2[0,T]$, $h(t) \neq 0$ ($0 \leq t \leq T$).

Тогда из (19) и (20), соответственно, имеем:

$$\left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 \|\tilde{u}_k(t)\|_{C[0,T]})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \leq 2\varepsilon_1 \|\varphi^{(5)}(x)\|_{L_2(0,1)} + 2\varepsilon_2 \|\psi^{(3)}(x)\|_{L_2(0,1)} +$$

$$\begin{aligned}
& + 2\varepsilon_2 \sqrt{T} \|f_{xxx}(x, t)\|_{L_2(D_T)} + \\
& + 2\varepsilon_2 T \|a(t)\|_{C[0, T]} \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 \|u_k(t)\|_{C[0, T]})^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \\
\|\tilde{a}(t)\|_{C[0, T]} \leq & \|h^{-1}(t)\|_{C[0, T]} \left\{ \left\| h''(t) - \int_0^1 f(x, t) dx \right\|_{C[0, T]} + \left(\sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^{-2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\varepsilon_3 \|\varphi^{(5)}(x)\|_{L_2(0,1)} + \right. \right. \\
& + \varepsilon_4 \|\psi^{(3)}(x)\|_{L_2(0,1)} + \varepsilon_4 \sqrt{T} \|f_{xxx}(x, t)\|_{L_2(D_T)} + \\
& \left. \left. + \varepsilon_4 T \|a(t)\|_{C[0, T]} \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 \|u_k(t)\|_{C[0, T]})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Отсюда находим:

$$\|\tilde{u}(x, t)\|_{B_{2,T}^5} \leq A_1(T) + B_1(T) \|a(t)\|_{C[0, T]} \|u(x, t)\|_{B_{2,T}^5}, \quad (21)$$

$$\|\tilde{a}(t)\|_{C[0, T]} \leq A_2(T) + B_2(T) \|a(t)\|_{C[0, T]} \|u(x, t)\|_{B_{2,T}^5}, \quad (22)$$

где

$$A_1(T) = 2\varepsilon_1 \|\varphi^{(5)}(x)\|_{L_2(0,1)} + 2\varepsilon_2 \|\psi^{(3)}(x)\|_{L_2(0,1)} + 2\varepsilon_2 \sqrt{T} \|f_{xxx}(x, t)\|_{L_2(D_T)},$$

$$B_1(T) = 2\varepsilon_2 T,$$

$$\begin{aligned}
A_2(T) = & \|h^{-1}(t)\|_{C[0, T]} \left\{ \left\| h''(t) - \int_0^1 f(x, t) dx \right\|_{C[0, T]} + \left(\sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^{-2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\varepsilon_3 \|\varphi^{(5)}(x)\|_{L_2(0,1)} + \right. \right. \\
& \left. \left. + \varepsilon_4 \|\psi^{(3)}(x)\|_{L_2(0,1)} + \varepsilon_4 \sqrt{T} \|f_{xxx}(x, t)\|_{L_2(D_T)} \right] \right\},
\end{aligned}$$

$$B_2(T) = \|h^{-1}(t)\|_{C[0, T]} \left(\sum_{k=1}^{\infty} \lambda_k^{-2} \right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon_4 T.$$

Из неравенств (21) и (22) заключаем:

$$\|\tilde{u}(x,t)\|_{B_{2,T}^5} + \|\tilde{a}(t)\|_{C[0,T]} \leq A(T) + B(T)\|a(t)\|_{C[0,T]} \|u(x,t)\|_{B_{2,T}^5}, \quad (23)$$

где

$$A(T) = A_1(T) + A_2(T), \quad B(T) = B_1(T) + B_2(T).$$

Итак, доказана следующая

Теорема 1. Пусть выполнены условия 1-4 и

$$B(T)(A(T) + 2)^2 < 1. \quad (24)$$

Тогда задача (1)-(3), (5) имеет в шаре $K = K_R \left(\|z\|_{E_T^5} \leq R = A(T) + 2 \right)$ из E_T^5

единственное решение.

Доказательство. В пространстве E_T^5 рассмотрим уравнение

$$z = \hat{O}z, \quad (25)$$

где $z = \{u, a\}$, компоненты $\hat{O}_i(u, a) (i = 1, 2)$ оператора $\hat{O}(u, a)$ определены правыми частями уравнений (14), (18), соответственно.

Рассмотрим оператор $\hat{O}(u, a)$ в шаре $K = K_R$ из E_T^5 . Аналогично (23) получаем, что для любых $z, z_1, z_2 \in K_R$ справедливы оценки:

$$\|\hat{O}z\|_{E^5} \leq A(T) + B(T)\|a(t)\|_{C[0,T]} \|u(x,t)\|_{B_{2,T}^5}, \quad (26)$$

$$\|\hat{O}z_1 - \hat{O}z_2\|_{E_T^5} \leq B(T)R \left(\|a_1(t) - a_2(t)\|_{C[0,T]} + \|u_1(x,t) - u_2(x,t)\|_{B_{2,T}^5} \right). \quad (27)$$

Тогда, с учетом (24), из оценок (26), (27) следует, что оператор \hat{O} действует в шаре $K = K_R$ и является сжимающим. Поэтому в шаре $K = K_R$ оператор \hat{O} имеет единственную неподвижную точку $\{u, a\}$, которая является решением уравнения (25), то есть $\{u, a\}$ является в шаре $K = K_R$ единственным решением системы (14), (18).

Функция $u(x, t)$, как элемент пространства $B_{2,T}^5$, непрерывна и имеет непрерывные производные $u_x(x, t), u_{xx}(x, t), u_{xxx}(x, t), u_{xxxx}(x, t)$ в D_T .

Теперь из (16) находим:

$$\left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 \|\tilde{u}'_k(t)\|_{C[0,T]})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \leq \frac{2\beta}{\sqrt{\beta - \alpha^2}} \left(\sum_{k=1}^{\infty} (\lambda_k^5 |\phi_k|)^2 \right)^{\frac{1}{2}} +$$

$$\begin{aligned}
& +2\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\beta-\alpha^2}}+1\right)\left(\sum_{k=1}^{\infty}(\lambda_k^3|\psi_k|)^2\right)^{\frac{1}{2}}+ \\
& +2\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\beta-\alpha^2}}+1\right)\left[\sqrt{T}\left(\int_0^T\sum_{k=1}^{\infty}(\lambda_k^3|f_k(\tau)|)^2d\tau\right)^{\frac{1}{2}}+T\|a(t)\|_{C[0,T]}\left(\sum_{k=1}^{\infty}(\lambda_k^5\|u_k(t)\|_{C[0,T]})^2\right)^{\frac{1}{2}}\right]
\end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_{k=1}^{\infty}(\lambda_k^5\|\tilde{u}'_k(t)\|_{C[0,T]})^2\right)^{\frac{1}{2}}\leq\frac{2\beta}{\sqrt{\beta-\alpha^2}}\|\varphi^{(5)}(x)\|_{L_2(0,1)}+ \\
& +2\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\beta-\alpha^2}}+1\right)\|\psi^{(3)}(x)\|_{L_2(0,1)}+ \\
& +2\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\beta-\alpha^2}}+1\right)\left[\sqrt{T}\|f_{xxx}(x,t)\|+T\|a(t)\|_{C[0,T]}\left(\sum_{k=1}^{\infty}(\lambda_k^5\|u_k(t)\|_{C[0,T]})^2\right)^{\frac{1}{2}}\right].
\end{aligned}$$

Отсюда следует, что $u_t(x,t)$, $u_{tx}(x,t)$, $u_{txx}(x,t)$ непрерывны в D_T .

Далее из (11) имеем:

$$\begin{aligned}
& \left(\sum_{k=1}^{\infty}(\lambda_k\|u''_k(t)\|_{C[0,T]})^2\right)^{\frac{1}{2}}\leq \\
& \leq 4\alpha\left(\sum_{k=1}^{\infty}(\lambda_k^3\|u'_k(t)\|_{C[0,T]})^2\right)^{\frac{1}{2}}+2\beta\left(\sum_{k=1}^{\infty}(\lambda_k^5\|u_k(t)\|_{C[0,T]})^2\right)^{\frac{1}{2}}+ \\
& +2\left\|\|f_x(x,t)+a(t)u_x(x,t)\|_{C[0,T]}\right\|_{L_2(0,1)}.
\end{aligned}$$

Отсюда следует, что $u_{tt}(x,t)$ непрерывна в D_T .

Легко проверить, что уравнение (1) и условия (2), (3) и (5) удовлетворяются в обычном смысле. Значит, $\{u(x,t), a(t)\}$ является решением задачи (1)-(3),(5). В силу леммы 2 оно единственно в шаре $K = K_R$. Теорема доказана.

С помощью леммы 1, из последней теоремы вытекает однозначная разрешимость исходной задачи (1)-(4).

Теорема 2. Пусть выполняются все условия теоремы 1 и

$$\int_0^1 \varphi(x) dx = h(0), \int_0^1 \psi(x) dx = h'(0).$$

Тогда задача (1)-(4) имеет в шаре $K = K_R \left(\|z\|_{E_T^3} \leq R = A(T) + 2 \right)$ из E_T^5 единственное классическое решение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврентьев М.М., Романов В.Г., Шишатский С.П. Некорректные задачи математической физики и анализа. – М.:Наука, 1980, 288 с.
2. Романов В.Г. Обратные задачи математической физики. – М.:Наука, 1984, 263 с.
3. Яхно В.Г. Обратные задачи для дифференциальных уравнений упругости.- Новосибирск: Наука, 1990, 303 с.
4. Денисов А.М. Введение в теорию обратных задач.- Москва, Изд-во МГУ, 1994, 207с.
5. Wang Ying, Hu Qin-long, Lai Shao-yang. - J. Sichuan Norm. Univ. Natur. Sci., 2003, 26, №1, pp.20-22.
6. Мегралиев Я.Т., Саттаров А.Х. – ДАН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн.н., 2010, т 53, № 4, с.248-256.
7. Мегралиев Я.Т. - Вестник ЮУрГУ. Сер. «Математика. Механика. Физика», 2011, № 32(249), вып 5, с.51-56.
8. Мегралиев Я.Т - Вестник Брянского гос. университета, 2011, №4, с.22-28.
9. Худавердиев К.И., Велиев А.А. Исследование одномерной смешанной задачи для одного класса псевдогиперболических уравнений третьего порядка с нелинейной операторной правой частью. - Баку: Чашыюглы, 2010, 168 с.

Я.Т.МЕГРАЛИЕВ, А.Х.САТТОРОВ*

МАСЪАЛАИ КАНОРИИ БАРАКС БАРОИ ЯК МУОДИЛАИ ТАРТИБИ ЧОРЎМИ БУССИНЕСКА БО ШАРТИ ИЛОВАГИИ ИНТЕГРАЛӢ

Донишгоҳи давлатии Боку, Ҷумҳурии Озарбойҷон,

**Донишкадаи иқтисод ва савдои Донишгоҳи давлатии тичорати Тоҷикистон*

Дар мақола як масъалаи баракс барои муодилаи псевдогиперболикии тартиби чорӯм бо шарти канории ғайриҳамчуфт (несамосопряженный) татқиқ карда шудааст. Ин масъала аввал ба масъалаи эквивалент (дар маънои муайян) оварда шуда, мавҷудият ва ягонагии ҳалли он исбот карда мешавад. Баъдан эквивалентии ин масъалаҳоро асос намуда, мавҷудият ва ягонагии ҳалли классикии масъалаи гузошта шуда исбот карда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: масъалаи канории баракс – муодилаи псевдогиперболикӣ – методи Фурё – ҳалли классикӣ.

Ya.T.MEGRALIEV, A.Kh.SATTOROV*

**INVERSE PROBLEM FOR THE FORTH ORDER PSEVDOHIPERBOLIC
EQUATIONS WITH NONSELFADJOINT BOUNDARY CONDITIONS**

Baku State University, Republic of Azerbaijan,

**Institute of Economics and Commerce of the Tajik State University of Commerce, Khujand*

In this work an inverse problem for the second order psedohyprbolic equation with non-selfadjoint boundary conditions is investigated. For this reason, first of all the initial problem reduces to the equalent problem, for which the theorem of existence and uniqueness proves. Then using these facts the existence and uniqueness of the classical solution of initial problem is proved.

Key words: inverse boundary problem – pseudo hyperbolic equation – Fourier’s method – classic solution.

УДК 519.63

М.Ш.ХАЛИЛОВА, И.Д.НУРОВ

**БИФУРКАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ СО СЛАБОУСЦИЛЛИРУЮЩИМИ
ПАРАМЕТРАМИ НЕГЛАДКИХ СИСТЕМ**

Институт математики АН Республики Таджикистан

Поступила в редакцию 27.08.2011 г.

Установлено, что при медленной или слабой эволюции параметров, близких к критическим, свободные колебания нелинейной динамической системы преобразуются в вынужденные, но свойства и тип бифуркации сохраняются.

Ключевые слова: бифуркация – негладкие динамические системы – устойчивость – якобиан – нелинейность – разрывность – свободные и вынужденные колебания.

1. Введение и постановка задачи

В теории дифференциальных уравнений одним из основных является вопрос о поведении системы при значениях параметров, близких к критическим [1]. В математической постановке критическим значениям параметров отвечают точки бифуркации. При переходе через точки бифуркации поведение системы может качественно измениться: возникают или исчезают стационарные состояния, циклы различных периодов, изменяется характер их устойчивости и др. [2,3].

При исследовании задач о точках бифуркации условно можно выделить два основных направления.

Первое связано с предположением, что рассматриваемые параметры системы являются фиксированными, то есть не изменяются во времени. При этом изучаются вопросы о том, какими эффектами сопровождается та или иная бифуркация.

Второе направление исследований, активно развиваемое в последние годы, связано с предположением, что параметры системы эволюционируют в окрестности точки бифуркации по какому-либо закону, что, как правило, имеет место в прикладных задачах. В работе [4] исследовано дифференциальное уравнение вида

Адрес для корреспонденции: Нуров Исхокбой Джумаевич. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1, Институт математики АН РТ. E-mail: nid1@mail.ru

$$x' = A(\lambda)x + \varphi(x, \lambda), x \in R^n, \quad (1)$$

где $A(\lambda)$ – квадратная матрица порядка N , зависящая от скалярного параметра λ , $\varphi(x, \lambda)$ – нелинейная векторная функция, равномерно по λ удовлетворяющая условию $\|\varphi(x, \lambda)\| = o(\|x\|)$, $\|x\| \rightarrow 0$. Система (1) при всех λ имеет положения равновесия $x \equiv 0$, при изменении характера устойчивости которого могут происходить локальные бифуркации: возникать новые ненулевые положения равновесия или периодические колебания.

Число λ_0 называют точкой бифуркации двукратного равновесия уравнения (1), если существуют последовательности $\lambda_n \rightarrow \lambda_0$ и $x_n \rightarrow 0$, $x_n \neq 0$, такие, что $A(\lambda_0)x_n + a(x_n, \lambda_0) = 0$.

Рассмотрим ситуацию, когда параметр λ медленно меняется по периодическому закону в окрестности точки бифуркации λ_0 :

$$\lambda = f_\delta(t) = \lambda_0 + \delta\phi(t), \varphi(t+T) \equiv \varphi(t), |\delta| \ll 1. \quad (2)$$

В этом случае уравнение (1) принимает вид:

$$x' = A[f_\delta(t)]x + a[x, f_\delta(t)]. \quad (3)$$

Число $\delta = 0$ назовем точкой бифуркации вынужденных колебаний [5] системы (3), если существует последовательность $\delta_n \rightarrow 0$ такая, что при $\delta = \delta_n$ система (3) имеет ненулевое T -периодическое решение $x_n(t)$ такое, что $\|x_n(t)\|_C \rightarrow 0$, [5].

Бифуркация в системе (1) называется двусторонней, если бифурцирующие решения существуют как при $\lambda < \lambda_0$, так и при $\lambda > \lambda_0$. Бифуркация называется субкритической (суперкритической), если бифурцирующее решение существует только при $\lambda < \lambda_0$ ($\lambda > \lambda_0$). Аналогично определяется тип бифурцирующих решений системы (3).

Ниже будет установлено, что при достаточно общих предположениях бифуркация двукратного равновесия системы (1) преобразуется в бифуркацию вынужденных колебаний системы (3). При этом в естественном смысле тип бифуркации и свойства устойчивости бифурцирующих решений сохраняются.

Как правило, при бифуркации двукратного равновесия системы (1) возникает одна или несколько ветвей бифурцирующих решений $x(\lambda)$. Бифуркация в системе (1) называется двусторонней, если решения $x(\lambda)$ существуют как при $\lambda > \lambda_0$, так и при $\lambda < \lambda_0$. Бифуркация называется субкритической (суперкритической), если решения $x(\lambda)$ суще-

ствуют только при $\lambda < \lambda_0$ ($\lambda > \lambda_0$). Аналогично определяется тип бифурцирующих решений системы (3).

Установлено, что при достаточно общих предположениях бифуркация двукратного равновесия уравнения (1) в случае, когда параметр λ слабо осциллирует по закону (2), преобразуется в бифуркацию вынужденных колебаний уравнения (3). При этом в естественном смысле тип бифуркации и свойства устойчивости бифурцирующих решений сохраняются.

Всюду ниже предполагается, что выполнено условие:

U1. Число 0 является простым собственным значением матрицы $A_0 = A(\lambda_0)$.

Обозначим через e_0 собственный вектор матрицы A_0 , отвечающий нулевому собственному значению. Транспонированная матрица A_0^* также имеет простое нулевое собственное значение; пусть g_0 - соответствующий собственный вектор. Можно считать, что e_0 и g_0 выбраны из условий $\|e_0\| = 1$ и $(e_0, g_0) = 1$.

Пусть, наряду с U1, выполнено также условие:

U2. Имеет место соотношение $k_0 = (A'(\lambda_0)e_0, g_0) \neq 0$.

Здесь $A'(\lambda)$ – матрица, полученная дифференцированием элементов матрицы $A(\lambda)$.

Если выполнены условия U1 и U2, то λ_0 является точкой бифуркации двукратного равновесия уравнения (1).

Положим $\varphi_0 = \int_0^\tau \varphi(\tau) d\tau$, где $\varphi(t)$ – это T-периодическая функция, участвующая

в равновесии системы (3).

Теорема 1. Пусть выполнены условия U1 и U2. Пусть $\varphi_0 \neq 0$. Тогда $\delta = 0$ является точкой бифуркации вынужденных колебаний уравнения (3).

Таким образом, бифуркация двукратного равновесия уравнения (1) преобразуется (при условии $\varphi_0 \neq 0$) в бифуркацию вынужденных колебаний уравнения (3).

Возникают естественные вопросы о взаимосвязи типов бифуркации в условиях теоремы 1, а также об устойчивости бифурцирующих решений.

Пусть нелинейность $\varphi(x, \lambda)$ в уравнении (1) представима в виде

$$\varphi(x, \lambda) = \varphi_2(x, \lambda) + \varphi_3(x, \lambda) + b(x, \lambda),$$

где $\varphi_2(x, \lambda)$ и $\varphi_3(x, \lambda)$ содержат квадратичные и кубические по x слагаемые соответственно, а $b(x, \lambda)$ содержит члены более высокой степени.

Теорема 2. Пусть $(a_2(e_0, \lambda_0), g_0) \neq 0$. Тогда в условиях теоремы 1 бифуркации уравнений (1) и (3) являются двусторонними, при этом существует в точности одна ветвь бифурцирующих решений $x = x(\lambda)$ уравнения (1) и в точности одна ветвь $x = x(t, \delta)$ бифурцирующих решений уравнения (3).

Теорема 3. Пусть $(a_2(e_0, \lambda_0), g_0) = 0$ и $(a_3(e_0, \lambda_0), g_0) \neq 0$. Тогда в условиях теоремы (1) бифуркации уравнений (1) и (3) являются односторонними: суперкритическими или субкритическими. При этом существуют в точности два семейства бифурцирующих решений уравнения (1) и в точности два семейства бифурцирующих решений уравнения (3). Если $\phi_0 > 0$ и бифуркация в уравнении (1) является суперкритической (субкритической), то бифуркация в уравнении (3) также является суперкритической (субкритической).

2. Негладкие бифуркации

В работе [5] рассматривалась задача о возникновении периодических колебаний малой амплитуды в автономных дифференциальных уравнениях второго порядка при скалярном параметре λ , близком к критическому. В практических задачах параметры динамической системы эволюционируют по времени. В данной работе изучается нелинейное дифференциальное уравнение вида

$$x'' + a_1(\lambda)x' + a_2(\lambda)x + c(\lambda)|x' - \lambda| + \varphi(x; \lambda) = 0, \quad (4)$$

где характеристика нелинейного звена удовлетворяет условию

$$\|\varphi(x, \lambda)\| = o(|x|), |x| \rightarrow 0.$$

Согласно определению, модульная разность имеет вид

$$|x' - \lambda| = \begin{cases} x' - \lambda, & x' > \lambda \\ -(x' - \lambda), & x' < \lambda \end{cases}$$

Введём в рассмотрение следующие условия

$$a_1(\lambda_0) = c(\lambda_0) = 0, a_1'(\lambda_0) = c'(\lambda_0) \neq 0, a_2(\lambda_0) > 0. \quad (5)$$

Теорема 4. Пусть выполнены условия (5). Пусть $x \in \dot{I}_0, \dot{I}_0 = \{x, (x, b_0) = 0\}$, тогда λ_0 – является точкой бифуркации стационарных решений уравнения (4).

При доказательстве теоремы (1) используется следующий переход:

$$\begin{cases} x' = y \\ y' = -a_1(\lambda)y - c(\lambda)(y - \lambda) - a_2(\lambda)x - \varphi(x, \lambda) \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} x' = y \\ y' = -\xi(\lambda)y - a_2(\lambda)x + \lambda c(\lambda) - \varphi(x; \lambda) \end{cases}$$

где $\xi(\lambda) = a_1(\lambda) + c(\lambda)$. Состоянием равновесия системы будут только $a_2(\lambda)x + \varphi(x, \lambda) = \lambda c(\lambda)$ и $y = 0$.

Следовательно, матрица Якоби [6] примет вид:

$$A(\lambda) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -a_2(\lambda) & -\xi(\lambda) \end{bmatrix}.$$

Интерес представляют ситуации медленного изменения параметров в окрестности бифуркационных значений. Основной целью является изучение вопроса о том, во что преобразуется тот или иной тип бифуркации при медленной или слабой эволюции параметров дифференциального уравнения.

Теперь предположим, что параметр λ примет вид (2).

В этом случае уравнение (4) исследуется в ином виде

$$x'' + a_1(f_\delta[t])x' + a_2(f_\delta(t))x + c(f_\delta(t))[x' - f_\delta(t)] + \varphi(x; f_\delta(t)) = 0, \quad (6)$$

в котором δ является параметром.

В заключение следует отметить, что для негладкого случая получаются такие же утверждения, как в разделе 1 данной статьи (с учётом специфики негладкости на плоскость).

Пример 1. В качестве иллюстрации рассмотрим дифференциальное уравнение

$$x' = \lambda x - x^2. \quad (7)$$

Наряду с (7), рассмотрим уравнения вида

$$x' = \delta x \cos^2 t - x^2, \quad (8)$$

полученное из (7) в предположении, что параметр λ слабо осциллирует по закону $\lambda = \delta \cos^2 t$. Так как в этом примере $A(\lambda) = \lambda$, то условие U1 выполняется при $\lambda_0 = 0$. Далее, так как $A'(\lambda_0) = 1$, $e_0 = g_0 = 1$, то условие U2 примет вид $k_0 = 1 \neq 0$. Таким образом, число $\lambda_0 = 0$ является точкой бифуркации двукратного равновесия уравнения (7). Далее, так как $\varphi_0 = \pi \neq 0$, то из теоремы 1 следует, что $\delta = 0$ является точкой бифуркации вынужденных колебаний уравнения (8).

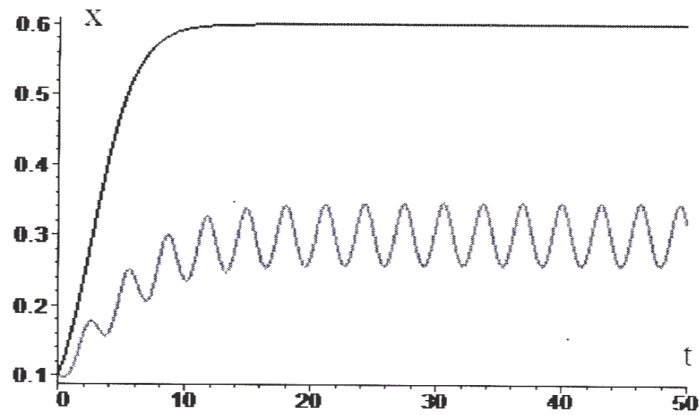


Рис.1.

На этом рисунке верхний график – это решение уравнения (7) при $\lambda = 0.6$, а нижний – решение уравнения (8) при $\delta = 0.6$, при этом начальные условия решений выбраны одинаково.

Пример 2. Рассмотрим следующее дифференциальное уравнение вида

$$x' = \lambda x - |x| - x^2. \quad (9)$$

Наряду с (9), рассмотрим уравнение вида

$$x' = \delta x \cos^2 t - |x| - x^2, \quad (10)$$

тогда $x = 0$ является состоянием равновесия уравнений (9) и (10).

Ниже приводятся графические представления свободного и вынужденного колебаний для уравнений (9) и (10).

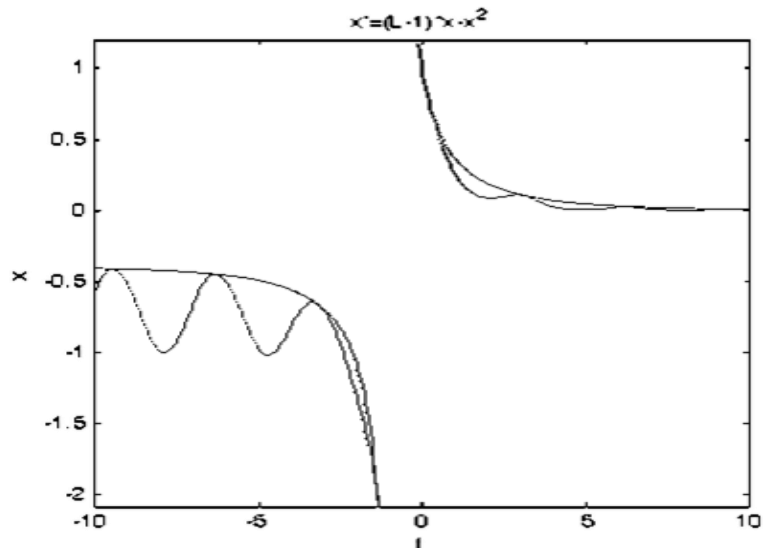


Рис.2.

На рис. 2 отражены решения уравнений (9) и (10) при $\lambda = 0.6$, когда $x > 0$ и $\delta = 0.6$, при этом начальные условия решений выбраны одинаково. Скалярному параметру λ - соответствует L.

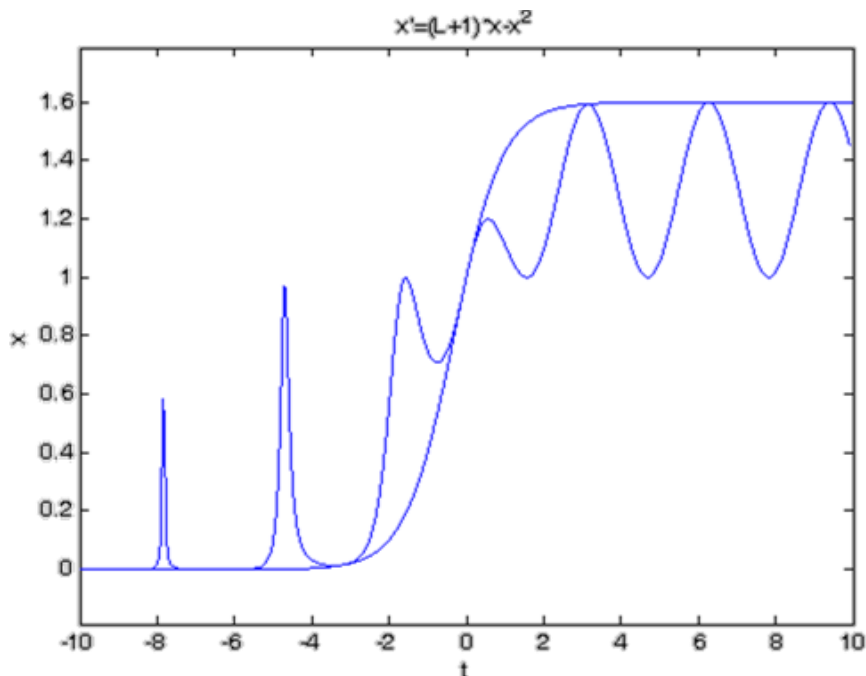


Рис.3.

На рис. 3 приведено графическое представление решений уравнений (9) и (10) при $\lambda = 0.6$, когда $x < 0$ и $\delta = 0.6$, при этом начальные условия решений выбраны одинаково.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. – М.: Физматгиз, 1959, 913 с.
2. Филиппов А.Ф. Дифференциальные уравнения с разрывной частью. – Матем. сборник, 1966, 51, РЖМат, 960, 317 с.
3. Leine R.I., Van Campen D.H.- European Journal of Mechanigs A/Solids, 2006, №25, pp.595-616.
4. Юмагулов М.Г., Ибрагимова Л.С. и др. – Автоматика и телемеханика, 2008, №1, с. 36-41.
5. Нуров И.Д., Халилова М.Ш. - ДАН РТ, 2010, т.53, №10, с. 752-758.
6. Понтрягин Л.С. Обыкновенные дифференциальные уравнения. – М.:Наука, 1982, 331 с.

М.Ш.ХАЛИЛОВА, И.Ч.НУРОВ

ҲАЛҶОИ БИФУРКАТСИОНӢ ДАР СИСТЕМАҶОИ ҒАЙРИСУФТАИ ПАРАМЕТРҶОЯШ СУСТИВАЗШАВАНДА

Институти математикаи Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Дар мақола муаллифон ҳалҳои бифуркатсиониро дар системаи динамикии ғайрисуфта, ки параметрҳои сустиваз мешаванд омӯхтаанд. Нишон дода шуда аст,

ки ҳангоми сустивазшавии параметрҳо бифуркатсияи озод ба бифуркатсияи маҷбурӣ мубаддал мешавад.

Калимаҳои калидӣ: бифуркатсия – системаҳои динамикии ғайрисуфта –устуворӣ – якобиан – ғайрихаттӣ – каниш – бифуркатсияи озод ва маҷбурӣ.

M.SH.KHALILOVA, I.J.NUROV

**BIFURCATION PHENOMENON WITH SLOWLY CHANGING
PARAMETERS OF THE NON-SMOOTH SYSTEMS**

Institute of Mathematics, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan

The authors constructed in this article the solution's bifurcation in non-smooth dynamical systems. To determine the fact the free bifurcation oscillation with slowly changing parameters transformed to forced bifurcation oscillation.

Key words: bifurcation – non-smooth dynamical systems – free and forced oscillation – state-nonlinear – Jacobean – discontinuous – steadiness.

УДК 535.21: 536.48: 538:953

Т.Х.САЛИХОВ

**ТЕПЛОВАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ В ОПТОАКУСТИКЕ (ОБЗОР)
ЧАСТЬ II. ТЕПЛОВАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ В ФОТОТЕПЛОВЫХ ЗАДАЧАХ
В ФИЗИКЕ ТВЁРДЫХ ТЕЛ**

*Таджикский национальный университет
Поступила в редакцию 15.09.2011 г.*

В работе анализированы результаты теоретических и экспериментальных работ, в которых исследовано влияние температурной зависимости теплофизических и оптических параметров среды на характеристики возбуждаемых тепловых волн в твердых телах.

Ключевые слова: фотоакустика – тепловая нелинейность – нелинейный ФА-отклик.

В [1] была произведена классификация основных возможных вариантов тепловой нелинейности (ТН) и дан анализ состояния исследований по влиянию температурной зависимости коэффициента теплового расширения воды на параметры ОА-сигнала и эффективность его генерации. Целью настоящей работы является аналитический обзор по влиянию ТН на генерацию тепловых волн в фототепловых экспериментах.

Прежде всего заметим, что к настоящему времени отсутствует какой-либо обзор по влиянию ТН на генерацию тепловых волн в твердых телах и по эффектам, обусловленным взаимодействием лазерного луча с этими волнами. В этой связи мы более подробно остановимся на тех работах, которые являются основополагающими, как по значимости обнаруженных эффектов, так и по методике и точности выполненных экспериментов.

Впервые на необходимость учета ТН тепловых и оптических параметров среды при проведении ФА-экспериментов было указано в [2], где изучались возможности измерения толщины тонких пленок Al и SiO₂, выращенных на подложках из кремния фотодифлекционным методом. Греющий луч аргонового лазера мощностью 100 мВт и частотой модуляции до 10 МГц фокусировался на площадке с поперечным размером 2-4 мкм. Зондирующий луч от He-Ne лазера мощностью 5 мВт направлялся параллельно греющему на

Адрес для корреспонденции: Салихов Тагаймурод Хаитович. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: t_salikhov@rambler.ru

ту же поверхность, а расстояние между лучами составляло ~ 2 мкм. Нагрев образца приводит к тому, что в ближней области поверхности исследуемого слоя образуется тепловая линза. Вследствие этого показатель преломления воздуха становится функцией пространственного распределения температуры. Экспериментальная установка [2] позволяла одновременно выполнять измерения величины деформации поверхности образца и отклонение луча, связанного с появлением тепловой линзы. В этой связи в теоретической части данной работы одновременно были найдены выражения для: колебания температуры поверхности образца

$$\dot{\Theta}(r) = T_0 + T_1(r) + T_2(r) \cos(\omega t + \phi); \quad (1)$$

термоупругой деформации – $\delta(r) = 2du / dr$,

$$\delta(r) = \delta_1(r) + \delta_2(r) \cos(\omega t + \psi) \quad (2)$$

и $\xi(r) = -2\varepsilon \int (dT / dr) dz$, где $\varepsilon = -(1/n)(dn / dT)$ параметра тепловой линзы,

$$\xi(r) = \xi_1(r) + \xi_2(r) \cos(\omega t + \chi), \quad (3)$$

Здесь использованы следующие обозначения

$$T_1(r) = \frac{P_0}{2\pi k} \int dq \exp\left(-\frac{q^2 w^2}{4}\right) J_0(qr),$$

$$T_2(r) = \frac{P_0 \mu}{2\pi k} \left| \int q dq \frac{\exp\left(-\frac{q^2 w^2}{4}\right) J_0(qr)}{\sqrt{q^2 \mu^2 - 2i}} \right|,$$

$$\delta_1(r) = -w^2 \int q^2 dq \exp\left(-\frac{q^2 w^2}{4}\right) J_1(qr) \tilde{u}_1(q),$$

$$\delta_2(r) = -w^2 \int q^2 dq \exp\left(-\frac{q^2 w^2}{4}\right) J_1(qr) \tilde{u}_2(q),$$

$$\xi_1(r) = \varepsilon w^2 \int q dq \exp\left(-\frac{q^2 w^2}{4}\right) J_1(qr) \tilde{T}_1(q),$$

$$\xi_2(r) = \varepsilon w^2 \int q^2 dq \exp\left(-\frac{q^2 w^2}{4}\right) J_1(qr) \frac{\tilde{T}_2(q)}{q\sigma_z},$$

P_0 – мощность гауссового луча радиусом w , $\mu = \sqrt{2\kappa / \omega\rho C_p}$ – длина тепловой диффузии, $J_0(qr)$ и $J_1(qr)$ функции Бесселя нулевого и первого порядка соответственно. Из выражений (1)-(3) видно, что сравнительно легко можно рассчитать температуру в центре образцов, что и было сделано авторами, и оказалось, что в зависимости от характеристики образцов приращение температуры может составлять десятки и сотни градусов. Это означает, что при проведении фототепловых измерений необходимо производить соответствующие корректировки на температурную зависимость теплофизических параметров среды. И действительно, по результатам измерений в [2] было обнаружено как отклонение значения термоупругой деформации пленок, так и их толщины от предсказанного линейной теорией. Эти результаты послужили основанием, чтобы подчеркнуть необходимость учета ТН тепловых и оптических параметров среды при проведении ФА- и родственных им экспериментов.

Примерно такой же эксперимент был проведен в [3], где изучали особенности возбуждения тепловых волн в плёнках кремния и впервые обнаружена их вторая гармоника. Источником греющего излучения опять был луч аргонового лазера с частотой модуляции 1 кГц, сфокусированный в пятно площадью 100 мкм² на поверхности образца. Измерялось отклонение $\delta\theta$ зондирующего луча He-Ne лазера как на основной, так и на удвоенной частоте. Качественное описание обнаруженного эффекта было дано с использованием представления о том, что коэффициент теплопроводности является функцией температуры и возрастает пропорционально P_0 , то есть в предположении, что $\kappa(T) = \kappa_0(1 + P\Delta \cos \omega t)$, где Δ - параметр, соответствующий величине эффекта и подлежащий определению. Тогда справедливы выражения

$$\delta\theta(\omega) = \frac{AP_0 \cos(\omega t)}{\sqrt{2\kappa_0\rho\tilde{n}\omega}}, \quad \delta\theta(2\omega) = -\frac{P_0^2\Delta \cos 2\omega t}{4\sqrt{2\kappa_0\rho\tilde{n}\omega}}, \quad (4)$$

где A – константа. Из (4) следует, что $\delta\theta(2\omega) \propto P_0^2$, то есть квадратично зависит от мощности падающего луча и этот вывод хорошо совпадает с результатами измерения. В [3] также была обнаружена и высокая разрешающая способность ФА-изображений, получаемых при сканировании луча по поверхности образца. В дальнейшем это свойство было использовано для обнаружения различных неоднородностей, микротрещин и других дефектов на поверхности образцов из керамики, золота и т.д.

Другой вариант решения фототепловой задачи с учетом температурной зависимости теплофизических величин $\kappa(T) = \kappa_0(T_0)[1 + \delta_2 T'(x, t)]$ и $\rho C_p = C(T) = C(T_0)[1 + \delta_1 T'(x, t)]$ был дан Докой, Миклосом и Лоренцом [4]. Предполагая $T(x, t) = T_0(x) + T_{ac}(x, t)$, с учетом ТН было получено

$$T_0(x) = \frac{I_0}{\kappa_0} x + \frac{I_0^2 \delta_2}{2\kappa_0^2} x^2, \quad T(x, \omega) = -\frac{I_0}{\sigma_s \kappa_0} \left[1 + \frac{I_0(2\delta_1 + 7\delta_2)}{4\sigma_s \kappa_0} \right]^{-1} e^{-\sigma_s x} e^{i\omega t}, \quad (5)$$

$$T(x, 2\omega) = \left(\frac{I_0}{\sigma_s \kappa_0} \right)^2 \left[1 + \frac{I_0(2\delta_1 + 7\delta_2)}{4\sigma_s \kappa_0} \right]^{-2} \left[(\delta_1 + \delta_2) e^{-2\sigma_s x} - \left((2\delta_1 + \delta_2) / \sqrt{2} \right) e^{-\sqrt{2}\sigma_s x} \right]. \quad (6)$$

Отсюда следует $T_{0L}(0) = 0$, что противоречит результатам [2,3] и, следовательно, является ошибочным. Используя обозначения $\varepsilon = (2\delta_1 + 7\delta_2)\mu_s / 4\kappa_0$ и $\psi = I_0\varepsilon / (2 + \varepsilon I_0)$, второе из выражений (5) можно переписать в виде

$$T(x, \omega) = -\frac{\sqrt{2}I_0\mu}{\kappa_0 \sqrt{(2 + I_0\varepsilon)^2 + I_0^2\varepsilon^2}} e^{-\sigma_s x + i\psi - i\pi/4 + i\omega t}. \quad (7)$$

Из (7) следует, что наличие ТН слабо изменяет амплитуду сигнала на частоте возбуждения. При $\delta_1 > 0$, $\delta_2 > 0$ и $\varepsilon > 0$ должно наблюдаться её уменьшение, а при $\varepsilon < 1$ – рост. Изменение фазы при этом будет всегда незначительным, поскольку $\delta_1 \sim \delta_2 \sim 10^{-3} K^{-1}$, а $\mu \sim 10^{-1} \dot{\iota}$ (при $\omega = 100 \hat{n}^{-1}$) и $\kappa_0 \sim 10^2 \hat{A}\dot{\iota} / \dot{\iota} K$, то есть при $I_0 \sim 10^4 \hat{A}\dot{\iota} / \dot{\iota}^2$ получаем $I_0\varepsilon \sim 10^{-5}$ и $\psi \approx 0$. Относительно параметров сигнала на удвоенной частоте, полученных в [4], достаточно лишь заметить, что приведенные здесь результаты расчёта параметров второй гармоники согласно (6) можно считать верными лишь качественно и их непосредственное сравнение с результатами эксперимента не оправдано [5].

Исследование особенностей ОА-сигнала на удвоенной частоте в образцах из бронзы и меди методом радиометрии выполнено в [6]. Отличительная черта этого метода состоит в том, что облучаемая и тыльная поверхности образца соприкасались с газом, а регистрация сигнала в различных точках проводилась на тыльной поверхности сканирующим радиометрическим датчиком. Авторами учитывалась лишь ТН теплопроводности образцов, а для колебаний температуры на частоте 2ω получено выражение

$$\hat{O}_{s2}(l, t) = \frac{2\delta_2 I_0 \hat{O}_{s1}(0) \exp(2i\omega t)}{\kappa_0 d_s [\exp(d_s l) - \exp(-d_s l)]} - \frac{2\delta_2 I_0^2 \exp(2i\omega t)}{\kappa_0^2 \sigma_s^2 [\exp(\sigma_s l) - \exp(-\sigma_s l)]^2}, \quad (8)$$

где $d_s = \sqrt{2}\sigma_s$. Из (8) видно, что зависимость параметров сигнала второй гармоники от толщины образца является более резкой по сравнению с аналогичной зависимостью для сигнала основной гармоники. Это означает, что в измерениях сигнала на второй гармонике могут быть достигнуты большее разрешение и более высокая чувствительность по сравнению с измерениями на первой гармонике. Эти выводы были подтверждены результатами эксперимента [6].

Последовательное теоретическое рассмотрение особенностей генерации второй гармоники тепловых волн проведено в [5,7,8].

В [5] авторы записали нелинейные уравнения теплопроводности для полупространства $x > 0$ и, используя метод последовательных приближений, получили следующие выражения для искомых величин:

$$T_{\omega}(x) = (I_0 / \kappa_0) (\sqrt{2}\sigma_s)^{-1} \exp(-\sigma_s x), \quad (9)$$

$$T_{2\omega}(x) = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{J_{\omega}\sigma_s}{\kappa_0} \right)^2 [(\delta_2 - \delta_1) \exp(-\sqrt{2}\sigma_s x) + \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_1 - 2\delta_2) \exp(-2\sigma_s x)], \quad (10)$$

где $J_{\omega} = (1 - R)I_{\omega}$. Выражения (9) и (10) позволяют ввести нелинейный параметр, характеризующий эффективность генерации сигнала на частоте 2ω по отношению к сигналу на основной частоте ω , в виде $N = A_{2\omega}(0) / A_{\omega}^2(0) = |\delta_1 + \sqrt{2}\delta_2| / [4(1 + \sqrt{2})]$. Гру-

бая оценка, сделанная авторами, показывает, что для металлов $N \sim 10^{-4} - 10^{-5} K^{-1}$.

В литературе встречается достаточное количество работ, посвященных возможностям детектирования трещин в образцах. В [7] была изучена динамика «шумящей» трещины под слоем покрытия толщиной $H \ll \mu_s$ в образце заполненного полупространства $z > H$, где трещина локализована на границе между указанными средами. Количественно система характеризуется временем $\tau_R = C_p H R_0$. Обусловлено это тем, что уравнение теплопроводности для покрытия усредняется по толщине и используются граничные условия $T(z = -0) = R_0 \Phi$, $T(z = H + 0) = 0$, $-\kappa \partial T / \partial z(z = +0) = J_L$, где R_0 – тепловое сопротивление, J_L – прошедший поток энергии, Φ – тепловой поток, проходящий через трещину. Если трещина рассматривается как слой газа толщиной h , то $R_0 = h / \kappa_g$. Считается, что величина τ_R зависит от температуры и эта зависимость является линейной, то есть $\tau_R = \tau_R^0 (1 + \alpha T')$, где α – термический коэффициент этой же величины. Из выражений для амплитуд первой и второй гармоник авторы [7] установили, что при $\omega \tau_R^0 \ll 1$ справедливо равенство $N = A_{2\omega} / A_{\omega}^2 \sim |\alpha|$. Показано, что с ростом мощности луча существенно возрастают не только амплитуды, но и фазовые сдвиги ФА-сигнала на частоте ω и 2ω . Обнаружено, что характеристики этих сигналов при $\tau < \tau_R$ существенно отличаются, где $\tau_R^0 = 1 / (\alpha R_0)$, и этот факт может быть использован для определения величины τ_R^0 . Заметим, что в этом же направлении серия весьма успешных экспериментов выполнена в [9,10].

Трёхмерная термоволновая задача для двухслойной модели (один слой может быть, в частности, подложкой, а другой – покрытием) рассмотрена в [11] (см. рис. 1). Авторы приняли во внимание ТН, обусловленную зависимостями $\kappa(T)$ и $C(T)$ только первого слоя, а влиянием ТН второго слоя

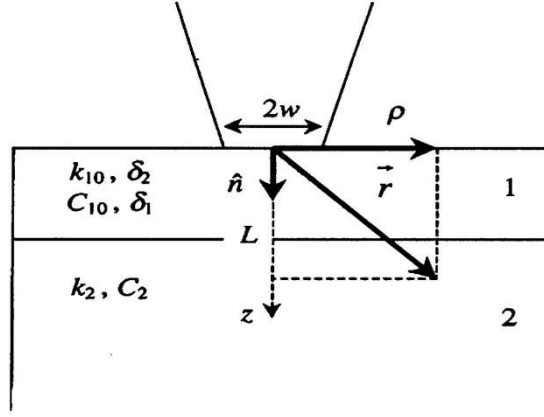


Рис. 1. Геометрия нелинейной термоволновой задачи [11].

пренебрегают. Математическая модель этой задачи состоит из системы двух уравнений теплопроводности, одно из которых является нелинейным, а второе – линейным

$$\vec{\nabla}[\kappa_1(T_1)\vec{\nabla}T_1] - C_1(T_1)\frac{\partial T_1}{\partial t} = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad (11)$$

$$\nabla^2 T_2(\vec{r}, t) - \frac{1}{\chi_2^{(0)}} \frac{\partial T_2(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0, \quad L \leq z \leq \infty \quad (12)$$

и граничных условий к ним: $T_1(\vec{r}, t)|_{z=L} = T_2(r, t)|_{z=L}$, $-\kappa_1 \vec{n} \vec{\nabla} T_1|_{z=0} = 0, 5I_\omega [1 + \exp(i\omega t)]$, $(\kappa_1 \vec{n} \vec{\nabla} T_1)_{z=L} = (\kappa_2 \vec{n} \vec{\nabla} T_2)_{z=L}$, $T_2(\vec{r}, t)|_{r \rightarrow \infty} = 0$. Поперечный размер системы считается значительно превосходящим радиус луча w , что позволяет авторам воспользоваться интегральным преобразованием Ханкеля по r . Для амплитуды переменной составляющей температуры на поверхности первого слоя, соответствующей основной частоте, из (11) и (12) получено выражение

$$T_{NL} = [1 - (\delta_1 + \delta_2)T_0(\rho)]H_0(\rho, 0) + \delta_1 R(\rho), \quad (13)$$

где $R(\rho)$ и $H_0(\rho)$ являются сложными интегралами, содержащими функции Бесселя $J_0(r)$, которые из-за громоздкости здесь не приводятся, $T_0(\rho)$ – радиальное распределение температуры на поверхности верхнего слоя. Из полученных выражений следует, что при $L \rightarrow \infty$ влияние подложки исчезает. В [11], согласно выражения (13), выполнены расчеты радиального распределения амплитуды и фазы при различных случаях для воль-

фрама, результаты которых показаны на рис. 2.2(a) и (б). Расчёты демонстрируют высокую чувствительность как амплитуды, так и фазы тепловой волны при наличии ТН. Важной особенностью является то, что при выполнении экспериментов с двумя типами заранее подготовленных образцов (один – с наличием шероховатости, другой – с хорошей полировкой) результаты эксперимента существенно отличались (см. рис. 3 (а) и (б)). Заметим, что эти результаты были подтверждены и при других толщинах вольфрамового слоя [12].

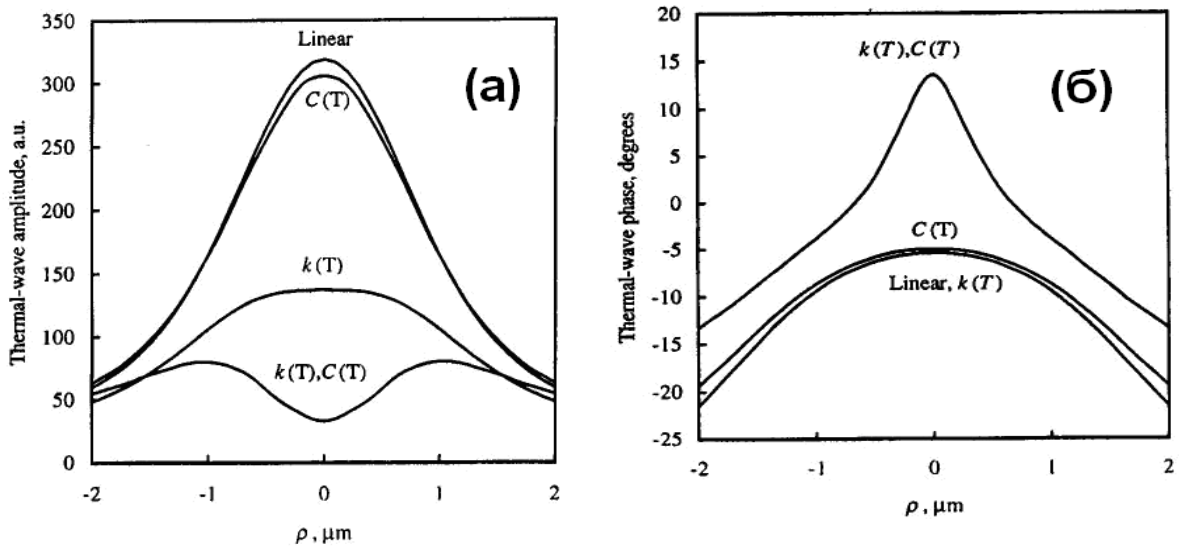


Рис.2. Радиальное распределение амплитуды (а) и фазы (б) тепловой волны при $\delta_1 = 10^{-5} K^{-1}$ и $\delta_2 = 10^{-3} K^{-1}$, $\chi = 0.7 \cdot 10^{-4} \text{ } \dot{\lambda}^2 / \tilde{n}$ для вольфрама [11].

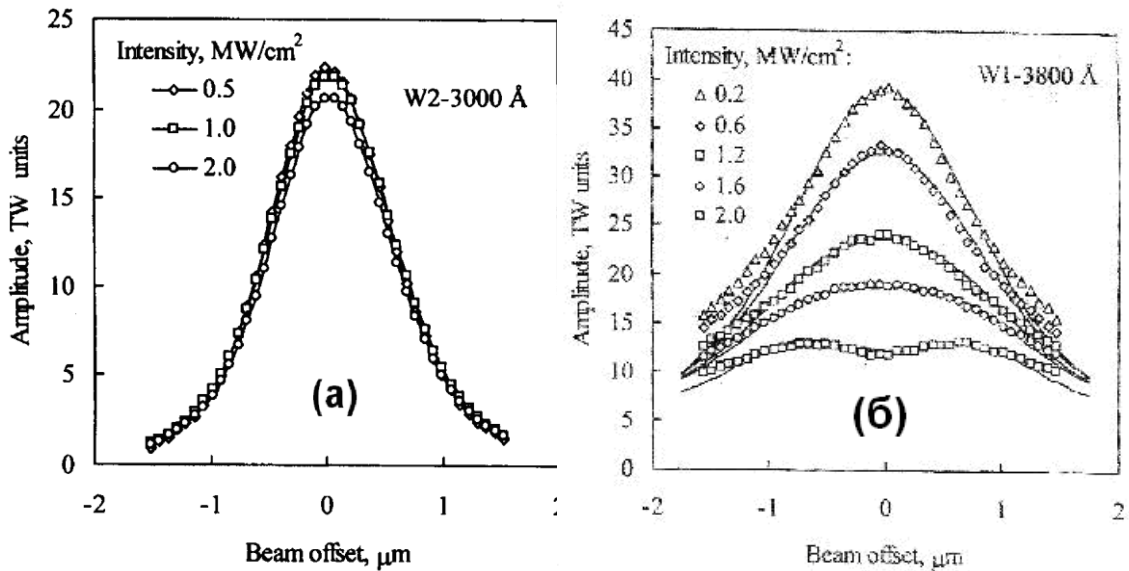


Рис. 3. Радиальное распределение для двух типов образцов: (а) – шероховатый образец и (б) – полированный образец [12].

Влияние температурной зависимости коэффициента отражения оптического излучения на форму акустического сигнала рассматривалось в работе [13]. Авторы представили температурную зависимость коэффициента поверхностного поглощения $A(T)$ в виде $A(T) = A_0 + BT'$, а затем методом теории возмущений решали нелинейную термоволновую задачу, связанную с граничной задачей теории упругости. Это позволило им получить решение в виде сходящегося ряда. Экспериментальная установка имела порог чувствительности $2 \cdot 10^{-8} \tilde{m}$ в полосе частот $0.05 - 200 \text{ } \dot{\text{A}} \ddot{\text{o}}$. Для возбуждения ОА-сигнала использовались импульсы длительностью $25 \cdot 10^{-9} \tilde{n}$ от рубинового лазера. В эксперименте наблюдалась нелинейная зависимость амплитуды сигнала от интенсивности лазерного луча для образцов из стали и меди (рис.4 (а) и (б)). Результаты теории хорошо согласуются с экспериментом при значениях $A_0 = 0.2$ и $B = 0.86 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ для стали и $A_0 = 0.2$ и $B = 0.26 \cdot 10^{-4} K^{-1}$ для меди. Авторам также удалось определить пороговые значения интенсивности $I_0 = 2.3 \cdot 10^8 \text{ } \hat{\text{A}} \dot{\text{o}} / \tilde{m}^2$ для стали и $I_0 = 3.5 \cdot 10^8 \text{ } \hat{\text{A}} \dot{\text{o}} / \tilde{m}^2$ для меди, соответствующие плавлению этих материалов.

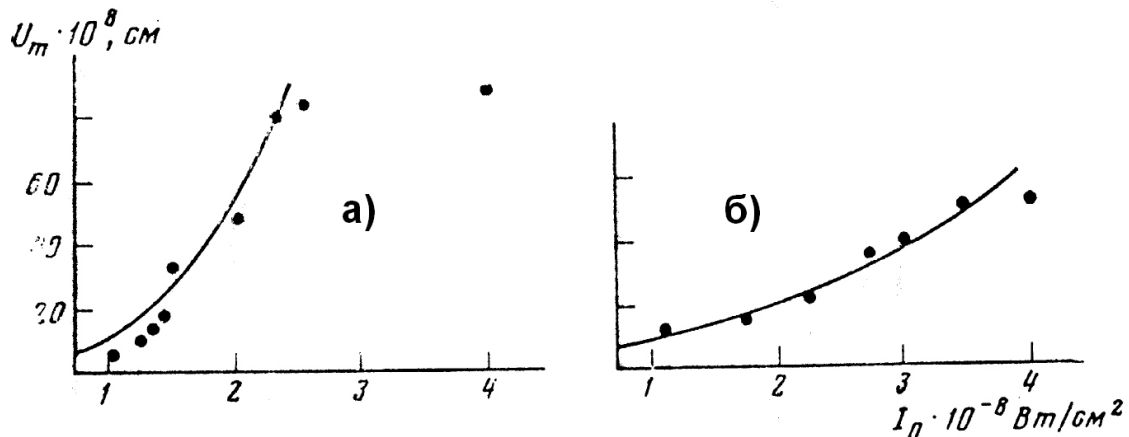


Рис. 4. Зависимость амплитуды ФА-сигнала для образцов из стали а) и меди б) от интенсивности падающего луча [13].

В [14] авторы исходили из предположения, что если длина оптического пробега (или полного поглощения) лазерного луча в металлах ограничена тонким приповерхностным слоем, то, выполняя сканирование лазерным лучом по поверхности образца, можно определить микроструктуру его поверхностного слоя. Используя выражение

$$T(0,0) \cong \sqrt{\frac{\pi r_1(1-R)I_0}{2 \cdot 2\kappa_s}},$$

для температуры на поверхности алюминиевого образца в центре лазерного луча с радиусом $r_1 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ при $I_0 = 10^5 \text{ Вт/м}^2$ и $R = 0.9$ была получена величина $T(0,0) \approx 66 \text{ К}$, которая является довольно значительной. Далее авторы считали, что все теплофизические величины не зависят от температуры, и ограничились температурной зависимостью только величины R в виде $R(T) = R_0(1 + \delta_r T)$, где $R_0 = R(T_0)$, $\delta_r = (1/R_0)(\partial R / \partial T)$ – температурный коэффициент отражения. Теплофизические величины при этом считались постоянными. Граничное условие на поверхности образца принималось в виде

$$-\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) [1 - R_0(1 + \delta_r T')].$$

Чтобы исключить влияние наличия газа, рассматривался особый случай контакта образца с вакуумом, занимающим область $x < 0$, а фототепловая задача решалась для среды, заполняющей полупространство $x > 0$. Это позволяет ограничиться лишь одним уравнением теплопроводности, решение которого представимо в виде суперпозиции акустических колебаний на разных гармониках:

$$T'(x,t) = \sum_n A_n e^{-\mu_n x} \cos 2n\omega t,$$

где $\mu_n = (1+i)(n\omega / 2\kappa)^{1/2} = (1+i)(n\mu_1)$, $\mu_1 = \mu$. Ограничиваясь первыми двумя гармониками, можно найти следующие выражения для их амплитуд

$$A_1 \cong \frac{(1-R_0)I_0}{2\kappa\mu_1}, \quad A_2 = -\frac{\delta_r R_0(1-R_0)I_0^2}{4\mu_1\mu_2\kappa^2}, \quad (14)$$

откуда следуют зависимости $A_1 \sim I_0$ и $A_2 \sim I_0^2$. Выражения (14) показывают, что ТН, обусловленная зависимостью $R(T)$, не влияет на амплитуду ФА-сигнала основной гармоники. Нам представляется этот вывод совсем неубедительным.

В [15,16] была рассмотрена возможность использования эффекта ТН для получения мощных широкополосных импульсов упругих волн для изучения характеристик природных материалов (мрамор, минералы и т.д.). Авторы исходили из того, что амплитуда генерируемой волны пропорциональна величине $\gamma = c_0^2 \alpha_T / C_p$ и что учёт температурной зависимости $\alpha_T(T)$ увеличит амплитуду сигнала почти на порядок. Такую систему авторы называют генераторной средой. В данной работе в качестве такой среды принимается жидкая среда, обладающая большим коэффициентом поглощения β . В теоретической части работы успешно решено трёхмерное нелинейное волновое уравнение для возмущения давления в такой среде, заполняющей полупространство $z > 0$. Это позволило им

получить конкретное выражение для акустического возмущения давления, соответствующее для случаев жёсткой и свободных границ. Численные расчёты, выполненные для луча с $\lambda = 1.06 \mu\text{м}$ (параметры установки ГЕОСКАН-02М), $\tau_L = 10^{-8} \text{с}$, $E_x = 260 \text{ Дж} / \text{см}^2$, позволили авторам обнаружить двухполярный импульс для жёсткой границы и трёхмерный (две фазы сжатия и фаза разрежения) для свободной. Оказалось, что чем больше величина $M = \beta r_a$ (здесь r_a – радиус луча), тем короче генерируемый ультразвуковой импульс. Расчёты показали, что спектр нелинейного сигнала всегда шире линейного и эта особенность более сильно развита для случая свободной границы (см. рис.5 (а)).

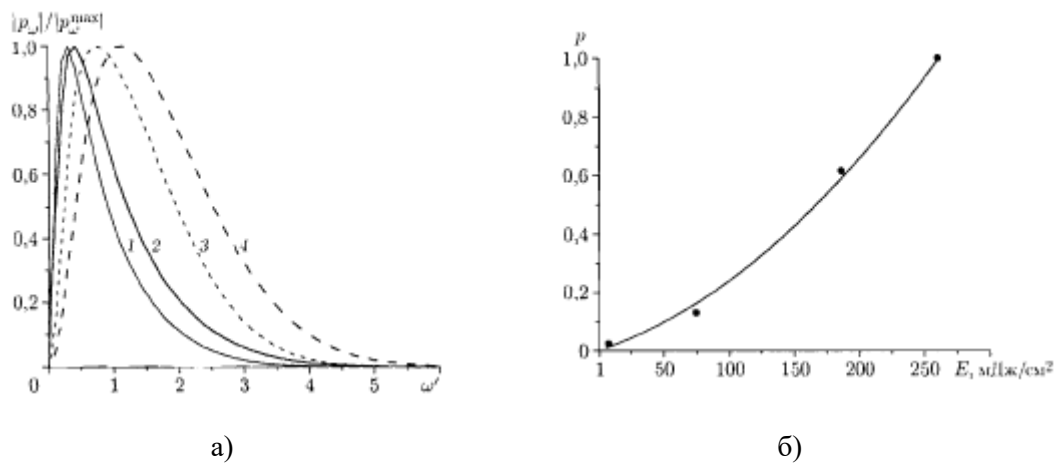


Рис.5. а): модули амплитудных спектров линейной (1, 3) и нелинейной (2, 4) составляющих ОА-сигнала в случаях жёсткой (кривые 1, 2) и свободной (кривые 3, 4) границ; б): зависимость амплитуды акустического сигнала, возбуждаемого в водном растворе туши, от поверхностной плотности энергии лазерного импульса (линия – расчёт; точки – эксперимент).

В экспериментальной части [16] измерялись характеристики генерируемого нелинейного сигнала в водном растворе туши с $\beta = 345 \text{ м}^{-1}$ для луча шириной $r_a = 4 \text{ мм}$. Результаты измерения амплитуды ОА-сигнала, показанные на рис. 5 (б), свидетельствуют о квадратичной зависимости амплитуды сигнала от плотности энергии, что и следует из теории. Резкий рост амплитуды и ширины спектра нелинейного ОА-сигнала открывает возможность его использования для акустического исследования природных сред, где из-за наличия неоднородностей весьма высок коэффициент затухания упругих волн.

Вышеприведенный анализ показывает, что:

1 – нелинейное колебание температуры поверхности образца обладает спектральной структурой, состоявшей из набора гармоник, которые проявляются в различных видах фототепловых экспериментов;

2 – параметры второй гармоники спектра этого колебания являются насыщенными информацией о теплофизических и оптических свойствах образца и их термических коэффициентах

ЛИТЕРАТУРА

1. Салихов Т.Х. – Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн.н., 2011, №4, с.76-85.
2. Opsal J., Rosenswaig A. et. al. – Appl. Optics., 1983, v.22, pp. 3169.
3. Rajakarunanayake Y.N., Wickramasinghe – Appl. Phys. Lett., 1986, v.48, № 3, pp. 218-220.
4. Doka O., Miklos A., Lorincz A. – Appl. Phys., 1989, v.A48, pp. 415-417.
5. Gusev V., Mandelis A. et. al. – Int. J. Thermophys. 1993, v.14, № 2, pp.321-337.
6. Wang C., Li P. – J. Appl. Phys., 1993, v.49, № 9, pp. 5713-5717.
7. Gusev V.E, Mandelis A. et. al. – Appl. Phys., 1993, v.57, pp.229-233.
8. Gusev V., Mandelis A. et. al. – Mater. Sci. Eng., 1994, v.26, № 2-3, pp.111-119.
9. Муратиков К.Л., Глазов А.Л. – ЖТФ, 2001, т.71, № 6, с.110-115.
10. Muratikov K.L., Glazov A.L. – Proc. SPIE., 2007, v.6594, pp. 6541-6550.
11. Mandelis A, Salnick A., Opsal J.et.al. – J.Appl. Phys., 1999, v.85, pp.1811-1821.
12. Salnick A., Opsal J. et. al. – Solid Stat. Com., 2000, v.114, №1, pp. 133-136.
13. Бондаренко А.А., Вологдин А.К. и др. – Акуст. журн., 1980, т.26, № 6, с. 828-832.
14. Wetsel G.C., Jr.; Spicer J.B. – Can. J. Phys., 1986, v.64, № 9, pp.1269-1275.
15. Иньков В.Н., Черепецкая Е.Б. и др. – Прикладная механика и техническая физика, 2005, т.46, №2, с. 179-186.
16. Иньков В.Н., Черепецкая Е.Б. и др. – Прикладная механика и техническая физика, 2005, т.46, № 3, с. 174-180.

Т.Ҳ.СОЛИҲОВ

ҒАЙРИҲАТТИИ ҲАРОРАТӢ ДАР ОПТОАКУСТИКА (ТАФСИР). ҚИСМИ II. ҒАЙРИҲАТТИИ ҲАРОРАТӢ ДАР МАСЪАЛАҲОИ ФО- ТОҲАРОРАТТИИ ФИЗИКАИ ЧИСМҲОИ САХТ.

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Дар мақола натиҷаҳои назариявӣ ва эксперименталие, ки дар онҳо таъсири аз ҳарорат вобаста будани бузургиҳои гармофизикӣ ва оптикӣ, ба хусусиятҳои мавҷҳои ҳароратии ангезонидашаванда дар чисмҳои сахт таҳлил карда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: фотоакустика – ғайриҳаттии ҳароратӣ – сигнали ғайриҳаттии фотоакустикӣ.

T.KH.SALIKHOV

THERMAL NONLINEARITY IN OPTOACOUSTIC (REVIEW).

**PART II. THERMAL NONLINEARITY IN PHOTOTHERMAL PROBLEMS OF
PHYSICS OF SOLIDS**

Tajik National University

In this work the results of theoretical and experimental investigation the influence of temperature dependence of the thermophysics and optical values to the characteristics of exciting the thermal waves in solids has been analyzed.

Key words: photoacoustic – thermal nonlinearity – nonlinear PA response.

УДК 621.315.592

И.ИСМАИЛОВ, М.СОДИКОВ, С.ШАРИПОВ

**НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И
ПОРИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ, АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ И
ФОСФИДА ИНДИЯ**

*Физико-технический институт им. С.У.Умарова АН Республики Таджикистан
Поступила в редакцию 02.11.2011 г.*

Проведен сравнительный анализ оптических и электрических параметров кристаллов кремния, арсенида галлия и фосфида индия до и после анодного травления. Показано, что анодное электрохимическое травление в электролите приводит к образованию пористого поверхностного нанокристаллического слоя, параметры которого существенно отличаются от параметров исходных монокристаллов. Оптическая ширина запрещенной зоны этого слоя заметно увеличивается, подвижность носителей резко падает у всех сравниваемых кристаллов.

Ключевые слова: фосфид индия – электрохимическое травление – электролит – пористый кристалл.

Большое количество работ, посвященных получению и исследованию свойств пористого кремния, инициировано обнаруженной возможностью трансформации физико-химических свойств исходного материала (кремния) с помощью достаточно простого способа воздействия, а именно - анодного травления. Представляется весьма перспективным расширение области применения этого способа на другие полупроводниковые материалы, в частности на арсенид галлия и фосфид индия, являющихся одним из основных материалов полупроводниковой электроники. Это позволит расширить спектральный диапазон люминесцентной электроники, а также создать новые типы светодиодов и лазеров. Особый интерес может вызвать сопоставление свойств пористых структур, изготовленных из таких различных по своим физико-химическим свойствам материалов, как кремний, арсенид галлия и фосфид индия.

Монокристаллический кремний имеет два основных недостатка. Первый недостаток связан с относительно невысокой подвижностью носителей заряда для электронов

Адрес для корреспонденции: Исмаилов Исроилжан. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1, Физико-технический институт АН РТ. E-mail: ismail@tascampus.eastera.net

1500 см²/В·с, что ограничивает быстродействие приборов. Для этих целей используют полупроводник – арсенид галлия, у которого подвижность электронов при комнатной температуре 8500 см²/В·с. Второй недостаток кремния заключается в том, что его нельзя использовать для создания светоизлучающих приборов. Результатом этих причин стало появление нового технологического направления, получившего название арсенид-галлиевой микроэлектроники. На основе гетероструктур GaAs/GaAlAs были созданы эффективные и мощные инжекционные лазеры и светодиоды в диапазоне длин волн 600-900 нм. С помощью красных инжекционных лазеров в этом диапазоне была впервые осуществлена оптическая запись на компакт-диски.

Фосфид индия оказался необходимым компонентом более сложных гетероэпитаксиальных структур. В результате этих работ возникла и быстро развилась InP-технология, составляющая в настоящее время значительную базу микро- и оптоэлектроники. Лазерные диоды на основе InP/InGaPAs/InP оказались ключевым элементом оптоэлектроники для волоконно-оптической связи, обработки, хранения информации и т.д. Эти лазеры перекрывают диапазоны наибольшей прозрачности оптоволокна (длины волн 1.3 и 1.55 мкм). Современная коммерческая и техническая кабельная связь (дальняя телефония, местные сети, межкомпьютерные связи и т.д.) использует преимущественно именно эти гетеролазеры.

Среди соединений A³B⁵ InP является ближайшим аналогом GaAs. Как и GaAs, InP является прямозонным полупроводником в отличие от Si, который является непрямозонным. Ширина запрещенной зоны InP при комнатной температуре (E_g=1.34эВ) несколько меньше, чем у GaAs (E_g =1,42эВ). Сопоставление ряда других важнейших характеристик InP и GaAs показывает, что InP уступает GaAs лишь в величине низкополевой подвижности электронов (4900 см²/(В·с) против 8500 см²/(В·с) при 300К), но по многим другим электрофизическим параметрам InP превосходит GaAs.

Таблица

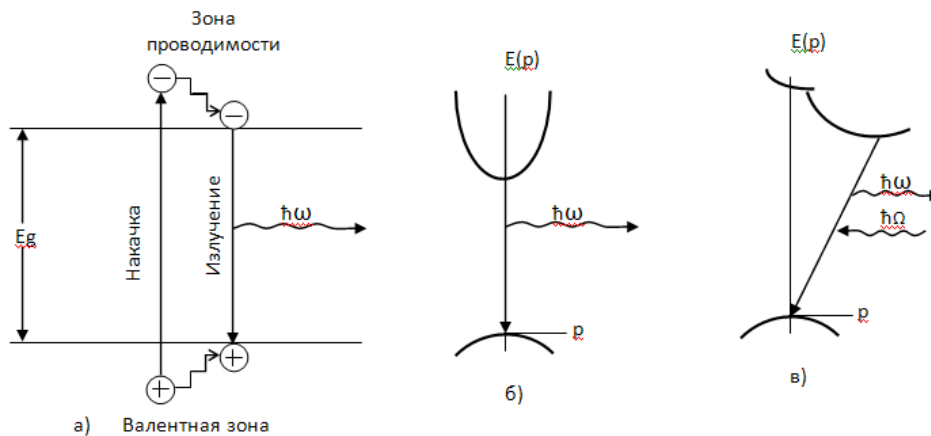
Усреднённые значения n, μ, E_g и плотность ρ некоторых полупроводников при 300 К, используемых в микроэлектронике

Материал	Коэффициент преломления, n	Подвижность μ, см ² /В·с		ρ, г/см ³	Ширина запрещённой зоны, E _g , эВ
		электронов	дырок		
Si	3.5	1500	600	2.42	1.1
пор-Si	1.2-3.5	-	-		1.1-2.9
GaAs	3.6	8500	400	5.317	1.42
пор-GaAs	-	4·10 ⁻⁴	-	-	1.82-1.88
InP	3.4	4000	650	4.79	1.34
пор-InP	-	-	-	-	1.69-2.17

В настоящее время имеется широкий набор полупроводниковых веществ, на основе которых получена генерация лазерного излучения. Хотя эти вещества относятся к различным типам полупроводниковых соединений, общим для них является “прямозонная” энергетическая структура, в том смысле, что главные максимумы валентной зоны и

главные минимумы зоны проводимости лежат в одних и тех же точках зоны Бриллюэна. Однако имеется ряд веществ с “непрямозонной” энергетической структурой зон (кремний, фосфид галлия и др.). В этих полупроводниках главные максимумы валентной зоны и главные минимумы зоны проводимости лежат в различных точках зоны Бриллюэна. Это различие в структуре энергетических зон полупроводника приводит к существенному различию вероятностей излучательных переходов между зонами. Вероятность прямых переходов обычно на несколько порядков превышает вероятность непрямых переходов вследствие того, что во втором случае необходимо участие фононов. Различие в зонной структуре приводит к различной зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона. На рис. 1 показана эта зависимость для типичных полупроводников (прямозонных - арсенид галлия, фосфид индия и непрямозонного - кремний). В прямозонных материалах коэффициент поглощения $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ и растёт круто вблизи края зоны с увеличением энергии фотона и достигает значений $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$. В непрямозонном материале $\alpha \sim (\hbar\omega - E_g)^2$, но растёт довольно медленно вблизи края зоны и достигает на графике величины 10^2 см^{-1} . В случае полной инверсии при $T=0$ для получения коэффициента усиления 10^2 см^{-1} , что является типичным значением порогового уровня усиления в инжекционных лазерах, в кремнии оказывается необходимо, чтобы разность квазиуровней Ферми для электронов и дырок была примерно на 0.27 эВ больше ширины запрещённой зоны, при этом концентрация электронов оказывается $\geq 10^{21} \text{ см}^{-3}$. При таком уровне возбуждения существенно возрастает поглощение на свободных носителях, появляются плазменные эффекты. В случае фосфида индия усиление, равное 10^2 см^{-1} , достигается обычно при концентрации избыточных электронов $10^{16}-10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис.2).

Рис.1. Энергетические зоны кристалла и электронные переходы, происходящие в полупроводнико-



вом лазере (а). Зависимость энергии E электронов и дырок от квазиимпульса p в прямозонном (б) и непрямозонном (в) полупроводнике; в последнем случае излучательные переходы сопровождаются эмиссией или поглощением фононов.

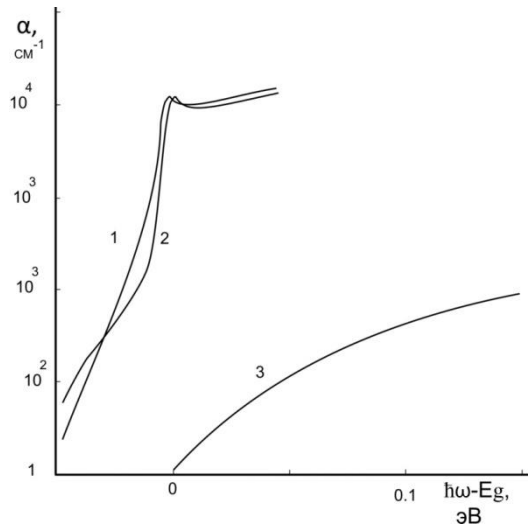


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотонов падающего излучения для арсенида галлия (кривая 1), фосфида индия (кривая 2) и кремния (кривая 3).

В настоящее время передним фронтом мировой науки являются исследования в области нанотехнологий. Сегодня трудно представить современную физику без полупроводниковых лазеров на основе гетероструктур, толщина активной области которых не превышает несколько десятков нанометров. Ещё в 70-х годах прошлого столетия теоретически было показано существенное преимущество использования супертонких наноразмерных слоев в качестве активной области гетеролазеров для существенного понижения пороговых токов гетеролазеров. Однако впервые приборная реализация таких гетеролазеров была осуществлена в 1994 г. В этих гетероструктурах наноразмерные образования - нанокластеры (квантовые точки и квантовые проволоки) с размерами ~ 10 нм утоплены в полупроводниковый материал с несколько большей шириной запрещённой зоны, чем материал нанокластеров.

Для получения гетероструктур с квантовыми точками используются в основном две технологии:

- 1) осаждение плёнок молекулярно-пучковой эпитаксией;
- 2) осаждение плёнок газотранспортной реакцией из металлоорганических соединений.

Другой возможный метод получения нанокластеров – это прецизионное электрохимическое травление гетероструктуры в разбавленных кислотах, в результате которого образуется пористый полупроводник. В пористых слоях могут быть обнаружены нанокластеры различных форм и размеров.

На рис. 3 приведена спектральная зависимость ФЛ одного из образцов пор-GaAs как со стороны А, так и со стороны В при двух температурах $T = 300$ и 77 К. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) характеризуются наличием широкой полосы излучения, лежащей в области собственного поглощения GaAs. Ширина полосы на полувысоте при 300 К составляет $5_{12} \sim 0.65-0.70$ эВ.

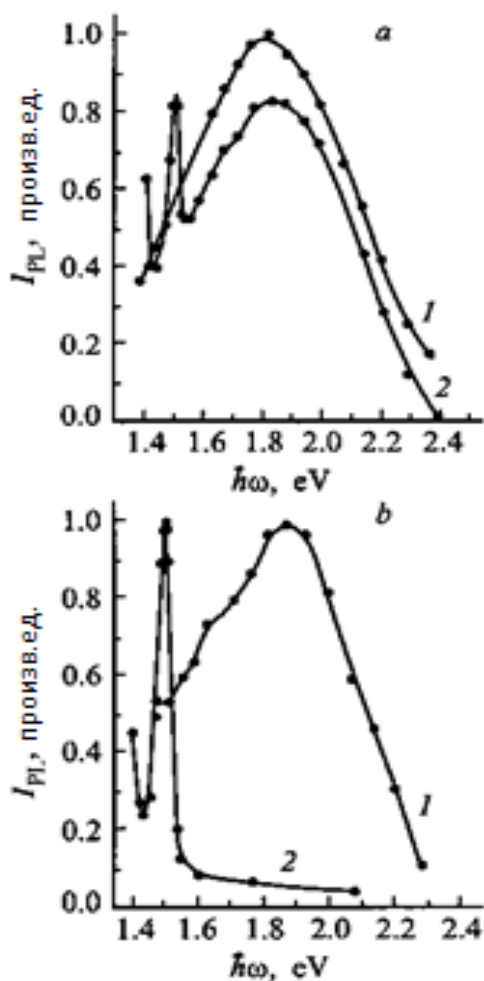


Рис.3. Спектры фотолуминесценции пор- GaAs с поверхностей А (а) и В (б) при $T=300$ (1) и 77 К (2) [1,2].

длинноволновой части спектра, как на стороне В, так и на стороне А, виден узкий пик при энергиях 1.502 и 1.51 эВ соответственно. Этот пик связан, по-видимому, с квазимежзонными переходами в исходном GaAs при $T = 77$ К. В полупроводниках типа A^3B^5 для формирования наноструктур применяют традиционно довольно дорогой метод молекулярно-лучевой эпитаксии или металлоорганическую эпитаксию с газовой фазой (MOVPE). Возможная альтернатива этим методам - использование электрохимических процессов по аналогии с получением пористого кремния. Особенностью электрохимического процесса является низкий температурный процесс, малое повреждение поверхности, простота процесса и его низкая стоимость. Электрохимические методы позволяют получать высокую плотность пор, которая является недостижимой при использовании других методов [3].

Характерный для стороны А максимум ФЛ при 300 К обычно локализован при $E_A \sim 1.82$ эВ, а для стороны В при $E_B \sim 1.88$ эВ. Различие между этими значениями и шириной запрещённой зоны GaAs достигает соответственно $A_{EA} \sim 0.40$ эВ и $A_{EB} \sim 0.46$ эВ. Различие между E_A и E_B может быть обусловлено как физико-химическими особенностями поверхностей А и В, так и распределением электрического поля вокруг образца при анодировании.

Рассмотрим типичные для сторон А и В спектры ФЛ при $T = 77$ К. На стороне А максимум ФЛ практически не изменяет своего энергетического положения по сравнению с максимумом при 300 К. Различная температурная зависимость (положительная, отрицательная, нулевая) энергии максимума ФЛ наблюдалась и на пористом кремнии. В частности, было показано, что положительная или отрицательная зависимость энергии максимума ФЛ от температуры определяется механизмом излучения света и в конечном счете – размером нанобъектов, образующих пористый кремний. Такое температурное поведение максимума ФЛ может служить подтверждением наличия наноструктуры в образцах пор-GaAs. На стороне В основная полоса при $T = 77$ К исчезает. В более

Установлено, что структуры, сформированные в растворах HF, демонстрируют видимую фотолюминесценцию в спектральном диапазоне от жёлтого до красного цвета, тогда как в образцах, обработанных в HCl и HBr электролитах, существенной ФЛ в видимом диапазоне не наблюдалось [4].

Травители на основе HCl позволяют получить слой, состоящий в основном из нанопор. Рис.4 демонстрирует упорядоченный ансамбль пор, который образовался на подложке из монокристаллического фосфида индия при травлении в 5% растворе соляной кислоты. Поры проросли по всей поверхности слитка. Размер пор составляет в среднем 40 нм, что свидетельствует о том, что данная структура является наноразмерной. Размер стенок между порами находится в пределах 5-10 нм. Чем меньше размер пор и чем больше процент пористости, тем более качественней является пористая структура. Степень пористости составляет приблизительно 60% от общей площади образца.

В работе [5] представлен анализ зависимости морфологии пористого фосфида индия от типа участвующего в реакции аниона.

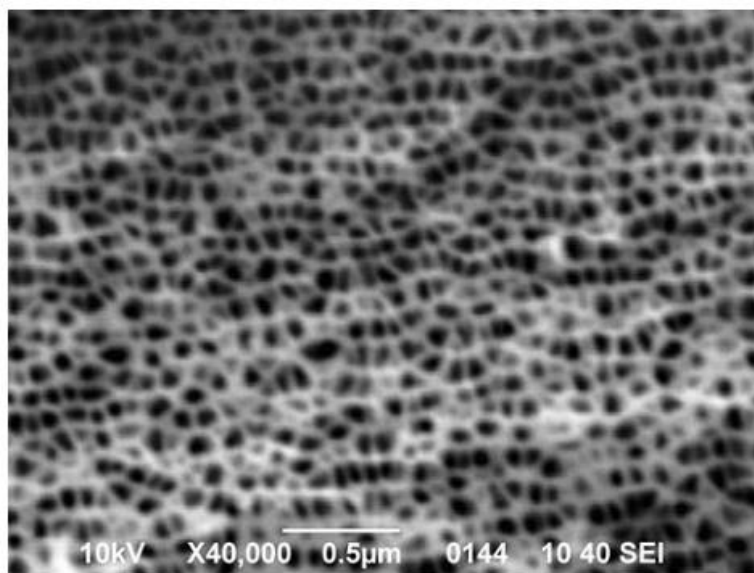


Рис.4. РЭМ-изображение морфологии пористого p-1пР (100), полученного путем электрохимического травления в 5% HCl, t= 5 мин.[6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверкиев Н.С., Казакова Л.П. и др. - ФТП, 2000, т. 34, в. 6, с.757-761.
2. Белогорохов А.И., Гаврилов С.А. и др.- ФТП, 2005, т.39, в.2, с.258-263.
3. Jamois C., Wehrspohn R.B. and all. Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications, 2003, v.1, № 1.
4. Simkienea I., Sabataitytea J. and all.- Acta Physica Polonica A, 2008, №3, v.113, pp 1085-1090.
5. Сычикова Я.А., Кидалов В.В. и др.- ВестникХНУ, 2010, №915, серия «Физика», в. 14, с. 99-103.
6. Сычикова Я.А., Кидалов В.В. и др. - Sensor Electronics and Microsystem Technologies, 2010, №1, pp.52-57.

И.ИСМАИЛОВ, М.СОДИҚОВ, С.ШАРИПОВ

**БАЪЗЕ ХУСУСИЯТҲОИ МОНОКРИСТАЛЛҲО ВА КРИСТАЛЛҲОИ
СУРОҚЧАДОР ДАР АСОСИ КРЕМНИЙ, АРСЕНИДИ ГАЛЛИЙ ВА
ФОСФИДИ ИНДИЙ**

*Институти физикаю техникаи ба номи С.У.Умарови
Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон*

Таҳлили муқоисавии параметрҳои оптикӣ ва электрикӣ монокристаллҳои кремний, арсениди галлий ва фосфиди индий пеш ва баъд аз тезобхурда шудани анодӣ гузаронида шудааст. Нишон дода шудааст, ки тезобхурдаи электрохимикӣ анодӣ, ба ёрдами электролит, бо пайдо шудани қабати нанокристаллии сатҳи меорад ва параметрҳои онҳо аз параметрҳои аввалии монокристаллҳо қатъиян фарқ доранд. Васеъгии маънкардашудаи оптикӣ минтақаи қабати суроқчадори нанокристалли хеле зиёд мешавад ва мутахарриқи электронҳо барои ҳаммаи кристаллҳои суроқчадори муқоисавӣ, хеле кам мешавад.

Калимаҳои калидӣ: фосфиди индий – тезобхурдаи электрохимикӣ – электролит – кристалли суроқчадор.

I.ISMOILOV, M.SADIKOV, S.SHARIPOV

**SOME CHARACTERISTICS MONOKRISTALLS AND POROUS CRISTALLS
SILICON, GALLIUM ARSENIC AND INDIUM PHOSPHOR**

S.U.Umarov Physical-Technical Institute, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan

Has been lead comparative analysis optical and electrical parametrs monokristalls on basic silicon, gallium arsenic and inlium phosphor before and after anoding etching. Has been indicate, what anodic electrochemical etching in electrolite conducting to formation superficial layer with parametrs essential difference from parametrs initials monocristalls. Optical band gar nanocristalls of porous layers marked incriase, mobilty carrier sharply desrise for everybode comparing cristalls.

Key words: indium phosphor – electrochemical etching – electrolite – porous cristall.

УДК 54.77.543.221

М.И.АБДУЛХАЕВА, О.А.АЗИЗКУЛОВА

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛЬНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА (V)**

Таджикский национальный университет

Поступила в редакцию 04.06.2011 г.

На основании изучения ИК-спектров свободных лигандов и синтезированных моноядерных и биядерных координационных соединений молибдена(V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, содержащих различные ацидолиганды, установлен характер координации гетероциклического органического лиганда к центральному иону. Показано, что молекула 1-метил-2-меркаптоимидазола, роданид, хлорид, бромид, формиат, ацетат, пропионат ионы к молибдену (V) координируются монодентатно, а оксалат ион координируется бидентатно.

Ключевые слова: координационные соединения – ИК-спектры – моноядерные и биядерные – гетероциклический органический лиганд – монодентатные – бидентатные.

В работах [1-3] сообщалось о синтезе и исследовании физико-химических свойств координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, содержащие различные ацидолиганды. Настоящая работа посвящена ИК-спектроскопическому исследованию разнолигандных моноядерных и биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.

Экспериментальная часть

Для установления характера координации лигандов к иону молибдена (V) были изучены ИК-спектры некоординированных 1-метил-2-меркаптоимидазола, роданида аммония, муравьиной, уксусной, пропионовой и щавелевой кислот и ряда синтезированных моноядерных и биядерных координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.

Адрес для корреспонденции: Абдулхаева Маъришфат Исмоилуловна. 734025, Республика Таджикистан, г Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет.
E-mail: s1mpoboy.90@mail.ru

ИК-спектры регистрировались на приборе "Specord-IR-75" в вазелине и в виде таблеток с KBr. Интерпретацию ИК-спектров проводили согласно [3-5]. В качестве примера на рисунке приведены ИК-спектры некоординированного 1-метил-2-меркаптоимидазола и координационного соединения молибдена (V) состава $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4L_2(SCN)_2(OH)_2]$, а в таблице представлены волновые числа максимумов полос поглощения в ИК-спектрах моноядерных и биядерных координационных соединений составов:

- I. $[MoOL_2(SCN)_2\Gamma] \cdot 2H_2O$;
- II. $[MoOL_2(C_2O_4)\Gamma] \cdot H_2O$;
- III. $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4L_2(OH)_4]$;
- IV. $[Mo_2O_3L_4(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$;
- V. $(NH_4)_2[MoOL_2(C_2O_4)_2\Gamma] \cdot 2H_2O$;
- VI. $(NH_4)_2[Mo_2O_3L_2(SCN)_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$;
- VII. $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4L_2(SCN)_4]$;
- VIII. $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4L_2(SCN)_2(CH_3COO)_2]$;
- IX. $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4L_2(SCN)_2(OH)_2]$ и их отнесение.

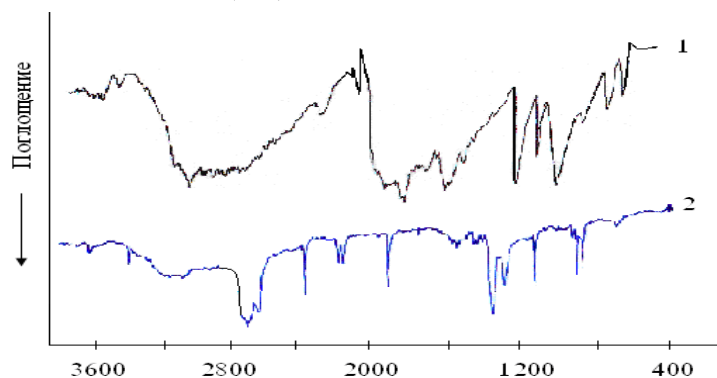


Рис. ИК-спектры: 1 – 1-метил-2-меркаптоимидазол;
2 – $(N_2H_5)_2[Mo_2O_4L_2(SCN)_2(OH)_2]$.

Сравнение ИК-спектров 1-метил-2-меркаптоимидазола со спектрами изученных координационных соединений показывает, что полосы поглощения при 1335, 1440 и 1280 cm^{-1} , ответственные за валентно-деформационные колебания азольного кольца, $\nu(CH_3)$, $\nu(C=S)$ и $\nu(C=C)$ -связи гетероциклического лиганда, в ИК-спектрах указанных комплексов сохраняются без особых изменений, а полосы поглощения при 1010, 1035 и 890 cm^{-1} исчезают или, снижая свою интенсивность, проявляются при 1120, 1105, 1025 и 860 cm^{-1} , которые могут быть отнесены к колебанию координированной $(C=S)$ группы органического лиганда.

Волновые числа максимумов полос поглощений в ИК-спектрах некоторых координационных соединений молибдена (V)

Интервал частот, см ⁻¹	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	Отнесение
2400-4000	3450	3455	3400	3445	3460	3450	3455	3445	3450	(NH ₂) + (OH)
1800-2400	2350	2348	2230	2235	2335	2345	2250	2240	2235	(NH ₂) + (H ₂ O)
1400-1800	1550	1535	1540	1535	1540	1530	1545	1545	1560	(N-N)
	1600	1665	1600	1600	1620	1625	1530	1510	1520	(H ₂ O) + (COO)
1200-1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1400	1390	1400	
	1270	1275	1265	1270	1260	1270	1280	1290		(COO) + (NH ₄ ⁺)
1000-1200	1190	1115	1135	1135	1130	1118	1125	1130	1130	(Mo = S)
800-1000	950	960	960	955	960	955	960	970	965	(Mo = O)
	870	910	910	905	910	905	910	900	890	(N - N)
		800	840	865	870	870	850	870	850	(C - OH)
600-800	730	740	735	730	735	730	720	720	735	(Mo - O)
	640	660	650	650	650	655	640	630	620	(-NH ₂)
400-600	600	600	600	600	600	600	590	590	560	(C - OH)
	470	530 470	525 470	525 475	530 470	530 470	530 460	530 460	515 475	(N-H)

Полосы поглощения в области 1570–1680 см⁻¹ в ИК-спектре 1-метил-2-меркаптоимидазола, отнесенные нами к колебанию $\nu(\text{C}=\text{N})$ связи гетероцикла, в спектрах моноядерных и биядерных соединений составов:

$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\Gamma] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\Gamma] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{OH})_4]$ и
 $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{OH})_2]$ остаются практически без особых изменений. Выявленный факт свидетельствуют о неучастии атомов азота азольного кольца в координации к молибдену (V).

На основании данных ИК-спектроскопических исследований показано, что 1-метил-2-меркаптоимидазол в составе как моноядерных, так и биядерных комплексов молибдена (V), содержащих фрагменты: $(\text{Mo}=\text{O})^{3+}$ $(\text{Mo}_2\text{O}_3)^{4+}$ и $(\text{Mo}_2\text{O}_4)^{2+}$, находится в тионной форме и координируется к нему монодентатно посредством донорного атома серы тионной группы. Исчезновение полос поглощения при 1010 и 1035 см⁻¹ в спектрах моноядерных и биядерных комплексов и проявление новых полос при 1115 и 1125 см⁻¹ в ИК-спектрах этих соединений является подтверждением координации органического лиганда посредством атома серы. В ИК-спектрах двухзамещенных соединений составов: $[\text{Mo}$

$\text{OL}_2(\text{SCN})_2\Gamma \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\Gamma] \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученных при мольном соотношении $\text{Mo}:\text{L}:\text{SCN} = 1:2:2$ и $\text{Mo}:\text{L}:\text{C}_2\text{O}_4 = 1:2:1$ в области $940\text{--}960\text{ см}^{-1}$ проявляется интенсивная полоса, которую можно отнести к валентным колебаниям молибденильной $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ группы, а в спектрах биядерных координационных соединений составов: $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{OH})_4]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{OH})_2]$ и $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, кроме полосы поглощения $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, проявляются новые полосы средней интенсивности в области $710\text{--}730$ и $2040\text{--}2060\text{ см}^{-1}$, которые нами отнесены к колебанию мостиковых групп $\nu(\text{Mo}_2\text{O}_3)^{4+}$ и $\nu(\text{Mo}_2\text{O}_4)^{2+}$ соответственно, а полосы поглощения валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ гидроксилсодержащих комплексов проявляются в области $3430\text{--}3450\text{ см}^{-1}$. Проявление полос поглощений $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ в роданидсодержащих комплексах может быть интерпретировано в пользу координации к молибдену (V) роданид ионов посредством атома азота. Полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ карбонильной группы оксалат иона в ИК-спектрах комплексов состава: $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\Gamma] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)\Gamma] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\Gamma_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с высокой интенсивностью проявляется при 1660 , 1665 и 1680 см^{-1} . При этом полоса поглощения $\nu(\text{C}-\text{O})$ смещается в низкочастотную область и проявляется при 1405 , 1430 и 1385 см^{-1} . Выявленные изменения в характере спектров исследованных комплексов свидетельствуют о бидентатной координации оксалат ионов к молибдену (V) посредством атомов кислорода двух карбоксильных групп как в мооядерных, так и в биядерных координационных соединениях. В ИК-спектрах карбоксилатных соединений составов $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{HCOO})_4]$ и $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$ проявляются в области $1430\text{--}1440\text{ см}^{-1}$ и 1655 , 1660 , 1665 см^{-1} соответственно и не отличаются от их полос поглощений в спектрах некоординированных органических кислот. Этот факт является подтверждением их координации к молибдену (V) посредством одного из атомов кислорода карбоксильной группы. Полоса, относящаяся к $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ в спектрах биядерных соединений, со средней интенсивностью проявляется в области $905\text{--}910\text{ см}^{-1}$, а в спектрах мооядерных – в области $940\text{--}960\text{ см}^{-1}$. В дополнение к этому в ИК-спектрах всех биядерных координационных соединений в области $700\text{--}740\text{ см}^{-1}$ проявляется полоса, характерная для мостиковых $\nu(\text{Mo}_2\text{O}_3)^{4+}$ и $\nu[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ фрагментов. Полоса поглощения $\nu(\text{C}=\text{S})$ тионной группы координированной молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола в ИК-спектрах исследованных комплексов со слабой интенсивностью проявляется в области $808\text{--}1030\text{ см}^{-1}$, что можно интерпретировать в пользу монодентатной координации к молибдену (V) молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола.

Полосы поглощения деформационных колебаний $\delta\text{S}(\text{H}_2\text{O})$ в ИК-спектрах комплексов: $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\Gamma] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOL}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2\Gamma] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2-(\text{SCN})_2\Gamma] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляются в области $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах продуктов взаимодействия HCl , HBr и H_2SO_4 с $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{OH})_4]$ сохраняются полосы средней интенсивности при $905\text{--}910\text{ см}^{-1}$, относящиеся к $\nu(\text{Mo}=\text{O})$, фрагментов $\text{O}=\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}=\text{O}$ и $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$, что характерно биядерным

координационным соединениям с кислородными мостиками. Кроме того, в спектрах хлоридных, бромидных, и сульфатных соединений обнаружены полосы при 746, 750 и 740 см^{-1} , которые ответственны за $\nu(\text{Mo-O-Mo})$. В спектрах продуктов взаимодействия биядерных комплексов с неорганическими кислотами обнаружено наличие характеристических полос поглощений функциональных групп: $\nu(\text{OH})$ - 3420-3455, $\nu(\text{CH}_3)$ - 2840-2880, $\nu(\text{SCN})$ - 1650-1670, $\nu(\text{C-N})$ - 1310-1330, $\nu_{\text{as}}(\text{C=S})$ - 1040-1070, $\nu_{\text{s}}(\text{C=S})$ - 780-820 см^{-1} органического лиганда и $\nu(\text{SO}_4)$ при 1265, 1280 и 1730 см^{-1} .

Таким образом, на основании проведенных ИК-спектроскопических исследований, установлено наличие донорных атомов в составе неорганических и органических лигандов и характер их координации к молибдену (V).

ЛИТЕРАТУРА

1. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. – ДАН РТ, 2007, т.50, №11-12, с. 852-856.
2. Азизкулова О.А., Абдулхаева М.И. – ДАН РТ, 2010, т. 53, № 3, с. 196-201.
3. Абдулхаева М.И., Азизкулова О.А., Худоёров Д.Н. – Материалы междунар. научн. конф. "Координационные соединения и аспекты их применения", посв. 50-летию химического факультета (30-31 октября 2009 г.) – Душанбе, 2009, с.21-22.
4. Климов О.В., Федотов М.А. и др. – Коор. химия, 1995, т. 21, вып. 9, с. 709-715.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. с. 518.

М.И.АБДУЛҲАЕВА, О.А.АЗИЗҚУЛОВА

ТАҲҚИҚИ ИК- СПЕКТРОСКОПИИ ПАЙВАСТҲОИ КООРДИНАТСИОНИИ МОЛИБДЕН (V) БО 1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛ

Донишгоҳи милли Тоҷикистон

Дар натиҷаи омӯзиши спектрҳои инфрасурхи (ИК) моддаҳои аввала ва пайвастиҳои координатсионӣ моноядроӣ ва дуядроӣ синтезкардашуда, тарзи координатсияи 1-метил-2-меркаптоимидазол ва ацидолигандҳо ба молибден (V) муайян карда шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки молекулаи лиганди гетеросиклӣ, ионҳои роданид, хлорид, бромид формиат, атсетат ва пропионат ба молибден (V), тавассути атомҳои донори сулфур, нитроген ва оксиген ба таври монодентатӣ, вале ионҳои оксалат бидентатӣ ба воситаи атомҳои оксигени ду гурӯҳи карбоксилӣ координатсия мешаванд.

Калимаҳои калидӣ: пайвастиҳои координатсионӣ – спектрҳои инфрасурх – моноядроӣ ва биядроӣ – лиганди гетеросикли органикӣ – монодентатӣ – бидентатӣ.

M.I.ABDULKHAEVA, O.A.AZIZKULOVA

**IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS
OF MOLIBDENIUM (V) WITH 1-METIL-2-MERKAPTOIMIDAZOL**

Tajik National University

Based on the study of the infrared spectra of free ligands and the synthesized mononuclear and binuclear coordination compounds of molybdenum with 1-methyl-2-merkaptoimidazol, containing different acid ligands, set the coordination character of the heterocyclic organic ligands to the central ion. It is shown that molecules of merkaptoimidazol as the cyanide, chloride, bromide, formate, acetate, propionate ions to molybdenum coordinated by monodentate, by the donor sulfur, nitrogen and oxygen atoms and the oxalates ions are bidentate, coordinated via oxygen atoms of two carboxyl groups both in mononuclear and binuclear compounds.

Key words: coordination compounds – infrared spectral – mononuclear and binuclear – heterocyclic organic ligands – monodentate – bidentate.

УДК 537.426.21.29

П.И.АРИПДЖАНОВА, А.Б.КИМСАНОВ, Р.А.ОЛИМОВ, О.САВРИЕВ,
К.Х.ХАЙДАРОВ*, М.Б.КАРИМОВ

ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
4-АЛКОКСИМЕТИЛ-2,2-ДИАЛКОКСИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНОВ

*Таджикский национальный университет,
*Институт химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан
Поступила в редакцию 15.11.2011 г.*

В данной статье при изучении фармакологических свойств 4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолана определено, что новый препарат является малотоксичным.

Ключевые слова: 4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолан – катализатор – фенобарбитал – папаверин – растворители.

Синтез новых производных 1,3-диоксолана в последнее время всё больше привлекает внимание исследователей в различных странах мира. Диоксоланы на основе глицерина используются в качестве реагентов для тонкого органического синтеза, для получения биологически активных соединений [1].

Циклические эфиры глицерина, то есть 1,3-диоксоланы, также обладают выраженной биологической активностью, и на их основе был создан ряд эффективных лекарственных препаратов, которые нашли успешное применение в медицинской практике [2].

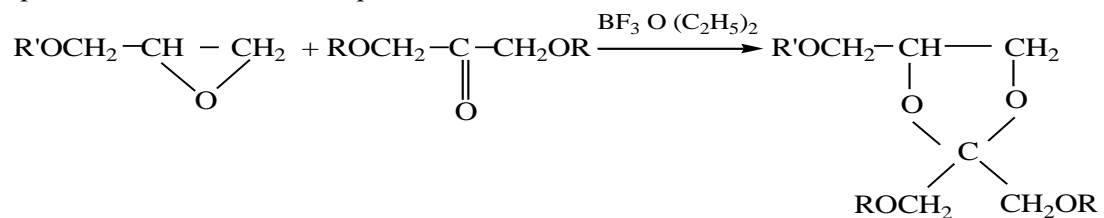
1,3-диоксоланы являются реакционноспособными соединениями, которые широко применяются в органическом синтезе, в производстве душистых веществ, физиологически активных препаратов, заказных химических реактивов.

Особый интерес эти гетероциклические продукты представляют в качестве исходных веществ в тонком органическом синтезе [3]. Производные 1,3-диоксоланов нашли практическое применение в качестве фармакологически активных препаратов [4].

Ряд диоксоланов, обладающих анальгетическим, спазмолитическим действием и оказывающих влияние на центральную нервную систему, получен на основе замещённых пиперидина.

Адрес для корреспонденции: Олимов Рахмонали Амоналиевич. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17. Таджикский национальный университет. E-mail: olimov_1976@mail.ru

Среди этих гетероциклических соединений особое место занимают 1,3-диоксоланы на основе глицерина, которые используются в качестве реагентов для тонкого органического синтеза, для получения биологически активных соединений. Ранее нами уже были проведены, сведения о диоксолане, получаемом на основе 2-алкокси метилоксианов и 1,3-бисдиалкоксипропанов-2 [5].



где: RO –C₂H₅O, н-C₃H₇O, н-C₄H₉O, н-C₅H₁₁O. R'О –C₂H₅O, н-C₃H₇O.

Новое соединение было подвергнуто фармакологическому исследованию, в частности определялись острая токсичность (LD₅₀), влияние на сердечно-сосудистую систему и дыхание, спазмолитическую активность на изолированном отрезке тонкой кишки крысы, установлен синергизм с барбитуратами.

Нами были проведены исследования общего действия *in vivo* циклического производного глицерина (диоксоланов). Вещество вводилось в дозе 100 мг/кг, угнетения не вызывало. Увеличение дозы до 200 мг/кг приводило к кратковременному возбуждению животных продолжительностью до 2 мин, постепенно переходящему в угнетение. Мыши становились вялыми, рефлексы ослабленными. Реакция на боль сохранена. Длительность угнетения составила 15 мин. Введение дозы 300 мг/кг вызывало у мышей боковое положение, которое продолжалось 25-30 мин. Реакции на механические и болевые раздражения были ослаблены, летальных исходов не было. Для определения LD₅₀ изучаемого препарата доза была доведена до 650 мг/кг, которая оказалась абсолютно смертельной. LD₅₀ изучаемого препарата, вычисленная по методу Кербера, составила 501 ± 17 мг/кг массы тела животных.

Таблица 1

Расчёт токсичности (острой) по Керберу для препарата
4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолана

Дозы, мг/кг	350	400	450	500	550	600	650
Выжило	6	5	4	3	2	1	0
Погибло	0	1	2	3	4	5	6
z	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	
d	100	50	50	50	50	50	50
zd	50	45	125	175	225	275	

$$m = 6. \sum(zd) = 50 + 45 + 125 + 175 + 225 + 275 = 895$$

$$LD_{50} = LD_{100} - \frac{\sum(zd)}{m} = 650 - \frac{895}{6} = 650 - 149 = 501 \text{ мг/кг.}$$

Нахождение стандартной ошибки:

$$s = \frac{LD_{84} - LD_{16}}{2} = \frac{600 - 400}{2} = \frac{200}{2} = 100 \text{ мг/кг.}$$

$$\int LD_{50} = \sqrt{\frac{k \cdot s \cdot d}{n}} = \sqrt{\frac{0.564 \cdot 100 \cdot 58}{6}} = \sqrt{307.49} \approx 17.5 \approx 17 \text{ мг.}$$

LD₅₀ препарата 4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолана - 501 ± 17 мг/кг.

Введенный наркотизированной нембуталом кошке изучаемый препарат в дозе 5 мг/кг массы тела через 15 сек снижал кровяное давление на 30 мм рт. ст. длительностью 25-30 мин. Изменений в дыхании не отмечалось. Доза 10 мг/кг снижала артериальное давление на 50-60 мм рт.ст., продолжительностью 90-100 мин. Дыхание при этом не изменялось.

Таблица 2

Сравнительные данные гипотензивного эффекта
4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолана

Наименование	Влияние на артериальное давление		
	Эффективно действующая доза, мг/кг	Степень снижения АД, в мм рт.ст.	Продолжительность, в мин.
4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолан	10	50-60	90
папаверин	10	30	60
P ≤ 0.05			

Из таблицы видно, что исследованное соединение обладает выраженным гипотензивным эффектом и по продолжительности действия превосходит природный алкалоид папаверин.

Нами был рассчитан специальный индекс К (отношение LD₅₀ к эффективной дозе ЭД₅₀), определяющий широту фармакологического действия $K = \frac{LD_{50}}{ED_{50}}$.

Таблица 3

Широта фармакологического действия 4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолана

Наименование	Эффективная доза (ЭД ₅₀) мг/кг	Отношение LD ₅₀ к ЭД ₅₀	Широта фармакол. действия К
4-этоксиметил-2-диэтоксиметил-1,3-диоксолан	10	$K = \frac{501}{10}$	50.1
папаверин	10	$K = \frac{288}{10}$	28.8

Данные табл. 3 показывают, что токсические дозы изучаемого препарата превышают терапевтические в 50 раз, в то время как у папаверина почти в 30 раз, что указывает на малую токсичность синтезированного соединения на основе глицерина.

Препарат не влиял на спазм участка тонкой кишки крысы, так как в концентрации 10^{-4} г/мл М-холинолитические свойства препарата не были обнаружены. Для иллюстрации приводим кимограмму из серии проведенных опытов:

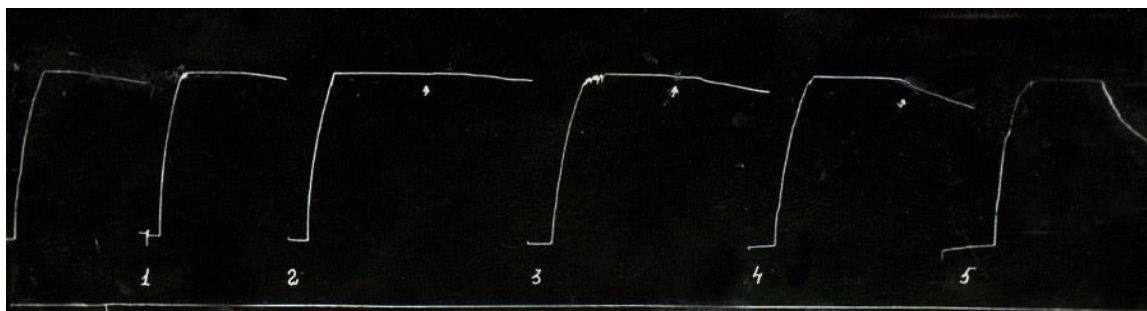


Рис.1. Кимограмма отрезка тонкой кишки крысы. Препарат - 4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолана. 1– ацетилхолин 10^{-5} г/мл; 2– ацетилхолин + препарат 10^{-7} г/мл; 3– ацетилхолин + препарат 10^{-6} г/мл; 4 – ацетилхолин + препарат 10^{-5} г/мл; 5 – ацетилхолин + препарат 10^{-4} г/мл.

Таблица 4

Результаты потенцирующего действия 4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолана в дозе 50 мг/кг на снотворный эффект фенобарбитала (50 мг/кг)

Наименование	Доза, мг/кг	Продолжительность сна в мин.
4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолан	50	48 ± 1
фенобарбитал	50	9.9 ± 1.0
$P \leq 0.01$		$T_d = 5.5$

Результаты опытов показывают, что препарат пролонгирует снотворный эффект фенобарбитала.

Вышеизложенное показывает, что 4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолан обладает низкой токсичностью, выраженным гипотензивным эффектом и по продолжительности действия превосходит природный алкалоид папаверин, что в итоге приводит к идее создания новых эффективных, малотоксичных фармакологических агентов на основе глицерина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кимсанов Б.Х., Хабибулаева О.К., Иноятова Н. – Первое Северо-Кавказское совещание химиков по реактивам.– Махачкала, 1988, с. 94-95.
2. Олимов Р.А., Каримов М.Б. и др. – Материалы V- междунар. научно-практ. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ». ч.-2.– Душанбе, 2011, с. 121-123.
3. Рахманкулов Д.Л. и др. – Физические и химические свойства глицерина. – М.: Химия, 2003, 200 с.

4. Олимов Р.А. Синтез на основе α -моноэфиров глицерина и изучение их физико-химических и биологических свойств: Автореф... дисс. к.х.н. – Душанбе, 2010, 23 с.
5. Арипджанова П.И. Синтез некоторых линейных и циклических производных глицерина на основе симметричных 1,3-диэфиров пропанола-2 и изучение их свойств: Автореф... дисс. к.х.н. – Душанбе, 2010, 24 с.

П.И.ОРИФЧОНОВА, А.Б.КИМСАНОВ, Р.А.ОЛИМОВ, О.САВРИЕВ,
К.Х.ХАЙДАРОВ*, М.Б.КАРИМОВ

ТАҲҚИҚОТӢ ФАРМАКОЛОГИИ

4-ЭТОКСИМЕТИЛ-2,2-ДИЭТОКСИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСОЛАНҲО

*Донишгоҳи миллии Тоҷикистон,
*Институди химияи ба номи В.И.Никитини
Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон*

Дар мақолаи мазкур хосиятҳои фармакологии 4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолан нишон дода шуда, муқаррар гардидааст, ки заҳронокӣ ин модда нисбатан паст мебошад.

Калимаҳои калидӣ: 4-этоксиметил-2,2-диэтоксиметил-1,3-диоксолан – катализатор – фенобарбитал – папаверин – ҳалкунандаҳо.

P.I.ARIDZHANOVA, A.B.KIMSANOV, R.A.OLIMOV, O.SAVRIEV, K.H.KHAYDAROV*,
M.B.KARIMOV

PHARMACOLOGICAL RESEARCH

4-ALKOKSIMETIL-2,2-DIALKOKSIMETIL-1,3-DIOKSOLANOV

*Tajik National University,
V.I.Nikitin Institute of chemistry of Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan

In given article are shown pharmacological activity 4-etoksimetil-2,2-dietoksimetil-1,3-dioksolana also it is possible to judge that the investigated connections are aren't toxic.

Key words: 4-etoksimetil-2,2-dietoksimetil-1,3-dioksolan – the catalyst – phenobarbital – papaverine – solvents.

УДК 54.01:620.3

А.А.ФАРМОНИ, Ш.АББОСИ, К.М.КАРИМОВ, З.К.МУХИДИНОВ, Д.Х.ХАЛИКОВ

**УЛЬТРАЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД
АДСОРБЦИОННО-ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОЛОВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
N-НИТРОЗО-N-ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИНА КАК СЕЛЕКТИВНОГО
ХЕЛАТИРУЮЩЕГО АГЕНТА**

Институт химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан

Поступила в редакцию 14.11.2011 г.

Изучено влияние рН, природы вспомогательного электролита, концентрации лиганда, времени прекоцентрирования и приложенного потенциала на высоту пиковых токов олова методом адсорбционно-инверсионной вольтамперометрии. Предел обнаружения составил 0.12 нг/мл, величина среднеквадратичного отклонения была 1.5 на уровне концентрации 50 нг/мл. С удовлетворительным результатом метод был применен для обнаружения следовых количеств олова в крови человека, растительного масла и образцов воды.

Ключевые слова: Sn – адсорбционно-инверсионная вольтамперметрия – купеферрон – пиковые токи.

Загрязнение окружающей среды оловом является одной из наиболее серьезных экологических проблем из-за его стабильности в объектах и сложности механизма биологической токсичности. После абсорбции олово может накапливаться в организме в значительной степени, что угрожает здоровью человека [1-4]. Хотя олово не очень токсичный элемент, высокая его концентрация может вызвать диарею. Основным источником, откуда оно может попасть в организм человека, является пища, исключение составляют некоторые загрязненные промышленные районы, где концентрация олова в воде и воздухе высокая. Существует растущая необходимость для измерения следовых количества веществ в образцах на месте, как при мониторинге окружающей среды, так и при промышленном контроле. Таким образом, разработка простых, недорогих и легко обрабатываемых проце-

Адрес для корреспонденции: Мухидинов Зайниддин Камарович. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, Институт химии АН РТ. E-mail: zainy@mail.ru

дур, с возможностью анализа микроэлементов в реальных образцах крайне необходима для качественного анализа. Типичные анализы следов олова были проведены методами: хроматографии [5], атомно-абсорбционной спектроскопии [6], индуктивно-плазменной масс-спектрометрии [7], а также анод/катодной инверсионной вольтамперометрии [8,9]. Тем не менее некоторые из этих методов являются сложными, трудоёмкими, менее чувствительными и неспецифичными для экспресс-анализа. Таким образом, существует острая необходимость в разработке простого и быстрого метода определения олова с высокой чувствительностью и селективностью. Адсорбционная вольтамперометрия, основанная на адсорбции, а не на электролитическом накоплении хелатов металлов, является широко распространённым аналитическим инструментом, так как расширяет сферу инверсионного анализа в сторону дополнительного определения следов ионов металла в рамках электролитических инверсионных методов. Адсорбционно-инверсионный вариант вольтамперометрии (АИВА) предполагает образование множества комплексов адсорбент-металл и зависит от надлежащего разрешения восстановления пика комплекса.

В данной работе представлен метод адсорбционно-катодной инверсионной вольтамперометрии для определения олова. Метод был применен для определения олова в реальных образцах.

Экспериментальная часть

Аппараты и реагенты

Эксперименты по инверсионной вольтамперометрии были проведены с помощью полярографа Metrohm (Herisau, Switzerland), соединённого с микроэлементным анализатором Metrohm VA Trace Analyser. В качестве рабочего электрода был использован стационарный ртутно-капающий электрод (РКЭ). Платиновая проволока и хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl, KCl были использованы как вспомогательный и электрод сравнения. pH растворов измеряли с помощью pH-метра Metrohm модели 780.

Растворы были получены растворением аналитически чистых реагентов в бидистиллированной воде. Купферрон (Cupferron, Merck), с концентрацией 1.0×10^{-3} М, был приготовлен путем растворения 0.0155 г реагента в 100.0 мл бидистиллированной воды. Исходные растворы олова (1000 мг/л) были получены путем растворения соответствующего количества нитрата олова в воде и разбавлением до 100.0 мл в мерной колбе. Стандартные растворы (1000 мг/л) олова готовились ежедневно. Боратный буфер готовили путем растворения борной кислоты (5.0 г) в 1000 мл воды. Соответствующие объемы этого раствора были доведены до необходимого pH добавлением раствора гидроксида натрия.

Процедура проведения адсорбционной инверсии

Анализируемый раствор (10 мл), содержащий 1 мл купферрона в боратном буфере (pH = 7.5), пипеткой вводили в вольтамперометрическую ячейку, перемешивали на магнитной мешалке и раствор продували азотом в течение 4 мин. После формирования капли РКЭ, при предельном потенциале накопления -175 мВ по отношению к Ag / AgCl элек-

троду, было проведено накопление комплекса в течение 100 сек. В конце времени накопления мешалку выключали и через 10 сек. на некоторых точках потенциала, чтобы установить равновесие, потенциал был отсканирован в отрицательном направлении в дифференциально-импульсном режиме от -0.10 до -0.80 В.

Результаты и их обсуждение

Структурная формула аммониевой соли N-нитрозо-N-фенилгидроксиламина (купферрон) приведена на рис. 1. Купферрон, как известно, образует определенные адсорбционно-инверсионные пики в присутствии различных металлов [10,11]. Купферрон формирует комплекс с оловом [12], где инверсионные пики олова зарегистрированы около 0.67 V по отношению Ag / AgCl электроду.

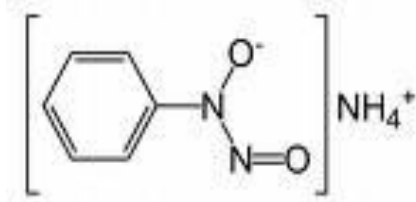


Рис. 1. Структурная формула купферрона.

Адсорбционные характеристики Sn-купферрон комплексов

Предварительные эксперименты проводились с целью определения общих черт, характеризующих поведение Sn-купферрон комплексов на ртутном электроде. На рис. 2 (кривая 1) представлены дифференциально- импульсные вольтамперограммы 6×10^{-4} М раствора купферрона, содержащего 100 нг/мл олова при pH 7.5 (боратный буфер), после 100-секундного накопления при -175 мВ. Рис. 2 (кривая 2) отражает вольтамперограмму раствора, содержащего 100 нг/мл олова в аналогичных условиях. Вольтамперограммы смеси 1 мкм купферрона и 100 нг/мл Sn после 100 с накопления представлены на рис. 2 (кривая 3). Как видно из рис. 2, чувствительность токов восстановления Sn значительно возрастает за счёт добавления купферрона к раствору. Эта реакция протекает, когда время накопления предшествует потенциалу сканирования. Такие токи восстановления линейно возрастают с увеличением концентрации металла. Исходя из представленных фактов: увеличение тока восстановления металла за счёт добавления купферрона к раствору и характера зависимости пикового тока от времени накопления, можно сделать вывод о том, что комплексы металл-купферрон были адсорбированы на поверхности электрода.

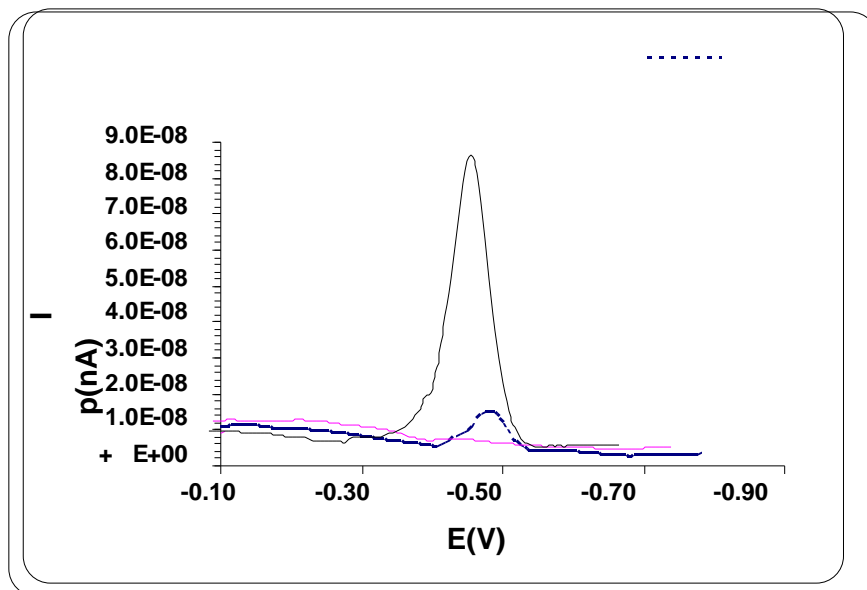


Рис 2. Дифференциально-пульсирующая вольтамперограмма: 1- олово концентрацией 100 ppb; 2-купферрон, 10^{-4} М; и 3-смесь олова с купферроном.

Влияние рабочих параметров на токи восстановления олова

Влияние pH

Влияние pH на инверсию катодных пиковых токов олова было изучено в диапазоне pH 6 – 8.75 (рис. 3). Установлено, что при pH = 7.5 пиковые токи олова достигают своих максимальных значений. Таким образом, pH = 7.5 был принят для дальнейших исследований. Среди различных электролитов, которые исследовались на адсорбционные токи, наилучшие результаты были показаны в среде боратного буфера.

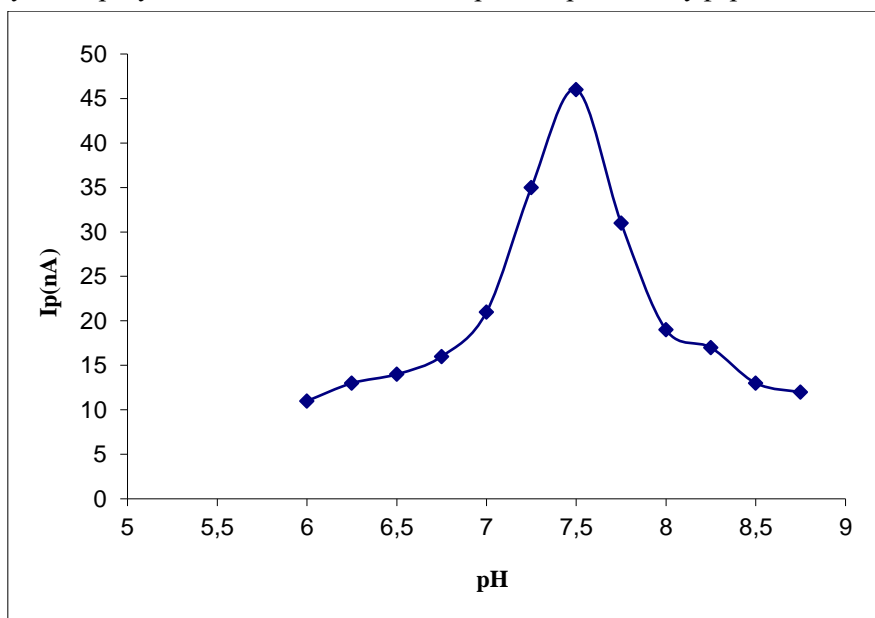


Рис 3. Влияние pH на инверсионный ток катода 50 нг/мл олова в присутствии 1мкМ купферрона, после 60 секундного накопления при -100мВ.

Влияние концентрации купферрона

Было также изучено влияние концентрации купферрона на чувствительность предлагаемого метода. Полученные результаты показывают, что катодная инверсия пикового тока комплексов Sn-купферрон увеличивалась за счет увеличения концентрации купферрона путем добавления 0.60 мл раствора с концентрацией 1.0×10^{-3} М, выравнивая к более высоким концентрациям. В дальнейших экспериментах оптимальная концентрация купферрона составляла 1.0×10^{-3} М при добавлении 0.60 мл раствора.

Влияние накопления потенциала

Эффект накопления потенциала на пиковые токи олова изучали в диапазоне от -300 до +100 мВ. Результаты показывают, что при потенциале -175 мВ пиковые токи двух видов были независимы от накопления потенциала и имели свои максимальные значения. Накопление потенциала при -175 мВ было использовано как оптимальное при дальнейших анализах.

Влияние времени накопления

Результаты оптимизации времени приведены на графике зависимости пиковых токов катода в дифференциальной импульсной вольтамперометрии от времени накопления для олова. Вначале пиковые токи возрастают линейно со временем накопления, указывая, что, прежде чем было достигнуто адсорбционное равновесие, большое количество комплекса металл-купферрон адсорбировалось на поверхности электрода и, тем самым, привело к увеличению пиковых токов. Однако после определенного периода времени пиковые токи имели тенденцию к выравниванию, что свидетельствовало о достижении адсорбционного равновесия.

Линейные диапазоны и пределы обнаружения

Чтобы убедиться в линейной зависимости между пиковым током и концентрацией металла, были построены четыре калибровочных графика в оптимальных условиях, через каждые 100 сек. времени накопления. Таким же образом калибровочный график был построен для олова. Результаты этого исследования (коэффициенты корреляции были более чем 0.997) указывают, что зависимость тока от концентрации была линейной в диапазоне концентраций 0.3 - 250 нг/мл, что позволило установить пределы обнаружения (3σ) [13] концентрации металла до 0.10 нг/мл.

Погрешность исследования

Возможное влияние других металлов на катодную инверсионно-адсорбционную вольтамперометрию олова исследовали путём добавления раствора мешающего иона, содержащего 50.0 нг/мл соответствующих металлов при оптимальных условиях. Результаты этого исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Максимальная приемлемая концентрация мешающих ионов (МИ)

Ионы металлов	Предел применимости M_{MI}/M_{Sn}
Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , La^{+3} ,	1000
Cr^{+3} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Na^{+} ,	1000
K^{+} , Li^{+} , Ag^{+} , Al^{+3} , Co^{+2} ,	1000
Ti^{+3} , HPO_4^{-} , CO_3^{-2} , CN^{-} , Cl^{-}	1000
Cd^{+2} , Cu^{+2} ,	50
Zn^{+2}	50

Анализ проб реальных образцов

Предложенный метод был успешно применён для определения олова в образцах крови человека, растительного масла и воды. Для того, чтобы исключить эффект матрицы, был использован стандартный метод сложения. Воспроизведенные данные были получены для образцов, содержащих известное количество олова (табл. 2).

Таблица 2

Количество олова в изученных образцах

Исследуемый образец	Добавленное количество олова, нг/мл	Найденное количество олова, нг/мл	Воспроизводимость, %
Вода	0	5.54	-
	5	9.73	92.3
	10	15.21	98.7
Маргарин	0	5.23	-
	5	10.31	100.0
	10	13.10	99.0
Кровь	0	1.30	-
	5	6.25	104.1
	10	11.15	98.6

Настоящее исследование демонстрирует, что инверсионно- адсорбционный анализ олова в присутствии купферрона является превосходным методом для определения примесей этого катиона. Представленная система обеспечивает широкий линейный динамический диапазон для определения Sn.

Таким образом, разработанная нами система является практическим методом для определения следовых количеств олова, имеет высокую чувствительность и селективность, особенно при определении веществ в окружающей среде и биологических объектах.

Авторы выражают признательность за поддержку этой работы ученому совету Университета Илам Исламской Республики Иран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Melgar M.J., Miguez B. et al. Environ. – Sci. Health, 1997, v.32, pp.687-697.
2. Patriarca M., Menditto A. et al. – Microchem. J. 2000, v.67, pp.351-361.
3. Darwish I.A., Blake D.A. – Anal. Chem., 2002, v.74, pp.52-58.

4. Sabry S.M., Wahbi A. - Anal. Chim. Acta., 1999, v.401, pp.173-183.
5. Hu Q., Yang G., Ma J. et.al. - Korean Chem. Soc, 2003, v.24, p.1433.
6. Zacharia A., Gucer S., Izgi B., et al. – Talanta, 2007, v.72, p. 825-830.
7. Sarmiento-González A., Marchante-Gayon J.M. et.al. - Anal. Bioanal. Chem., 2005, v.382, pp.1001-1009.
8. Georges J., Mermet M. - Analytica Chimica Acta, 1986, v.185, pp. 363-368.
9. Dirilgen N., Dogan F. - Inter. J. of Environ. Anal. Chemistry, 2004, v.84, pp.855 – 864.
10. Locatelli C., Torsi C. - Microchemical Journal, 2004, v.78, pp.175-180.
11. Samuel B.O., Pablo F. - Electroanalysis, 2005, v.7, pp. 750–755.
12. Melucci D., Torsi G., Locatelli C. - Ann Chim., 2007, v.97(3-4), pp.141-51.
13. Niazi A., Sharifi S., Amjadi E. J - J. of Electroanal. Chem., 2008, v.623, pp. 86-92.

А.А.ФАРМОНӢ, Ш.АББОСИ, К.М.КАРИМОВ, З.Қ.МУҲИДИНОВ,
Д.Х.ХОЛИҚОВ

**УСУЛИ ДАҚИҚИ ТАШХИСИ ҚАЛАГӢ БО ВОЛТАМПЕРОМЕТРИИ
АДСОРБСИОНӢ-ИНВЕРСИОНӢ ДАР ИШТИРОКИ
N-НИТРОЗО-N-ФЕНИЛГИДРОКСИЛАМИН ҲАМЧУН МОДДАИ
ХЕЛАТКУНАНДА**

*Институти химияи ба номи В.И.Никитини
Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон*

Дар мақола усули дақиқи волтамперометрии адсорбсионӣ-инверсионӣ барои муайян намудани қалагӣ пешниҳод шудааст. Таъсири рН, табиати электролити ёри-расон, консентратсияи лиганд, вақти концентронӣ ва потенциали занҷир аз ҷараёнҳои кулавӣ омӯхта шудааст. Ҳудуди ташхис ба консентратсияи 0.12 нг/мл баробар ва қимати миёнаи квадрати саҳв ба 1.5 дар сатҳи консентратсияи 50 нг/мл муайян шудааст. Ин усул барои ташхиси қалагӣ дар намунаҳои хун, рағани растанӣ ва об санчида шуд ва натиҷаи хуб нишон дод.

Калимаҳои калидӣ: Sn – волтамперометрии адсорбсионӣ-инверсионӣ – купеферрон – ҷараёнҳои кулавӣ.

A.A.FARMANY, S.H.ABBOSI, K.M.KARIMOV, Z.K.MUHIDINOV, D.KH.KHALIKOV
**ULTRA-SENSITIVE QUANTIFICATION OF SUB-NANOMOLAR LEVELS
OF TIN BY ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY BY USING
N-NITROZO-N-PHENYLHYDROXYLAMINE
AS A SELECTIVE CHELATING AGENT**

V.I.Nikitin Chemistry Institute of Tajikistan Academy of Science

In this paper, a simple and sensitive adsorptive stripping voltammetry method was developed for detection of Sn by using N-Nitrozo-N-Phenylhydroxylamine (Cupferron) as a selective complexing agent. The influence of pH and the nature of supporting electrolytes, concentration of ligand, preconcentration time and applied potential on were investigated. The detection limits were 0.12 ng/ml and the RSD at a concentration level of 50 ng/ml, was 1.5. The method has been applied for the determination of tin in human blood, edible oil and water samples with the satisfactory results.

Key words: Sn – adsorptive stripping voltammetry – N-Nitrozo-N-Phenylhydroxylamine – adsorptive stripping peaks.

УДК 622.692.4:620.197

Р.УСМАНОВ, М.С.КУЧАРОВ*, У.Р.УСМАНОВ*, М.А.КУКАНИЕВ

**ВЛИЯНИЕ МОНОЭТАНОЛАМИНОВОЙ СОЛИ ГУДРОНА
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА СВОЙСТВА НЕСТАБИЛЬНЫХ
ГЕТЕРОГЕННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НЕФТЯНОГО ПЛАСТА**

Институт химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан,

**Таджикский национальный университет*

Поступила в редакцию 12.12.2012 г.

В статье приводятся результаты исследования по получению моноэтаноламиновых солей гудрона растительных масел и их влияния на нефтевытесняющие свойства закачиваемой в пласт воды с содержанием ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} , а также по отложению этих солей в нагнетательной линии скважин и её призабойной зоне.

Ключевые слова: моноэтаноламиновая соль гудрона растительных масел – нефтевытесняющие свойства – отложение солей – нефтевытесняющий агент – поверхностное натяжение – дисперсная система нефтяного пласта – нефтеотдача пластов.

Нефтяные месторождения Таджикистана отличаются сложными геологическими строениями и условиями разработки: значительная их часть находится в поздней стадии эксплуатации, текущий коэффициент нефтеотдачи в них изменяется от 0.1 до 0.5. Поэтому в настоящее время нефтяные промыслы Таджикистана остро нуждаются в разумном экономически оправданном физико-химическом методе воздействия на дисперсные системы нефтяного пласта с целью увеличения нефтеотдачи и интенсификации добычи с использованием различных химических реагентов.

Применение в промышленных масштабах многих высокоэффективных химических реагентов сдерживается в основном из-за их высокой стоимости и дефицитности. В связи с этим в нефтяной промышленности наблюдается тенденция к использованию крупнотоннажных отходов промышленности, способных интенсифицировать добычу нефти и снизить различные осложнения при эксплуатации скважин [1].

Адрес для корреспонденции: Усманов Рахматжон. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, Институт химии АН РТ. E-mail: usmanov1947@mail.ru

Для месторождений Таджикистана представляют интерес доступные и дешёвые отходы масложировой промышленности, этаноламин после очистки аммиака от CO_2 или газа от H_2S и др. Эти отходы, с одной стороны, не находят рационального использования в народном хозяйстве, а с другой, они загрязняют окружающую среду.

К простым методам увеличения нефтеотдачи пластов при заводнении относятся методы, использующие средства, которые улучшают или изменяют в нужном направлении вытесняющие свойства воды [2].

Для одновременного улучшения вытесняющих свойств закачиваемой в пласт минерализованной воды с содержанием ионов Ca^{+2} и Mg^{+2} , а также исключения выпадения солей было изучено влияние на эти процессы добавки на основе кубового остатка моноэтаноламиновой очистки аммиака при производстве аммиака (МЭА) или в виде смеси с гудроном растительных масел (ГРМ) производственных отходов масложировых комбинатов.

Смола МЭА имеет следующий элементный состав, масс. %: С – 55.37; Н – 8.97; N – 26.42; O – 9.24 (по разности).

ИК-спектры смолы МЭА имеют следующие полосы поглощения: 3335 см^{-1} – валентные колебания NH-группы, 1504 см^{-1} – деформационные колебания NH-группы, 1117 см^{-1} – ассиметричные валентные колебания C-O-C - группы, 2940 см^{-1} – валентные колебания CH_2 -группы, 1438 см^{-1} – деформационные колебания CH_2 -группы.

Состав МЭА включает в себя следующие компоненты, масс. %:

- смолистые вещества – продукт полимеризации моноэтаноламина – 55-56;
- моноэтаноламин -5-15; - муравьиная кислота - 1-3; - вода - 25-30.

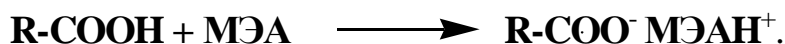
МЭА является не только поверхностно-активным веществом, но и хелатокомплексобразователем с поливалентными металлами и представляет собой жидкость коричневого цвета с запахом аммиака, плотность $1.05-1.1 \text{ г/см}^3$.

ГРМ представляет собой кубовый остаток дистилляции жирных кислот и является побочным продуктом производства. ГРМ состоит из высокомолекулярных предельных и непредельных жировых соединений. В его составе имеются стеарины, их сложные эфиры, госсипол и другие углеводородные и азотосодержащие соединения. Плотность $0.9-0.95 \text{ г/см}^3$, вязкость при 51°C 65-70 сст, кислотное число 30-80 мг-КОН/г, содержание кислот и оксигирных 50-65% и имеет следующий элементный состав, %: С – 82.5; Н – 9.7; N – 0.7; O – 7.1 (по разности).

Анализ ИК-спектра ГРМ указывает на присутствие в его структуре полос поглощения при $1600, 1725, 3100 - 760 \text{ см}^{-1}$, характерных для различных кислородосодержащих групп (-ОН, C=O, COOH).

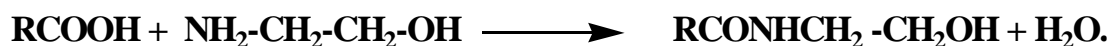
ГРМ нерастворим в дистиллированной, питьевой и минерализованной водах и используется как ингибитор коррозии.

При смешивании МЭА с ГРМ протекает реакция по схеме:



В результате этой реакции образуются аминовые соли высокомолекулярных органических кислот. Смесь МЭА с ГРМ при соотношении 0.2-1:(1-2) является однородным продуктом от жидкой до мажеобразной консистенции от коричневого до чёрного цвета. Растворимость при 20°C в питьевой воде около 300 г/л.

При нагревании ГРМ с МЭА протекает реакция конденсации с образованием амидов и воды:



Введение свободного МЭА приводит к снижению вязкости, улучшающей пластичность полученного продукта с водорастворимыми свойствами.

Таким образом, продукт нагревания соли RCOO^- МЭА H^+ содержит высшие карбоновые кислоты (RCOOH), амиды жирных кислот (RCONH-R), амины $[(-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n]$, соли аминов ($\text{RCOO}^- \text{МЭАН}^+$), сложные эфиры.

Полученные органические соли в воде образуют коллоидные растворы.

При контакте с минерализованными водами, содержащими ионы Ca^{+2} , образуются комплексы, удерживающие кальций в растворе и проявляющие защитные свойства от отложения солей.

Лабораторные исследования по определению эффективности снижения отложенных солей МЭА и ГРМ производят по методике [3]. Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Эффективность торможения от накипеобразования в зависимости от концентрации добавок

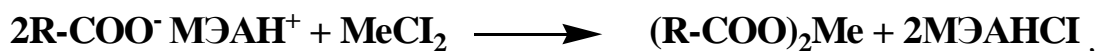
Состав	Концентрация, %	Скорость накипеобразования, г\м ² -ч	Эффективность торможения, %
Пластовая вода	-	1.72	-
МЭА	0.054	1.54	10.5
	0.1	1.17	31.9
	0.5	0.95	44.7
	0.6	0.96	44.2
	1.0	0.76	55.8
МЭА:ГРМ(1:0,5)	0.054	0.27	82.8
	0.1	0.07	95.9
	0.5	0.26	83.0
	0.6	0.38	77.9
	1.0	0.87	49.4
МЭА:ГРМ(1:1)	0.054	0.07	95.9
	0.1	0.08	95.3
	0.5	0.09	94.5
	0.6	0.27	82.8
	1.0	0.82	52.3

Состав	Концентрация, %	Скорость накиеобразования, г\м ² -ч	Эффективность торможения, %
МЭА:ГРМ(1:2)	0.054	0.04	97.6
	0.1	0.04	97.6
	0.5	0.09	94.5
	0.6	0.25	85.5
	1.0	0.80	53.5

Опыты проводили в пластовой воде месторождения Шаамбары следующего состава, мг/л: (Na⁺+K⁺) – 6686.79; NH₄⁺ – 213; Ca⁺² – 1628.2; Mg⁺² – 1064.0; (Fe⁺²+Fe⁺³) – 384; Cl⁻ – 1394; Br⁻ – 42,0; SO₄⁻² – 3292; HCO₃ – 1738.5; HS⁻ – 53.3; тип воды по Сулину – хлоридно-кальциевый.

Таким образом, при добавке либо чистого МЭА, либо смеси МЭА и ГРМ при их массовом отношении 1:(1:2) в обрабатываемую воду при его концентрации 0.5-0.6% достигается положительный эффект снижения солеотложения. При дальнейшем увеличении долевого участия ГРМ в составе и концентрации состава более 0.6% защитные свойства от отложения солей ухудшаются.

Органические соли, попадая в обводненную зону, взаимодействуют с поливалентными солями, в результате чего образуются следующие соединения:



а также комплексы (R-COO)_nMe_{n/2}(MЭА)_{n/2}(OH)_{n/2}(Cl)_{n/2}.

Соли высокомолекулярных органических кислот (RCOO)₂Me и комплексы оказывают влияние на изменения структуры порового и трещиноватого пространства обводнённой зоны, обусловленной уменьшением эффективной пористости и трещиноватости. Сокращение эффективной пористости приводит, во-первых, к выжиманию части флюидов из пласта, а во-вторых, к изменению фазовой проницаемости. Рост фильтрационного сопротивления в обводнённой зоне из-за адсорбции (RCOO)₂Me и комплексов должен значительно влиять на кинетику охвата нефтяного пласта заводнением.

Другой продукт, MЭАНCl, снижает межфазное натяжение и способствует улучшению подвижности нефти.

Исследования нефтewытесняющей эффективности реагентов производят на модернизированной установке УИПК-1м в соответствии с ОСТом 39-070-78/1. Исследования проводили с образцами, нефтью, пластовой водой 1 горизонта месторождения Шаамбары.

Образцы керна представлены доломитами и известняками, обогащёнными примесью песка и алевролита. Длина образца 25 см, ширина 7.5 см, открытая пористость пород 15.3%, проницаемость – 144.5-182.2 мД.

Нефть относится к типу смолистых, парафинистых и сернистых. Плотность нефти и её состав значительно колеблется по площади месторождения, что обусловлено неоднородностью

наковым составом и свойствами вмещающих продуктивных горизонтов. Для насыщения кернов используется нефть следующего состава, %: смол 17.3; асфальтены 9.76; парафин 7.05; сера 0.97; азот 0.32; кокс 16.51; зола 2.36. Плотность нефти 0.9046, температура застывания 5°C, начальная температура кипения 102°C. При фракционной разгонке (до 300°C) нефть выкипает на 32%. По углеводородному составу преобладающими являются парафиновые углеводороды (50%), затем нафтеновые (35%) и ароматические (15%).

Образцы керна экстрагируют спирто-бензоловой смесью (1:3) и высушивают при температуре не выше 80°C. Очищенные образцы насыщают пластовой водой, а затем нефтью не менее 3-4 объемов пор. Приготовленную модель выдерживают в течение 16-18 ч при 80°C с давлением 14 МПа. Затем нефть из образцов вытесняют подачей из системы пластовой воды. При этом скорость вытеснения постоянна и непрерывна до полного обводнения выходящей струи (70°C, P=14 МПа). При фильтрации поддерживают перепад давления на входе и выходе P= 1 МПа. Вытесненную нефть собирают в специальную бюретку. Эти же образцы после вытеснения нефти пластовой водой очищают полностью от флюидов экстрагированием спирто-бензоловой смесью и высушиванием при температуре не выше 80°C. Водо- и нефтенасыщение очищенных образцов и вытеснение нефти из образцов пластовой водой с добавками проводят по вышеуказанной методике.

Коэффициент вытеснения нефти в зависимости от концентрации добавок приведен в табл. 2. Как видно из табл. 2, при использовании добавок в количестве 0.1-0.5% либо МЭА, либо смеси МЭА и ГРМ при их массовом отношении 1:(1-2) отложение солей снижается на 44.7-97.6%, а коэффициент вытеснения нефти из пород увеличивается на 0.05-0.16 относительно вытесненных водой без добавок.

Таблица 2

Коэффициент вытеснения нефти в зависимости от концентрации добавок

Вытеснитель	Концентрация, %	Коэффициент вытеснения	Увеличение коэффициента вытеснения
Пластовая вода	-	0.48	-
МЭА	0.054	0.51	0.03
	0.1	0.53	0.05
	0.2	0.56	0.08
	0.5	0.61	0.13
	0.6	0.61	0.13
	1.0	0.60	0.12
МЭА:ГРМ(1:0.5)	0.054	0.53	0.05
	0.1	0.55	0.07
	0.2	0.58	0.10
	0.5	0.62	0.14
	0.6	0.62	0.14
	1.0	0.61	0.13

МЭА:ГРМ(1:1)	0.054	0.54	0.06
	0.1	0.58	0.07
	0.2	0.04	0.10
	0.5	0.63	0.15
	0.6	0.62	0.14
	1.0	0.62	0.14
МЭА:ГРМ(1:2)	0.054	0.55	0.07
	0.1	0.56	0.08
	0.2	0.60	0.12
	0.5	0.64	0.16
	0.6	0.63	0.15
	1.0	0.61	0.13
МЭА:ГРМ(1:2.5)	0.054	0.50	0.02
	0.1	0.53	0.05
	0.2	0.56	0.08
	0.5	0.58	0.10
	0.6	0.58	0.10
	1.0	0.58	0.10
МЭА:ГРМ(1:3)	В связи с ухудшением растворимости в воде опыты не проводились		

Таким образом, моноэтаноламиновые соли ГРМ при контакте с минерализованными водами, содержащими ионы Ca^{+2} , образуют комплексы, удерживающие ионы кальция в растворе, а затем в пласте адсорбируют его в поровом пространстве обводнённой зоны, приводят к росту его фильтрационного сопротивления и влияют на кинетику охвата нефтяного пласта заводнением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ибрагимов Г.З., Хисамидинов Н.И. – Справочное пособие по применению химических реагентов в добыче нефти. – М.: Недра, 1983, с. 312.
2. Сургучев М.Л. – Вторичные и третичные методы улучшения нефтеотдачи пластов. – М.: Недра, 1985, с. 185-210.
3. Ивашов В.И., Герасимова Л.И. – Сб. научных трудов «СредАзНИПИнефть» – «Сбор, подготовка и транспорт высоковязких нефтей в условиях Средней Азии». – М., 1983, с. 48-52.

Р.УСМОНОВ, М.С.КУЧАРОВ*, У.Р.УСМОНОВ*, М.А.КУКАНИЕВ
**ТАЪСИРИ НАМАКҶОИ МОНОЭТАНОЛАМИНИ ГУДРОНИИ
РАВҒАНИ РАСТАНИ БА ҲОСИЯТҶОИ СИСТЕМАИ НОУСТУВОРИ
ДИСПЕРСИИ ГЕТЕРОГЕНИИ ҚАБАТҶОИ НЕФТДОР**

*Институту химияи ба номи В.И.Никитини АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон,
Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Дар мақолаи мазкур натиҷаҳои тадқиқоти ҳосил намудани намакҳои моноэтаноламини гудрони рағғани растани ва таъсири он ба ҳосияти нефтистихроҷкунандагии обҳои ба ҷох фишурдашавандаи ионҳои Ca^{+2} , ва Mg^{+2} дошта, ба такшиншавӣ намакҳо дар қубурҳои рӯизаминӣ ва зеризаминии ҷох оварда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: намакҳои моноэтаноламини гудрони рағғани растани – ҳосияти нефтистихроҷкунандагӣ – такшиншавии намакҳо – агенти нефтистихроҷкунанда – кашиши сатҳӣ – системаи дисперсии қабати нефтдор – нефтдиҳандагии қабат.

R.USMANOV, M.S.KUCHAROV*, U.R.USMANOV*, M.A.KUKANIEV
**THE INFLUENCE OF MONOETHANOLAMINE TAR SALTS OF PLANT OILS
ON THE PROPERTIES OF UNSTABLE DISPERSED HETEROGENEOUS
SYSTEMS OF OIL RESERVOIR**

*V.I.Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic Tajikistan,
Tajik National University

The article gives the results of the study of obtaining a monoethanolamine tar salts of plant oils and their effects on oil displacing properties of the water soaked to reservoir containing Ca^{+2} and Mg^{+2} , as well as accumulations of these salts in the discharge line of wells and in the bottom-hole zone.

Key words: monoethanolamine tar salt of plant oils – the oil displacing properties – the accumulation of salt – oil displacing agent – surface tension – a dispersed system of oil reservoir – the efficiency of oil reservoirs.

УДК 622.7/669.2.8.21

Ш.Р.САМИХОВ, З.А.ЗИНЧЕНКО, Б.А.БОБОХОНОВ

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ЦИАНИРОВАНИЯ
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД ТАДЖИКИСТАНА**

Институт химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан

Поступила в редакцию 28.10. 2010 г.

Представлены результаты исследований по цианированию золотосодержащих руд различных месторождений.

Ключевые слова: месторождения – извлечение золота и серебра – цианирование.

Основным методом переработки золотосодержащих руд в мировой практике является цианистый. Селективность цианида по отношению к золоту и серебру, а также сочетание процессов растворения и осаждения благородных металлов делает технологию цианирования золотосодержащих руд весьма эффективной [1,2].

Однако существует группа упорных золото-, медно-, мышьяксодержащих руд, из которых невозможно удовлетворительно извлечь золото этим методом. Основными причинами упорности руд является тонкая вкрапленность золота в нерастворимых в NaCN минералах, присутствие в рудах минералов меди, сурьмы, мышьяка, двухвалентного железа, расстраивающих процесс цианирования и требующих повышенный расход растворителя.

Переработка золото-,медно-,мышьяксодержащих руд представляет собой сложную технологическую задачу. Переработка таких руд в принципе может быть эффективно осуществлена на основе метода цианирования, после предварительного механического (измельчение), химического (выщелачивание) или термохимического (обжиг) вскрытия золота и серебра, ассоциированных с соответствующими минеральными компонентами.

Сочетание сульфидов меди, мышьяка и пирита с тонкодисперсным золотом обуславливает их особую упорность при извлечении золота цианистым процессом. При флотационном обогащении этих руд возникают определенные затруднения, вытекающие из

Адрес для корреспонденции: Зинченко Зинаида Алексеевна. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 229/2, Институт химии АН РТ. E-mail: mariya14@list.ru

дисперсного состояния золота, связанного с сульфидами и частично с кварцем, и низкого содержания меди для выделения кондиционного медного концентрата.

В лабораторных условиях проведены исследования по выщелачиванию золота и серебра из руд различных месторождений Таджикистана методом цианирования. Измельчение проводилось в лабораторной шаровой мельнице с поворотной осью при соотношении Т:Ж:Ш = 1:1:8. Измельчали руду до тонины помола руды, равной 80% класса «-0.106 мм». Цианирование проводили в 4-литровой бутылки, которая помещалась на валки, вращающиеся со скоростью 70 об/мин. Необходимый для растворения кислород поступал через отверстие в крышке бутылки. О количестве перешедших в раствор благородных металлов судили по анализу проб раствора, отобранных из бутылки через определенные промежутки времени. После завершения 30 часов процесса цианирования пробу фильтровали. Из фильтрата было взято 50 мл пробы для анализа, а шлам сушили при температуре 110°C в течение 2 часов.

Для исследований были взяты навески руды по 1000 г, отношение Ж:Т – 1:5. Для обеспечения защитной щелочности в ходе цианирования добавлялась известь.

Исследовались руды месторождений Тарор, Чоре, Джилау, Хирсхона, Олимпийское, Северный Джилау и Мосариф.

Анализ выполненных исследований руд Тарорского месторождения различными институтами показывает, что многообразие нерудных и рудных минералов, весьма тонкая вкрапленность сульфидов меди, мышьяка и железа, тесная их взаимопрорастаемость, наличие в рудах чрезвычайно тонкого, покрытого плёнками оксидов золота, обуславливают особую упорность руды в отношении извлечения из неё ценных компонентов.

Руда состоит, главным образом, из арсенопирита и халькопирита. В ней также присутствуют: пирит, пирротин, халькозин, сульфат меди и гидроокислы железа. Рудные минералы в богатой вкрапленной руде занимают от 50 до 80% площади шлифа и распределяются в виде гнездообразных скоплений, отдельных вкрапленников, редко мелких прожилков размером до 3 мм.

К бедной руде относится карбонатная порода с редкой (до 5%) вкрапленностью мелких зёрен арсенопирита или халькопирита. Основными минералами первичных руд месторождения Чоре являются пирит и арсенопирит. Нерудная часть представлена кварцем, полевыми шпатами и карбонатами. Все золото-тонкодисперсное и пылевидное (размер золотинок 3-12 мкм) золото на 50-65% связано с сульфидами (пиритом и арсенопиритом).

Месторождение Чоре представлено малосульфидными золотомышьяковыми рудами, причём преимущественное развитие имеют первичные (неокисленные) руды (95%). В приповерхностной части месторождения на участках, прилегающих к ручью Чоре, на глубине 0.1 – 15 м развиты окисленные руды, количество которых составляет около 1% от всех запасов. Около 4% от всех запасов составляют руды полуокисленные, располагающиеся на границе постепенного перехода от окисленных к первичным.

Основными минералами первичных руд являются пирит и арсенопирит. Нерудная часть представлена кварцем, полевыми шпатами и карбонатами. Содержание золота в руде – 2.8-8.2 г/т. Все золото тонкодисперсное и пылевидное (размер золотин 3-12 мкм), на 50-65% золото связано с сульфидами (пиритом и арсенопиритом). В окисленной руде золото на 80% концентрируется в сростках.

По степени окисленности по методическим рекомендациям ЦНИГРИ руды подразделялись на первичные (0-30% окисленных сульфидов); частично окисленные или смешанные (30-80%) и окисленные (более 80% окисленных сульфидов).

По минеральному составу и технологическим свойствам руды месторождения относятся к одному минеральному и технологическому типу.

Основными рудными минералами являются пирит и арсенопирит. Реже встречаются халькопирит, антимонит, сфалерит, галенит, блеклая руда, самородное золото и серебро.

Пирит представлен тонко- и мелкозернистой густой вкрапленностью отдельных идиоморфных кристаллов, агрегатами, гнездами в зонах метасоматически преобразованных алевролитов, алевролитопесчаников, кварц-полевошпатовых и полимиктовых песчаников, а также гранодиоритпорфирах. Кристаллы пирита - светло-жёлтого цвета, нередко издроблены, изъедены гидроокислами железа. Размеры кристаллов пирита- 0.003-0.3 мм. В пиритовых агрегатах отмечаются включения халькопирита, блеклой руды, самородного золота (0.003-0.012 мм) и нерудных минералов.

Арсенопирит образует правильные коротко- и удлиненно-призматические кристаллы или сростки, состоящие из нескольких кристаллов. Выделения арсенопирита сосредотачиваются в прерывистые прожилки или же образуют рассеянную вкрапленность в нерудной массе.

Самородное золото встречается редко, в основном в пирите, и иногда в арсенопирите. Золото очень мелкое, наблюдать его можно только при сильном увеличении. Выделения золота имеют удлиненную форму размером 0.003-0.012 мм, реже образуют волосовидные прожилки, встречаются также в виде зёрен (размер не превышает 6 мкм) округлой, комковатой, реже неправильной формы. Основная же масса золота – это коллоидно-дисперсные включения, сингенетичные с пиритом и арсенопиритом.

Золото-кварцевые руды месторождений Джилау и Северный Джилау состоят из кварца, полевых шпатов, биотита, роговой обманки, пироксена, хлорита, серицита, кальцита, шеелита, пирита, арсенопирита, блеклых руд, самородного золота и др. На долю двуокиси кремния приходится около 60%. Суммарное среднее содержание сульфидов не превышает 1% и увеличивается с глубиной. Почти на всю изученную глубину (165 м от поверхности) сульфиды в рудах окислены, образуют плёнки или рыхлые массы лимонита. Распределение золота и серебра в рудах неравномерное, но среднее содержание их по падению устойчивое. Золото в рудах самородное, крупное, среднее, тонкое, в окисленных рудах связано с кварцем, в первичных более 70% ассоциирует с арсенопиритом.

В структурно-тектоническом отношении месторождение Хирсхона находится в позиции опущенного северного блока Джилауского разлома. Литология месторождения представлена гранодиоритами Чинорсайского интрузива, пронизанными дайками гранодиорит-порфиров, диорит-порфиров и лампрофиров. Основными минералами являются золото, пирит, арсенопирит, редко гематит. Сульфидные минералы в приповерхностной части (на глубину до 25 м) интенсивно окислены и встречаются в виде реликтов. С глубиной увеличивается хлоритизация и окварцевание пород.

По минералогическому составу руды месторождения Олимпийское охарактеризованы как комплексные, золото-кварцевые. Общее количество сульфидов не превышает 1%, достигая в локальных участках 2-3%. Приведенные данные позволяют отнести золото-кварцевые руды участка к убогосульфидным.

Самородное золото встречается в составе различных минеральных ассоциаций. Оно наиболее часто встречается в сростании с кварцем (в относительных процентах ко всему количеству золота) (50%), пиритом (3%), карбонатом (1%), шеелитом (меньше 1%), молибденитом (меньше 1%). На поверхности и частых зонах разрывных нарушений и трещиноватости золото находится в сростках с окисленными сульфидами. Характернейшей особенностью размещения золота в различных минеральных агрегатах, является приуроченность большей части его выделений к трещинам и мелким пустотам в участках микробрекчий и зон выщелачивания. Доля свободного золота, определенная по данным минералогического анализа, составляет 70-75%.

Наибольшая частота встречаемости золота с кварцем определяется его преимущественной локализацией в кварцевых прожилках и окварцованных гранитоидах. По своему внутреннему строению золотины из разных ассоциаций, в целом, относятся к монокристалльным выделениям или сросткам двух-трех монокристаллов. Плотность золота варьирует от 5.25 до 8.95 в зависимости от наличия примесей серебра, которые составляют 10-40%.

В таблице и рис. 1 представлены результаты и кинетические кривые выщелачивания золота и серебра из руд различных месторождений.

Как видно из рис., из руды месторождения Тарор за 8 часов в раствор выщелачивается около 44% золота. После 30 часов цианирования извлекается в раствор всего 51% золота.

Причина неудовлетворительного извлечения золота состоит в том, что золото – тонкодисперсное и тесно связано с сульфидными минералами.

Такая вкрапленность золота – наиболее распространенная причина упорности этих руд. Эффективная переработка таких руд требует значительно более сложных и развитых комбинированных технологий.

При цианировании руды месторождения Чоре за 24 ч в раствор извлекается всего 38% золота. Увеличение продолжительности выщелачивания до 30 часов не улучшает показатели процесса.

Это связано с тем, что золото в руде – тонкодисперсное и тесно связано с мышьяковыми минералами. Подобные руды трудно поддаются цианированию. Поэтому для переработки таких руд необходимо выбрать флотационный метод с получением концентрата и дальнейшей его переработкой.

Таблица

Результаты лабораторных исследований по цианированию руд различных месторождений

№ опыта	Наименование месторождения	Сод. Au в исходной руде, г/т	Сод. Ag в исходной руде, г/т	Концентрация Au, мг/л	Концентрация Ag, мг/л	Извлечение Au, %	Извлечение Ag, %	Расход NaCN, кг/т	Расход CaO, кг/т
1	Джилау	1.76	0.56	1.760	0.239	88.32	74.92	0.320	2.3
2	Хирсхона	1.12	0.70	0.856	0.149	91.39	52.77	0.520	2.0
3	Олимпийское	0.80	0.48	0.331	0.103	89.22	54.03	0.160	2.4
4	Сев. Джилау	0.84	0.74	0.680	0.316	92.78	58.71	0.303	2.8
5	Мосариф	2.38	1.62	4.836	0.824	75.30	66.39	0.610	2.2
6	Чоре	4.5	3.78	1.054	1.041	32.39	39.43	0.341	2.5
7	Тарор	4.66	4.80	2.527	1.894	52.02	51.16	2.523	2.3

При переработке руд месторождений Джилау, Сев. Джилау Хирсхона, Олимпийское и Мосариф цианированием за 8 ч выщелачивается от 61 до 77% золота. В последующий период времени золото продолжает переходить в раствор и за 30 ч извлечение золота достигает 75-93%.

Эти результаты показывают, что методом цианирования можно эффективно извлечь золото из руд месторождений Джилау, Хирсхона, Олимпийское, Сев. Джилау и Мосариф. Принципиальная технологическая схема переработки руд этих месторождений представлена на рис.2.

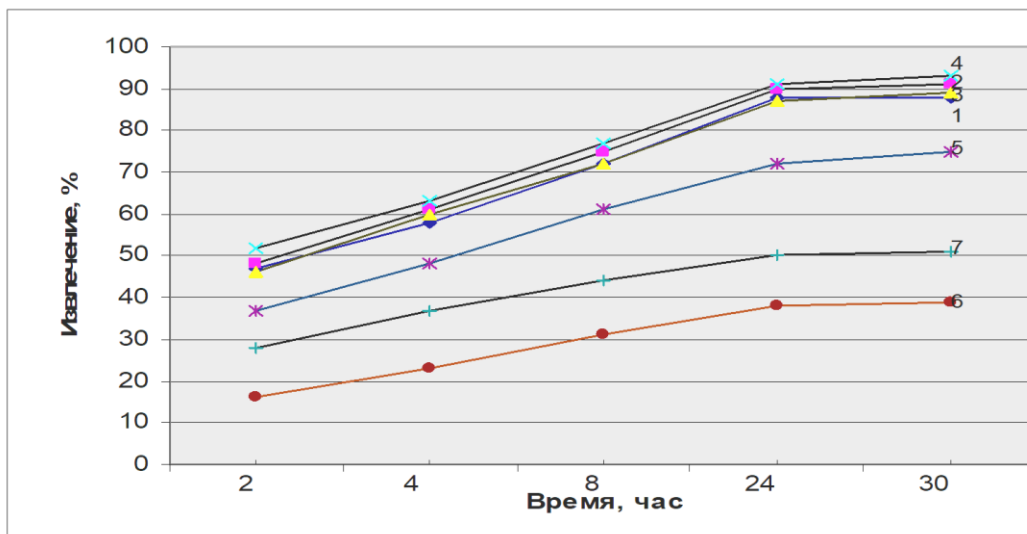


Рис. 1. Кинетические кривые цианидного выщелачивания золота из руд месторождений: Джилау - 1, Хирсхона - 2, Олимпийское - 3, Северный Джилау - 4, Мосариф - 5, Чоре - 6, Тарор - 7.



Рис. 2. Принципиальная технологическая схема цианирования золотых руд

ЛИТЕРАТУРА

1. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. и др. Металлургия благородных металлов. – М.: Metallurgy, 1987, 432 с.
2. Стрижко Л.С. Металлургия золота и серебра. – М.: МИСиС, 2001, 336 с.

Ш.Р.САМИХОВ, З.А.ЗИНЧЕНКО, Б.А.БОБОХОНОВ

ОМУЗИШИ РАВАНДИ КИНЕТИКИИ СИАНИДОНИДАНИ КОНҲОИ ТИЛЛОДОРИ ТОҶИКИСТОН

Институту химия ба номи В.И.Никитини Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Омузиши раванди кинетикии сианидонидани тиллои маъданҳои конҳои Тоҷикистон оварда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: конҳо – тилло ва нуқра баромадани – сианиди кунонӣ.

SH.R.SAMIKHOV, Z.A.ZINCHENKO, B.A.BOVOKHONOV

STUDING OF KINETIC OF GOLD CIANADATION PROCESS FROM DEPOSITS OF ORES OF TAJIKISTAN

V.I.Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan

The results of cianadation process researches of gold containing ores are resulted.

Key words: deposits – extraction of gold and silver – cyanidation.

УДК 669.71:546.65;544.3

Б.Б.ЭШОВ, М.Б.РАЗЗОЗИ*, А.БАДАЛОВ**

**ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВОВ И ОБРАЗОВАНИЯ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ
АЛЮМИНИЙ-ЛАНТАН И АЛЮМИНИЙ-ЦЕРИЙ**

*Государственное научно-экспериментальное и производственное учреждение АН
Республики Таджикистан,*

**Открытый университет Маджлис, Исфакон, Иран,*

***Таджикский технический университет им.академика М.Осими*

Поступила в редакцию 28.11.2011 г.

Методом калориметрии растворения определены теплоты растворения сплавов и интерметаллидов систем Al-La и Al-Ce. Определены энтальпии образования интерметаллидов системы Al-Ce. Установлены закономерности в изменениях энтальпии растворения и образования сплавов и интерметаллидов от состава в изученных системах.

Ключевые слова: калориметрии растворения – теплота растворения-энтальпии образования – интерметаллиды – сплавы.

Исследование физико-химических, термических и термодинамических свойств, наличие достоверных сведений, базирующихся на атомно-молекулярном строении компонентов системы является научной основой для успешного поиска и разработки новых соединений и материалов с заранее заданными свойствами. Такие исследования для металлических систем с участием алюминия и лантаноидов приобретают особую актуальность в связи с широким применением соединений этих металлов в современной технике и технологиях [1-3].

Алюминий является родоначальником элементов подгрупп третьей группы Периодической системы химических элементов, где наиболее ярко проявляются все виды аналогий – групповая, типовая, электронная и слоевая, кайносимметричность орбиталей (p-орбитали у атома бора, d-орбитали – у скандия, f-орбитали – у лантана) [4].

Адрес для корреспонденции: Бадалов Абдулхайр. 734042, Республика Таджикистан, г.Душанбе. пр. Раджабовых, 10, Таджикский технический университет. E-mail: badalovab@mail.ru

С другой стороны, большой интерес исследователей и практиков к химии лантаноидов обусловлен большим сырьевым запасом лантаноидов, достижениями химической технологии по разделению и получению их с высокой степенью чистоты [5,6].

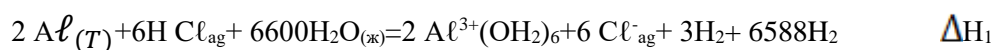
В научном аспекте особенности электронного строения, проявления поливалентности лантаноидов в сходных соединениях и металлических системах способствуют расширению знаний в области теории химической связи, пополнению банка термодинамических величин новыми данными, накоплению ценной информации относительно граничных состояний металлических систем, структуры материала определенного фазового состава и, что особенно важно, постепенному изучению термодинамически равновесных фазовых диаграмм [7,8].

В продолжении серии исследований [9,10], в данной работе приведены сведения о термодинамических характеристиках сплавов и интерметаллидов (ИМ) систем Al–La и Al–Ce.

Для получения сплавов и ИМ использованы алюминий чистотой 99.99% масс., лантан и церий – 99.9% масс. Сплавы весом 50 г получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ в среде инертного газа при избыточном давлении 0.15 МПа в тиглях из оксида алюминия.

Теплота растворения сплавов и ИМ указанных систем определена методом калориметрии растворения с изотермической оболочкой. Оптимальным растворителем, согласно требованиям калориметрии, оказался 0.5 М раствор соляной кислоты. Навески исследуемых образцов были очень малы ($1 \cdot 10^{-3}$ моль) по сравнению с объёмом растворителя (150 см^3). Можно считать, что процесс растворения протекает при большом разбавлении, порядка 1:1100. Калориметрические опыты проведены при $T=298.15 \text{ К}$ и давлении $P=697-702 \text{ мм рт.ст.}$ Термометрическая и тепловая чувствительность калориметра составляет 10^{-4} К и $\pm 0.08 \text{ Дж}$ соответственно.

В качестве побочной реакции проведено измерение теплоты растворения металлического алюминия в 0.5 М растворе соляной кислоты. Значение энтальпии образования гидратированных ионов $\text{Al}(3)$ определено по термохимическому циклу



с учётом теплоты разбавления раствора кислоты. Теплота образования газообразного водорода учитывалась по схеме



и равна $3\left(\frac{1}{2} \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4\right) = -1317.75 \text{ кДж}$ [3]

Определенное значение энтальпии образования гидратированных ионов Al^{3+}_{aq} , равное 529.6 кДж, хорошо совпадает со справочным [11].

Результаты исследования представлены в табл. 1-4 и на рис.1-2.

Как видно на табл.1, при малых добавках лантана (до 0.05 % масс.) наблюдается резкое увеличение значения энтальпии растворения, что, возможно, связано с растворимостью лантана в алюминии. В изученном интервале изменения содержания лантана с ростом его концентрации в сплавах наблюдается уменьшение значения энтальпии растворения сплавов.

Из табл. 2 видно, что в изученном узком интервале изменения концентрации церия в сплавах наблюдается заметное увеличение величин энтальпии растворения до содержания 0.1% масс, церия. При дальнейшем увеличении содержания церия в сплавах уменьшается величина энтальпии растворения сплавов до прежнего значения и приобретает почти прямолинейный характер в пределах ошибки эксперимента. Такое изменение величины энтальпии растворения сплавов, возможно, связано с пределом растворимости церия в алюминий.

Таблица 1

Энтальпия растворения сплавов системы алюминий -лантан

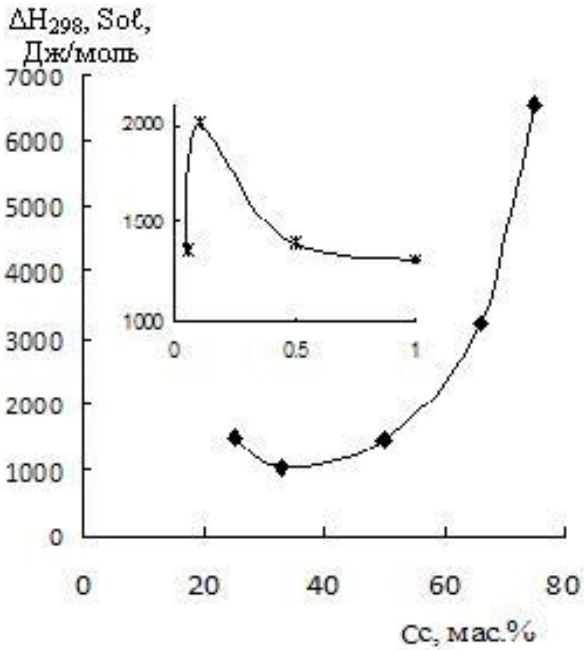
Содержание La, %масс.	Номер опытов	Масса навески, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения образца, Дж	Энтальпия растворения, $(-\Delta H^0_{298, sol})$ Дж/моль	Усредненное значение $(-\Delta H^0_{298, sol})$ Дж/моль
0.0 (Al)	1	0.0580	26.982	9.87	4422.3	4601.0±70
	2	0.0624		10.22	4445.7	
	3	0.0690		10.68	4394.0	
	4	0.0796		12.43	4413.5	
	5	0.0834		12.74	4329.5	
0.05	1	0.0212	27.04	8.44	1069.14	9561.0±600
	2	0.0300		10.54	9685.97	
	3	0.0400		11.19	8827.94	
0.1	1	0.0210	27.07	7.67	9585.96	8598.6±300
	2	0.0350		9.95	8349.23	
	3	0.0398		11.99	8860.48	
0.5	1	0.0230	27.42	764	9546.02	9539.2±300
	2	0.0322		11.64	9559.39	
	3	0.0350		12.97	9512.22	
1.0	1	0.0240	27.86	8.25	8497.3	8800.6±300
	2	0.0288		10.76	8762.4	
	3	0.0320		12.21	9142.2	

Содержание La, %масс.	Номер опытов	Масса навески, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения образца, Дж	Энтальпия растворения, (- $\Delta H_{298, \text{sol}}^0$) Дж/моль	Усредненное значение (- $\Delta H_{298, \text{sol}}^0$) Дж/моль
2.0	1	0.0200	28.75	6.83	9326.81	7728.5±300
	2	0.0320		8.47	7697.77	
	3	0.0354		8.76	7117.99	
	4	0.0451		9.83	6771.51	
4.0	1	0.0280	30.495	6.97	7571.47	6564.1±300
	2	0.0341		7.73	7029.66	
	3	0.0420		7.96	5683.07	
	4	0.0600		10.05	5972.28	
6.0	1	0.0256	32.26	5.75	7189.43	6820.2±300
	2	0.0300		6.45	7171.67	
	3	0.0398		7.29	6071.07	
	4	0.0650		12.20	6848.57	

Таблица 2

Энтальпия растворения ($\Delta H_{298, \text{Sol}}^0$) сплавов (а) и интерметаллидов (б) системы Al-Ce

Содержание Ce, % масс.	Число опытов	$\Delta H_{298, \text{Sol}}^0$ Дж/моль	Состав	Число опытов	$\Delta H_{298, \text{Sol}}^0$ Дж/моль
а) сплав			б) интерметаллид		
0.05	4	1366.2±40	Al ₃ Ce	4	1504.4±30
0.1	4	2016.7±50	Al ₂ Ce	4	1050.2±30
0.5	3	1401.1±50	AlCe	6	1439.8±10
1.0	3	1319.3±30	AlCe ₂	5	3227.3±15
			AlCe ₃	3	6527.7±10

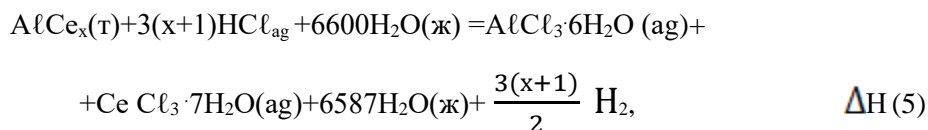


Зависимость величины энтальпии растворения изученных сплавов и ИМ от их состава (рис.1) показывает разделение концентрационной области на две зоны с минимальным значением при составе Al₂Ce.

Рис.1. Зависимость энтальпии растворения сплавов и ИМ от их состава в системе Al-Ce.

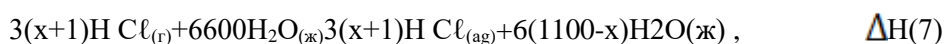
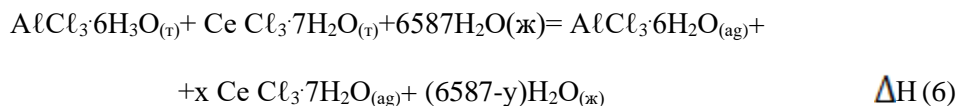
Полученные величины энтальпии растворения интерметаллидов позволяют рассчитать их энтальпии образования по составленным нами термодимическим циклам.

Процесс растворения ИМ системы Al-Ce в растворе соляной кислоты выражается уравнением:

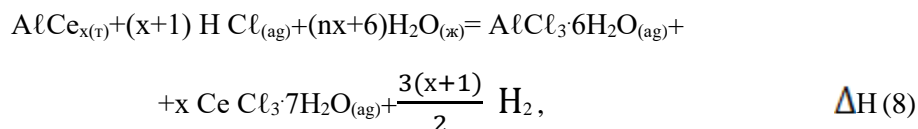


где x – индекс церия в составе ИМ.

Побочные процессы выражаются уравнениями:



Уравнение суммарного процесса имеет вид



где n=7

С использованием величин энтальпии растворения ИМ (табл.2) и справочных величин стандартной энтальпии образования опорных величин [11,12] (табл. 3) рассчитаны значения энтальпии образования изученных ИМ системы Al-Ce, которые приведены в табл. 4.

Таблица 3

Значение стандартной энтальпии образования опорных соединений

Соединения	$-\Delta_f^0_{298, \text{кДж/моль}}$
$\text{HCl}_{(\text{т})}$	92.3
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	285.8
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$	2691.8
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$	3173.4

Расчёт произведён по термохимическому циклу

$$\begin{aligned} \Delta_f\text{H}^0_{298} \cdot \text{AlCe}_x = \Delta\text{H}_5 + \Delta\text{H}_6 - \Delta\text{H}_7 + \Delta_f\text{H}^0 \cdot \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + x \Delta_f\text{H}^0_{298} \cdot \text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \\ + 3(x+1) \left(\frac{1}{2} \text{H}_2 + \Delta\text{H}_3 + \Delta\text{H}_4 \right) - 3(x+1) \Delta_f\text{H}^0_{\text{HCl}(\text{т})} + (nx+6) \Delta_f\text{H}^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}. \end{aligned}$$

Обобщая литературные и экспериментальные значения энтальпии образования ИМ системы Al-Ce, проведён системный анализ концентрационной зависимости этой характеристики в пределах системы (рис.2). Площадь концентрационной зависимости

энтальпии образования ИМ делится на две зоны с максимальным значением энтальпии образования ИМ при концентрации (X_{Al}) 66.7% масс., соответствующей составу Al_2Ce .

Анализ и обработка имеющихся сведений по энтальпии образования ИМ системы $Al-Ce$ позволили вывести уравнения, выражающие зависимости термодинамической характеристики ИМ от концентрации.

Таблица 4

Значение стандартной энтальпии образования ИМ системы $Al-Ce$

Состав ИМ	$-\Delta fH_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$		$-\Delta fH_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль-атомов}}$	
	Литература [6]	Эксперимент	Литература [6]	Эксперимент
Al_4Ce	145.72	-	29.15	-
$Al_{11}Ce_3$	186.11		39.60	
	163.22	-	34.65	-
	161.84	-	34.65	-
	189.94		40.43	
$Al_3Ce_{(\alpha)}$	163.74	-	40.92	-
$Al_3Ce_{(\beta)}$	153.82	140.72±10	38.45	35.18±31
Al_2Ce	147.93		49.31	
	133.82		44.61	
	159.63	154.35±12	53.24	51.45±1
	163.24		54.46	
	151.82		50.64	
$AlCe$	65.01		32.51	
	94.42	72.09±12	47.23	36.05±6
$AlCe_2$	63.65	64.10±15	21.29	21.37±4
	66.45		16.62	
$AlCe_{3(\alpha)}$	63.14		15.78	
	112.41	-	28.17	-
	92.05		23.04	
$AlCe_{3(\beta)}$	60.05	58.05±11	15.01	14.51±3

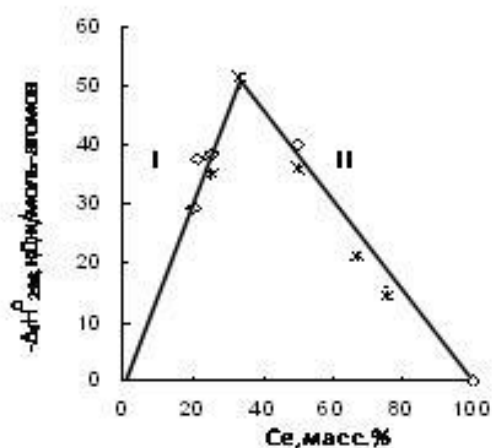


Рис.2. Концентрационная зависимость энтальпии образования интерметаллидов системы $Al-Ce$: I – зона, богатая алюминием; II – зона, богатая це-рием; x – экспериментальные; o – литературные данные.

Концентрационная зависимость энтальпии образования ИМ в зоне с высоким содержанием алюминия (зона 1) выражается следующим уравнением прямой линии

$$\Delta fH^0_{298. \text{ ИМ}} = 1.517X,$$

где X – содержание Се

В зоне 2, соответствующей малым содержаниям алюминия, данная зависимость выражается уравнением

$$\Delta fH^0_{298. \text{ ИМ}} = - 0.736X + 73.58.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. – Томск: Издательство Томского университета, 1959, т.1, 362 с.; 1961, т.2, 276 с.
2. Зеликман А.Н., Меерсон Г.Н. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1973, 608 с.
3. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. – М.: Мир, 1974, 224 с.
4. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. школа, 2004, 527 с.
5. Кубашевский О., Олкок С.Б. Металлургическая термехимия. – М.: Металлургия, 1982, 280 с.
6. Лебедев В.А., Кобер В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных металлов. – Челябинск: Металлургия, 1989, 366 с.
7. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979, 639 с.
8. Диаграмма состояния двойных металлических систем: Д44. Справочник: в 3 т.: Под общей ред. Н.П.Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996, 992 с.
9. Бадалов А.Б., Мирзоев Ш.И. и др. – ДАН РТ, 2005, т. XLVIII, №9-10, с.86-90.
10. Бадалов А.Б., Эшов Б.Б. и др. – Матер. XVII Междунар. конф. по химической термодинамике в России. – Казань, 2009, с.56-59.
11. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современ. шк., 2005, 608 с.
12. Панюшкин В.Т., Афанасьев Ю.А. и др. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. унив., 1980, 296 с.

Б.Б.ЭШОВ, М.Б.РАЗОЗИ*, А.Б.БАДАЛОВ**

ЭНТАЛЬПИЯИ ҲАЛШАВИИ ХҶЛАҲО ВА ҲОСИЛШАВИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДҲОИ СИСТЕМАҲОИ АЛЮМИНИЙ-ЛАНТАН ВА АЛЮМИНИЙ-СЕРИЙ

*Муассисаи давлатии илмӣ-таҷрибавӣ ва истеҳсолии
Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон,*

**Шӯъбаи маводшиносӣ ва инженерии донишгоҳи озоди Маҷлисӣ (Исфаҳон, Эрон),*

***Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи М.Осимӣ*

Бо усули калориметрии ҳалшавӣ, гармии ҳалшавии хӯлаҳо ва интерметаллидҳои системаҳои Al–La ва Al–Se муайян карда шудаанд. Энталпияи ҳосилшавии

интерметаллидҳои системаи $Al-Ce$ муайян карда шудаанд. Қонуниятҳои ҳалшавӣ, ҳосилшавии ҳулаҳо ва интерметаллидҳо аз таркиб муайян карда шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: калориметрияи ҳалшавӣ – гармии ҳалшавӣ – энталпияи ҳосилшавӣ – интерметаллидҳо – ҳула.

B.B.ESHOV, M.B.RAZAZI*, A.B.BADALOV**

ENTHALPII DISSOLUTIONS ALLOY AND FORMATION INTERMETALLIDS SYSTEMS ALUMINUM-LANTHANUM AND ALUMINUM-CERIUM

*State scientific-experimental and production institution,
Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan,
*Department of Material Science and Engineering
of Islamic Ozod University Majlesi branch, (Isfahan,Iran),
**M. Osimi Tajic Technical University*

The method dissolutions calorimeter are determined heats of the dissolution alloy and intermetalids of the systems $Al-La$ and $Al-Ce$. The certain formation enthalpy of intermetalids the system $Al-Ce$. The Installed regularity in change dissolutions and formation enthalpy of alloy and intermetallids from composition in studied system

Key words: dissolutions calorimeter – heat of the dissolution – formation entalpy – intermetalids – alloy.

УДК 550.0 (575.3)

А.Р.ФАЙЗИЕВ, Н.С.САФРАЛИЕВ*

**СОДЕРЖАНИЕ ЛИТОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛАХ
ШОХКАДАМБУЛАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КАРАМАЗАР)**

*Институт геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии
АН Республики Таджикистан,
Таджикский национальный университет
Поступила в редакцию 29.12.2011 г.*

Приводятся данные о распределении литофильных элементов в некоторых рудных (магнетит, гематит, пирит) и нерудных (гранат, пироксен) минералах железорудного месторождения Шохкадамбулак

Ключевые слова: содержание - Шохкадамбулакское месторождение – кларк – магнетит – гематит – пирит – элемент – минерал.

В качестве элементов-примесей в составе магнетита, гематита, пирита, граната и пироксена из железорудного месторождения Шохкадамбулак, наряду с халькофильными и сидерофильными, присутствуют и литофильные элементы (таблица). Анализы этих элементов в рудах, которые могут играть важную роль при разработке технологии получения железного сырья, проводились в Asme analytical Laboratories LTD в г. Ванкувере (Канада) на масспектрометре ICP (ICP-MS).

Натрий и калий в магнетитах не являются структурными примесями. Их наличие, скорее всего, связано с загрязнением минерала силикатами. Среднее количество натрия в магнетитах низкое – 0.007%, а колебания содержания его меняется от 0.002 до 0.015%. Наиболее высокое среднее содержание элемента (0.012) характерно для магнетитов Восточного участка, наименьшее 0.003%) – Западного. В магнетитах Центрального участка содержание натрия равно 0.008%. Содержания калия в минерале выше, чем натрия. Среднее его количество 0.04 (0.01-0.44%). По участкам калий распределен неоднородно: Западный – 0.12, Восточный – 0.04, Центральный – 0.016%.

Адрес для корреспонденции: Файзиев Абдулхак Раджабович. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 263, Институт геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии АН РТ. E-mail: faiziev38@mail.ru / chokadambulak@mail.ru

Содержание литофильных элементов в минералах месторождения Шохадамбулак

№ образца	Место взятия	Na	K	Ca	Mg	Mn	Al
Магнетит, Центральный участок							
4	Штольня 23	0.013	0.02	0.48	0.39	0.327	0.26
5	Канавы 588	0.020	0.04	0.31	1.22	0.254	1.40
9	Канавы 575	0.008	0.01	0.09	1.60	0.082	0.58
13	Канавы 27	0.002	0.01	0.22	0.21	0.388	0.19
15	Выработка 27	0.008	0.01	0.57	0.27	0.118	0.22
17	Штольня 21	0.002	0.01	0.41	0.69	0.182	0.39
22	Штольня 22	0.005	0.01	0.06	1.96	0.159	0.11
	Среднее	0.008	0.016	0.31	0.91	0.216	0.45
Магнетит, Западный участок							
57	Штольня 11	0.002	0.01	0.87	0.30	0.146	0.14
71	Канавы 383	0.006	0.44	0.07	3.79	0.157	0.62
72	Канавы 404	0.003	0.01	0.90	3.96	0.955	1.52
63м	Штольня 11	0.002	0.01	0.20	0.63	0.116	0.25
	Среднее	0.003	0.12	0.51	2.17	0.344	0.63
Магнетит, Восточный участок							
55	Штольня 7	0.008	0.01	0.32	0.09	0.047	0.11
50	« »	0.015	0.02	0.24	0.16	0.037	0.10
	Среднее	0.012	0.02	0.28	0.13	0.042	0.11
	Среднее в целом	0.007	0.04	0.36	1.17	0.228	0.45
Гематит, Восточный участок							
34	Канавы 123	0.001	0.01	0.02	0.01	0.002	0.04
32	Канавы 122	0.003	0.01	0.01	0.01	0.003	0.03
55а	« »	0.002	0.03	0.20	0.09	0.012	0.16
	Среднее	0.002	0.017	0.076	0.037	0.06	0.076
Пирит, Западный участок							
56	Штольня 11	0.001	0.01	0.03	0.01	0.007	0.01
63	Штольня 11	0.001	0.01	0.27	0.55	0.046	0.25
	Среднее	0.001	0.01	0.15	0.28	0.027	0.13
Гранат, Западный участок							
58	Штольня 11	0.001	0.01	15.83	0.19	0.281	0.51
Пироксен, Восточный участок							
51	Штольня 11	0.015	0.02	0.84	0.95	0.040	0.29

Продолжение таблицы

№ образца	Место взятия	P	Sr	Ba	Rb	Cs	Li
Магнетит, Центральный участок							
4	Штольня 23	0.002	18.2	3.6	1.6	0.51	8.6
	Канавы 588	0.013	36.4	46.7	0.8	0.25	22.8
	Канавы 575	0.004	3.7	2.5	0.3	0.19	6.0
	Канавы 27	0.002	48.8	63.1	0.2	0.05	4.6
15	Выработка 27	0.008	24.7	10.6	0.3	0.09	6.3
17	Штольня 21	0.003	17.0	2.3	0.4	0.13	11.0
22	Штольня 22	0.002	1.0	0.5	0.1	0.07	6.5
	Среднее	0.005	21.4	18.5	0.4	0.18	9.4
Магнетит, Западный участок							
57	Штольня 11	0.002	3.7	1.9	0.1	0.09	1.7
71	Канавы 383	0.004	6.8	28.7	0.3	2.99	4.6
72	Канавы 404	0.003	39.5	3.1	0.1	0.02	2.2

№ образца	Место взятия	P	Sr	Ba	Rb	Cs	Li
63м	Штольня 11	0.002	3.7	3.0	0.1	0.08	1.8
	Среднее	0.003	13.4	9.2	0.2	0.80	2.6
Магнетит, Восточный участок							
55	Штольня 7	0.007	8.0	13.1	0.5	0.13	3.5
50	« »	0.062	44.1	34.7	0.6	0.18	2.6
	Среднее	0.035	26.1	23.9	0.55	0.16	3.1
Среднее в целом		0.009	19.7	16.4	0.4	0.37	6.3
Гематит, Восточный участок							
34	Канавы 123	0.001	1.7	2.1	0.2	0.04	0.1
32	Канавы 122	0.002	1.7	4.5	0.2	0.04	0.2
55а	« »	0.006	3.7	9.1	1.1	0.10	1.2
	Среднее	0.003	2.4	5.2	0.5	0.06	0.5
Пирит, Западный участок							
56	Штольня 11	0.002	1.1	0.9	0.6	0.6	0.2
63	Штольня 11	0.002	3.9	0.5	0.2	0.04	1.4
	Среднее	0.002	2.5	0.7	0.4	0.32	0.8
Гранат, Западный участок							
58	Штольня 11	0.005	12.0	0.005	0.1	0.02	0.4
Пироксен, Восточный участок							
51	Штольня 11	0.039	9.0	1.8	0.1	0.04	3.0

Примечание: Na, K, Ca, Mg, Mn, Al, P – вес. %.

Продолжение таблицы

№ образца	Место взятия	Be	B	Zr	Y	U	Th
Магнетит, Центральный участок							
4	Штольня 23	4.4	12	0.8	21.73	0.5	0.7
5	Канавы 588	1.7	13	1.8	1.39	0.7	1.9
9	Канавы 575	2.3	31	2.6	0.89	1.2	0.8
13	Канавы 27	0.5	3	1.5	3.63	0.8	0.3
15	Выработка 27	1.6	5	2.2	1.82	1.8	1.0
17	Штольня 21	0.5	5	1.8	0.96	0.7	0.2
22	Штольня 22	0.2	82	1.3	0.09	0.1	0.1
	Среднее	1.6	21.5	1.7	4.35	0.82	0.7
Магнетит, Западный участок							
57	Штольня 11	0.1	11	0.4	0.24	0.3	0.1
71	Канавы 383	0.1	42	2.2	0.55	0.1	0.5
72	Канавы 404	0.1	20	0.7	0.32	0.1	0.1
63м	Штольня 11	0.2	2	0.6	0.20	6.0	0.6
	Среднее	0.125	19	1.0	0.33	1.6	0.3
Магнетит, Восточный участок							
55	Штольня 7	1.7	52	2.3	0.77	1.4	0.7
50	« »	1.1	27	0.9	0.28	1.5	0.2
	Среднее	1.4	40	1.6	0.53	1.4	0.4
Среднее в целом		1.1	23	1.5	2.53	1.2	0.6
Гематит, Восточный участок							
34	Канавы 123	0.1	4	0.1	0.15	6.3	0.1
32	Канавы 122	0.1	10	0.7	0.18	0.9	0.1
55а	« »	0.4	40	8.5	3.69	10.7	0.4
	Среднее	0.2	18	3.1	1.34	6.0	0.2

№ образца	Место взятия	Fe	V	Zr	Y	U	Th
Пирит, Западный участок							
56	Штольня 11	0.1	1	0.1	0.03	0.2	0.1
63	Штольня 11	0.1	1	1.3	0.23	3.4	0.4
	Среднее	0.1	1	0.7	0.13	1.8	0.25
Гранат, Западный участок							
58	Штольня 11	0.1	2	0.4	0.94	0.6	0.3
Пироксен, Восточный участок							
51	Штольня 11	0.6	2	0.8	0.57	4.4	0.5

Примечание: Sr, Ba, Rb, Cs, Li, Be, B, Zr, Y, U, Th – г/т.

Кальций считается в магнетитах структурным элементом и замещает двухвалентное железо в кристаллической решетке минерала. Его содержание колеблется от 0.06 до 0.90% (среднее по всем образцам равно 0.036%). По участкам он так же, как и калий, распределен неравномерно. Если в магнетитах Центрального и Восточного участков среднее количество кальция 0.31 и 0.28% соответственно, то в минерале из Западного участка оно равно 0.51%.

Магний также является структурной примесью магнетитов, замещающей двухвалентное железо. Содержание этого элемента в них колеблется в пределах от 0.13 до 3.96%, при средней концентрации в 1.17%. При этом наиболее высокое среднее содержание магния (2.17%) характерно для магнетитов Западного участка. Соответственно в минерале из Восточного участка средняя концентрация элемента равна 1.17, а Центрального – 0.91%.

Марганец. Повышенным содержанием в магнетитах пользуется и марганец, который также является структурной примесью. Среднее его количество по всем анализированным образцам равно 0.228 (0.037-0.955%). Подобно магнию, максимальное среднее содержание марганца имеет место в магнетитах из Западного участка - 0.344%. В магнетитах Восточного участка содержание марганца минимальное - 0.042%. Среднее содержание элемента в магнетитах Центрального участка равно 0.216%.

Алюминий. Концентрация алюминия в магнетитах сильно варьирует, от значения равного всего 0.10 до 1.52%. Среднее его содержание по всем участкам равно 0.45%. Так же, как и многие другие элементы, содержание алюминия распределено по участкам неравномерно. Если среднее количество элемента в минерале из Восточного участка 0.11%, то в магнетитах из Западного участка оно в шесть раз больше – 0.63%. Среднее содержание алюминия в магнетитах из Центрального участка равно 0.45%. Считается, что небольшое количество алюминия может замещать трёхвалентное железо в структуре магнетита [1].

Фосфор. Обычно в магнетитах фосфор обнаруживается в виде следов. В минерале же из Шохкадамбулакского месторождения определено содержание этого элемента в количестве от 0.002 до 0.62%, при средней его концентрации 0.09%. По участкам наблюдается такое распределение фосфора: Восточный – 0.035, Центральный – 0.005, Западный

– 0.003%. Присутствие фосфора в магнетитах можно объяснить микровключениями в них акцессорного апатита.

Стронций и барий относятся также к неструктурным элементам магнетитов. Из-за значительных различий в ионных радиусах этих элементов с двухвалентным железом изоморфизм между ними не происходит. Поэтому присутствие и стронция и бария можно объяснить механическими примесями минералов, содержащих эти элементы, например барита. Отметим, что в рудных телах месторождения присутствует барит. Среднее содержание стронция и бария в магнетитах месторождения равно 19.7 (1.0-48.8 г/т) и 16.4 (0.5-63.1 г/т). Значительное содержание стронция (700 г/т) зафиксировано в магнетите из Кукисвумчора в Хибинах [2]. На месторождении Шохкадамбулак более обогащены стронцием и барием образцы магнетитов из Восточного (26.1 и 23.92 г/т) и Центрального (21.4 и 18.5 г/т) участков. В магнетитах из Западного участка количество этих элементов ниже (стронция 13.4, а бария 9.2 г/т). Существует прямая, за редкими исключениями, корреляция между содержаниями этих элементов в магнетитах. Высоким содержаниям стронция в образцах соответствуют повышенные количества бария и наоборот.

Рубидий обнаружен в составе магнетитов Шохкадамбулакского месторождения в среднем в количестве 0.4 г/т, при вариации концентраций в отдельных образцах в пределах 0.1-1.6 г/т. При этом наиболее высокие концентрации элемента характеризуют образцы из Восточного участка (среднее 0.55 г/т), наименьшее (0.2 г/т) – Западного. Магнетиты из Центрального участка занимают промежуточное положение – 0.4 г/т.

Цезий. Среднее содержание цезия в магнетитах равно 0.37 (0.02-2.99 г/т), что на порядок ниже кларка этого элемента в земной коре по А.П.Виноградову [3]. Максимальное среднее содержание цезия (0.80 г/т) определено в минерале из Западного участка. Концентрация элемента в магнетите из двух других участков близка между собой: Центрального – 0.18, а Восточного – 0.16 г/т.

Литий. Содержание лития в магнетитах месторождения также ниже кларкового и колеблется от 1.7 до 22.8 (среднее 6.3 г/т). В порядке увеличения содержаний элемента магнетиты из различных участков располагаются таким образом: 2.6 (Западный), 3.1 (Восточный), 9.4 г/т (Центральный).

Бериллий не является характерной примесью магнетитов. Тем не менее его содержание (среднее 1.1 г/т) достаточно ощутимое, особенно в магнетитах Центрального (1.6 г/т) и Восточного (1.1 г/т) участков. Концентрация элемента в минерале Западного участка на порядок ниже – 0.1 г/т. Присутствие примеси бериллия в магнетите так же, как и лития, рубидия и цезия, можно объяснить микровключениями силикатных минералов вмещающих гранитоидов.

Бор. Содержание бора в магнетитах Шохкадамбулакского месторождения выше-кларковое. Среднее содержание элемента 23 г/т, против кларка бора, равного 12 г/т [3]. Наиболее высокое количество этого элемента характерно для магнетитов Восточного участка – 40 г/т. В магнетитах двух других участков бор распределен более или менее

равномерно. Если среднее содержание бора в минерале Центрального участка 22, то Западного – 19 г/т. Содержание бора в магнетитах месторождения, возможно, связано с пылевидными включениями боровых минералов.

Цирконий. Концентрация циркония в магнетитах колеблется от 0.4 до 2.6 г/т (среднее 1.5 г/т). В минерале из Западного участка среднее количество элемента равно 1.0 г/т, а из двух других – почти одинаковое: Центральный – 1.7, Восточный – 1.6 г/т. В литературе описан магнетит из диорита Элваш (Португалия) с концентрацией циркония 80 г/т [4].

Иттрий. Кларк иттрия в земной коре 29 г/т [3]. Среднее содержание этого элемента в магнетитах месторождения равно 2.53 г/т, при вариации содержаний от 0.09 до 21.73 г/т. Здесь наиболее высокими средними концентрациями элемента характеризуются магнетиты из Центрального участка – 4.36 г/т. Менее значительно (2.53 г/т) количество иттрия в минерале из Восточного участка. А в магнетитах Западного участка оно минимальное – всего 0.33 г/т.

Уран и торий в магнетитах месторождения Шохкадамбулак содержится в незначительных количествах. Среднее содержание урана равно 1.2 г/т, а тория – 0.6 г/т. Между этими элементами нет корреляционной связи. Например, в магнетитах Западного участка наблюдается максимальное среднее содержание урана (1.6 г/т), в то время как тория здесь всего 0.3 г/т. В магнетитах из Центрального участка среднее содержание урана и тория соответственно равно 0.8 и 0.7 г/т, а Восточного участка – 1.2 и 0.6 г/т.

Концентрация элементов-примесей в гематитах, по сравнению с магнетитом, за редкими исключениями, низкая (см. таблицу). К исключениям относится более высокое среднее содержание в гематите циркония (3.1 г/т) и урана (6.0 г/т). Несколько выше и концентрация рубидия – 0.5 г/т.

В пирите количество всех рассмотренных литофильных элементов еще ниже. В гранате концентрация кальция 15.83%, марганца 0.281%, а алюминия 0.51%. Из характерных элементов следует отметить низкие содержания натрия (0.015%), кальция (0.84%), магния (0.95%) и алюминия (0.29%).

Из вышеизложенного материала можно заключить, что содержание литофильных элементов в составе основных полезных компонентов месторождения Шохкадамбулак (магнетите, гематите) не высокое. Поэтому их присутствие не оказывает отрицательного влияния на качество железной руды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 5. – М.: Мир, 1966, 408 с.
2. Шилин Л.Л., Муравецкая Г.Н., Сидоричева А.М. – Тр. ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 99, с. 165-169.
3. Виноградов А.П. – Геохимия, 1962, №7, с. 555-565.
4. Соболев С.Ф. – Матер. 4-й конференции молодых научных сотрудников ИМГРЭ, 1962, с. 27-28.

А.Р.ФАЙЗИЕВ, Н.С.САФАРАЛИЕВ*

**МИҚДОРИ ЭЛЕМЕНТҲОИ ЛИТОФИЛӢ ДАР МИНЕРАЛҲОИ КОНИ
ШОҲҚАДАМБУЛАК (ҚАРОМАЗОР)**

*Институти геология, сохтмони ба заминчунбӣ тобовар ва сейсмологияи
АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон,
Донишгоҳи Миллии Тоҷикистон

Маълумот дар бораи тақсимои элементҳои литофилӣ дар байни баъзе минералҳои маъданӣ (магнетит, гематит, пирит) ва ғайримаъданиӣ (гранат, пироксен) кони оҳани Шоҳқадамбулак оварда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: миқдор – кони Шоҳқадамбулак – кларк – магнетит – гематит – пирит – элемент – минерал.

A.R.FAYZIEV, N.S.SAFARALIEV*

**THE MAINTENANCE LITHOPHIL ELEMENTS IN MINERALS
OF SHOKADAMBULAKS DEPOSIT (QARAMAZAR)**

*Institute of Geology, Earthquake Engineering and Seismology,
Academy of Science of the Republic of Tajikistan,
Tajik national University*

It was given the information about lithophile elements in some ores (magnetite, hematite, pyrite) and unores (garnet and pyroxene) minerals of Shokadambulaks iron deposit.

Key words: maintenance – Shokadambulaks deposit – clark – magnetite – hematite – pyrite – element – mineral.

Д.Н.ПАЧАДЖАНОВ, С.Т.БЛАГОВЕЩЕНСКАЯ

МАЛОЙ АКАДЕМИИ НАУК ИСПОЛНИЛОСЬ 40 ЛЕТ

Отдел работы со школьниками Президиума АН Республики Таджикистан

Поступила в редакцию 15.12.2011 г.

В 2011 г. исполнилось 40 лет со дня организации Малой академии наук, предназначенной для привлечения одаренных детей в науку и технику. В секциях по различным специальностям (математика, физика, химия, биология и др.) приняли участие около 12000 школьников из различных регионов республики, более 700 из которых получили рекомендации для поступления в вузы. Многие стали специалистами с учёной степенью и плодотворно работают в академических институтах, вузах и различных организациях на руководящих постах.

Ключевые слова: работа со школьниками – Малая академия наук – Таджикистан.

Малая академия наук (МАН) была организована и открыта президентом АН Таджикской ССР академиком М.С.Асимовым в 1971 г. на базе Дома пионеров и школьников г. Душанбе. Первое совместное Постановление и Положение о МАН было подписано АН ТаджССР, Министерством образования ТаджССР, Советом профсоюзов ТаджССР и ЦК Комсомола ТаджССР в 1985г. Первым президентом МАН был академик Ю.С.Насыров до 1979 г., с 1979 г. по 1981г. – академик Х.Х.Каримов и с 1983г. по настоящее время – академик Д.Н.Пачаджанов. Ученый секретарь МАН с 1971 г. – П.М.Балагула, а с 1983 г. – С.Т.Благовещенская [1,2].

Цели и задачи МАН:

1. Выявление и поддержка одаренных детей, ориентировать их на работу в области науки и техники, сформировать у них научные взгляды, развить интерес к углубленному изучению различных областей наук, побудить к самостоятельному творчеству.
2. Содействие учебным заведениям в деле воспитания учащихся, в выработке творческого отношения к труду, активной жизненной позиции.

Адрес для корреспонденции: Пачаджанов Далер Набиджанович. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 33, Отдел работы со школьниками Президиума АН РТ. E-mail: daler37@mail.ru

3. Развитие научно-технического творчества, поисково-исследовательских и экспериментальных навыков. Расширение сети филиалов, секций, творческих объединений старшекласников

4. Укрепление связи МАН с предприятиями, научными учреждениями, высшими учебными заведениями, привлечение к руководству кружками и секциями ученых, специалистов, рационализаторов и изобретателей.

5. Совершенствование форм и методов пропаганды достижений науки, техники и производства, системы контроля и руководства научными обществами учащихся, широкое использование современных информационных технологий. Большой интерес к Малой академии проявила Академия наук республики. Для работы со старшекласниками Президиум Академии наук направил руководителями секций докторов, кандидатов наук и научных сотрудников исследовательских институтов.

В начале своей деятельности Малая академия насчитывала 5 Отделений: физико-математическое, биологическое, геолого-химическое, общественных наук, пресс-центр, всего работало 7 секций со 150 членами.

Секции работали на базе лабораторий научно-исследовательских институтов АН и кафедр высших учебных заведений. На занятиях школьники получили возможность знакомиться с достижениями науки своего профиля и с работой научных подразделений, обсуждать результаты самостоятельных исследований. Уже в первые годы некоторые члены Малой академии наук получили возможность проявить себя, защитить честь республики далеко за её пределами, выступая на всесоюзных, республиканских слётах, конференциях, олимпиадах, получая различные награды. К 1991 г. МАН Таджикистана была в пятерке сильнейших из 37 МАН СССР.

В 1991 г. Малая академия наук отметила свое двадцатилетие. За это время её школу прошло около 8 тысяч старшекласников. XX сессия Малой академии проводилась совместно с активом научных объединений учащихся, в которой приняли участие юные последователи учёных из городов Ашхабада, Кишинёва, Минска, Нижнего Тагила. Это помогло дальнейшему сотрудничеству юных исследователей в поиске, творчестве и научных открытиях.

Следует назвать некоторых руководителей секций Малой академии наук, которые внесли в эти годы существенный вклад в популяризацию и развитие научных работ по своей специальности среди школьников, что привело к пополнению научных кадров в нашей республике. Это такие секции, как: секция астрофизики под руководством заведующего лабораторией Института астрофизики, кандидата физико-математических наук Владимира Сергеевича Гетмана; созданная одной из первых секция геологии под руководством Валерия Петровича Новикова и его ученика и последователя Юрия Васильевича Скочилова. Члены этой секции выезжали в экспедиции по республике и за её пределы. Они были организаторами и активными участниками республиканских слётов юных геологов, проводимых совместно с Управлением геологии республики. Слёты показали зре-

лость их участников – членов секции и неоднократно приносили им призовые места. В 1987 г. геологическая секция становится филиалом школьного факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, а её выпускники поступают на геологический факультет МГУ по направлению Министерства образования республики по отдельному конкурсу как стипендианты. Секция археологии под руководством Виктора Владимировича Радилиловского, проводила исследования, включая и успешные раскопки в некоторых районах республики. Так, по заданию Института истории члены этой секции проводили раскопки и исследования средневекового городища Калаи Шодмон, где обнаружили уникальные образцы остатков монументальной живописи, раскрывающие новые страницы истории прошлого таджикского народа. Секция юных экологов под руководством научного сотрудника Отдела охраны и рационального использования природы Академии наук республики Светланы Тихоновны Благовещенской поставила перед собой задачи: охрана недр, фауны, флоры, почвы, окружающей среды, изучение и улучшение заповедного дела республики. Главная задача секции – экологическое воспитание подрастающего поколения, привитие детям навыков научно-исследовательской работы. Они станут людьми самых разных профессий, но они будут экологически грамотными, борющимися против нанесения вреда окружающей среде. Члены секции посетили 14 заповедников СССР. В настоящее время секцией геоэкологии руководит д.г.-м.н. Мельникова Галина Константиновна. Секция экономики Малой академии наук была создана в 1984 г. по инициативе Института мировой экономики и международных отношений АН республики в связи с проблемой слабого притока в ряды научных работников молодых ученых. Долгое время секцию возглавляли заведующий сектором, кандидат экономических наук Камол Рахматович Обидов и Мавзуна Тимуровна Каримова. Главное к чему они стремились – дать школьникам знания об основах рыночной экономики. Школьники знакомились с основами экономических знаний, требованиями рыночной экономики, изучали пути и направления её развития в Таджикистане в период перехода к регулируемой рыночной экономике. В настоящее время секцией руководит Бободжанова Фарангиз Собировна - сотрудница Института экономики АН РТ.

Руководители всех секций большое внимание уделяют обучению школьников работе с научной, научно-популярной и периодической литературой.

Впервые в 1988 г. был организован летний лагерь Малой академии наук – «Дониш». Было организовано 5 отрядов по направлениям: физико-математические, общественные, геолого-химические, медико-биологические и экономические науки. Начальником лагеря в разные годы были В.С.Муллоджанов, С.Т.Благовещенская. Организация лагеря проводилась ежегодно. Для этой цели арендовались такие школьные лагеря, как «Наргис», «Равшан», «Водник», «Ивушка» и др. Приглашались старшеклассники из Малых академий наук гг. Караганды, Ташкента, Алматы, Новосибирска, Челябинска и даже из Польши, с которыми Малая академия наук нашей республики поддерживала постоянную связь[3]. В начале девяностых годов МАН начала налаживать международные связи.

Созданный в январе 1990 г. Международный Фонд «Кухистон» начал свою деятельность с поддержки Малой академии наук РТ (Президент МАН и исполнительный директор Фонда Д.Н.Пачаджанов, ученый секретарь МАН, менеджер программ Фонда Благовещенская С.Т.). Благодаря этой поддержке МАН стала признанным центром по профориентации школьников и привлечению одаренных детей в науку в тяжелый для республики период. В 1991-1992 гг. были организованы экологические лагеря «Ширкент», в работе которых приняли участие специалисты и школьники из Таджикистана и России, а также учёные и студенты из Колорадского, Калифорнийского, Чикагского и других университетов США и Канады (за два сезона около 300 участников) [4]. Часть материалов о результатах проведенных исследований с участием школьников публиковалась в научных журналах. Изучались следы динозавров, данные переданы в Институт геологии АН РТ, исследовались некоторые археологические объекты. Обоснованы и получены средства и построена малая ГЭС на территории Ширкентского лагеря в селении Пашмикухна. Проведение этих лагерей способствовало созданию ныне действующего Ширкентского историко-природного парка. При помощи Фонда «Кухистон» была организована экспедиция МАН на Па-мир, в которой приняли участие также 8 профессоров из США. Ими был подготовлен проект туристической работы на Памире, предусматривающий создание около 8 тысяч рабочих мест в этой сфере. Эти предложения были переданы в АН республики. Вскоре наш коллега, директор Международного Фонда «Кухистон» Норрис Тейлор (житель Болдыри, штат Колорадо, США) привёз и передал президенту нашей республики Р.Н.Набиеву приглашение от Ассоциации 18 западных штатов Америки навестить США и рассказать об экологических и других проблемах, в решении которых необходима помощь. В девяностых годах, когда бюджетного финансирования практически не было, Малая академия наук не прекращала своей деятельности, включая и проведение летнего многопрофильного лагеря «Дониш», благодаря благотворительной помощи Фонда «Кухистон и Всемирного Фонда охраны дикой природы (WWF).

После пятилетнего перерыва (2000-2005гг.) по указанию Президента АН РТ академика М.И.Илолова Малая академия наук возобновила свою работу и продолжает функционировать при Академии наук Республики Таджикистан. Подписано новое совместное постановление и положение о МАН Академией наук РТ, Министерством образования РТ, Федерацией профсоюзов РТ и Комитетом по делам молодёжи и спорта РТ. Финансирование осуществляется АН РТ при поддержке вышеуказанных организаций:

а) Академия наук РТ предоставляет и оплачивает работу своих преподавателей, для лагеря предоставляет зону отдыха АН РТ, а также при необходимости зал в Президиуме АН для проведения мероприятий МАН;

б) Министерство образования РТ оплачивает проезд учащихся из регионов на все мероприятия МАН, размещает при необходимости и предоставляет помещения и конференц-зал Института усовершенствования учителей для проведения большой сессии МАН;

в) Федерация профсоюзов РТ обеспечивает участников питанием в летнем лагере МАН «Дониш»;

г) Комитет по делам молодежи, спорта и туризма обеспечивает все мероприятия МАН призами и канцтоварами.

Основная цель – профориентация и привлечение одарённых детей в науку, для чего каждый её член должен вести научную работу по выбранной специальности в соответствующей секции.

Секции (астрофизики, физики, математики, химии, геологии, экологии, медицины, биологии, археологии и др.) функционировали на базе учреждений АН РТ и вузов РТ.

Работа ведется по следующему регламенту:

- В конце сентября – традиционный день открытых дверей для записи в секции МАН в конференц-зале Президиума АН РТ.

- Возобновление работы секций МАН на базе институтов АН РТ и вузов РТ: физики, математики, экономики, химии, биологии, астрофизики, юные медики, правоведение, журналистики, геоэкологии.

Занятия проходят еженедельно (1 раз) до конца апреля.

В начале января - малая зимняя сессия, на которой учащиеся пленарно делают доклады от каждой секции.

В середине мая большая сессия МАН на базе Института усовершенствования учителей Министерства образования РТ.

Работа идёт по секциям, мановцы докладывают свои научные рефераты в присутствии жюри, которое оценивает выступление грамотами, дипломами, награждает докладчиков званиями члена-корреспондента и действительного члена МАН.

- В августе месяце проводится традиционный летний лагерь МАН «Дониш» (15 дней) в Доме отдыха АН РТ.

В лагере «Дониш» в первой половине дня проводятся занятия со школьниками в секциях разных специальностей. Во второй половине дня – развлечения (викторины, подготовка стенных газет, шутки, розыгрыши, спортивные игры, плавание и т.д.).

В период 2006–2009 гг. из заметных мероприятий, кроме регламентных, была проведена научно-практическая конференция по проблемам воды при спонсировании МФСА и WWF на базе таджикско-российской гимназии «Хотам и ПВ»; проведен ряд экскурсий некоторых секций по своим направлениям (секция экологии в заповедник «Тигровая балка», секция геоэкологии в ущелье реки Варзоб).

Учащиеся секций биологии и экологии в 2009 г. в сопровождении ученого секретаря МАН были участниками Третьего международного форума по воде, проходившего в Турции (Стамбул), где выступали с докладами по водным проблемам РТ, где их приветствовал президент Республики Таджикистан Эмомали Рахмон. Финансирование поездки было со стороны ОБСЕ.

К сожалению, пока ещё нет той широты и возможностей для проведения мероприятий, как это было в советское время, в частности нет возможности отправлять детей на международные детские, молодежные семинары и конференции, оснащать секции всем необходимым в научном плане для проведения занятий, экскурсий, встреч с учёными РТ и т.д.

Учащиеся, избранные членами-корреспондентами и академиками МАН, получали рекомендации, позволяющие им поступать без вступительных экзаменов в вузы РТ. За прошедшее время в работе секций Малой академии наук приняли участие около 12000 школьников, более 700 из которых получили такие рекомендации.

Благодаря работе ученых с членами Малой академии школьники знакомятся с современной проблематикой и методами научно-исследовательской работы. У них формируется умение работы с научной аппаратурой и литературой. Руководители секций ориентируют старшеклассников на работу в области науки, а также воспитывают в них нравственные качества и духовную культуру. О большом влиянии на развитие творческих способностей, научного мышления, самостоятельности в овладении знаниями говорит дальнейший выбор профессии бывшими членами Малой академии.

Многие из членов МАН РТ стали научными работниками и преподавателями с учёной степенью кандидата и доктора наук и работают в области науки и образования в РТ и других странах СНГ. В частности, директором Физико-технического института им. С.У.Умарова АН РТ работает бывший мановец член-корреспондент АН РТ Х.Х.Муминов, заместителем министра водного хозяйства РТ работает С.Р.Каримов, зав. Отделом экологии и чрезвычайных ситуаций аппарата Президента РТ – Х.Ибодзода.

В 2009 г. Малая академия наук получает государственный статус, а именно становится Отделом по работе со школьниками при Президиуме АН РТ.

Проведена работа по открытию филиалов МАН в регионах республики: в Согдийской области, в ГБАО, в Хатлонской области, а также привлекаются школьники из Районов Республиканского Подчинения.

Как уже упоминалось, первым президентом Малой академии наук был Юсуф Саидович Насыров – академик, доктор биологических наук, директор Института биофизики и физиологии растений АН республики, с 1981 – 1983 гг. академик Х.Х.Каримов, а с 1983 по настоящее время Д.Н.Пачаджанов – академик, доктор геолого-минералогических наук. Президенты бережно относились к попыткам членов Малой академии войти в науку, поддерживали их труд, посещали секционные занятия, активно участвовали при защите работ, интересовались глубиной их знаний, напутствовали их при окончании. Министерство просвещения СССР наградило Ю.С.Насырова Почётной грамотой, Д.Н. Пачаджанов получил значки «Отличник просвещения СССР» и «Отличник просвещения РТ».

Большой вклад в деятельность Малой академии наук внесли ученые секретари П.М.Балагула и С.Т.Благовещенская, а также многие руководители секций. Растет моло-

дая смена, работают помощниками ученого секретаря Анвар Буриев и Абдуджалол Сафаров.

Трудно перечислить всех тех, кто вложил свой труд в работу филиалов и секций, так как это длинный список лиц, награжденных грамотами АН и другими наградами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Караев Г.С., Орлова Л.А. 50 лет Центру добра и радости (страницы истории). – Душанбе: ООО «Статус», 2001, 70 с.
2. Баратов Р., Скочилов Ю. и др. Академику Д.Н.Пачаджанову – Президенту Малой академии наук – 60 лет. - « Табиат», 1997, вып. 18, с. 9.
3. Гусейнова И. Рамитская «академия». - « Коммунист Таджикистана», 1988, 14 августа.
4. Табаров А. Там, где лагерь стоял – будет парк? - «Комсомолец Таджикистана», 1991, 9 авг., с.4

Д.Н.ПОЧОЧОНОВ, С.Т.БЛАГОВЕШЕНСКАЯ АКАДЕМИИ ХУРДИ ИЛМҲО – 40 СОЛА ШУД

Шӯъбаи кор ба мактаббачагони Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Соли 2011 Академияи хурди илмӣ, ки вазифаи асосиаш ҷалби мактаббачагони лаёқадманд дар соҳаи илму техника мебошад, 40 сола шуд. Дар шӯъбаҳои гуногуни он (математика, физика, химия, биология ва ғайра.), қариб 12000 мактаббачагон аз минтақаҳои гуногуни кишвар иштирок варзида, зиёда аз 700 нафар барои дохилшавӣ ба мактабҳои олии кишвар тавсия шуд. Аз байни онҳо қисман кормандони илмӣ ва мутахассисони барҷаста шуда, дар соҳаҳои гуногуни давлатӣ фаъолият мекунанд.

Калимаҳои калидӣ: мактаббачагон – Академияи хурди илмӣ – Тоҷикистон.

D.N.PACHADZHANOV, S.T.BLAGOVESHENSKAYA

THE JUNIOR ACADEMY OF SCIENCES CELEBRATES 40 YEARS

Department of work with schoolchildren of Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan

In 2011, the Celebrated 40 years of the Junior Academy of Sciences designed to attract gifted children in science and technology. In the sections on various subjects (mathematics, physics, chemistry, biology, etc.) about 12000 school children participated from various regions of the Republic, more than 700 of whom were recommendations for enrolling into universities. Many become professionals with scientific degree and fruitfully work in academic institutions, universities and various organizations in leadership positions.

Key words: school children – the Junior Academy of Sciences – Tajikistan.

ЮБИЛЕЙ УЧЁНОГО

АКАДЕМИКУ Д.Х.ХАЛИКОВУ – 70 ЛЕТ



Академик Академии наук Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор Джурабай Халикович Халиков – крупный химик-полимерщик, ведущий представитель школы высокомолекулярных соединений, известный у нас и за рубежом своими основополагающими работами в области химии полимеров. Он автор более 300 научных статей, 25 авторских свидетельств и патентов. Д.Халиков внес весомый вклад в практическое использование достижений химии в народном хозяйстве республики. Исследования, выполненные им, сыграли существенную роль в становлении химии полимеров в

Таджикистане и развитии научного обоснования некоторых технологических процессов получения лекарственных веществ.

Д.Халиков родился в 1942 г., таджик. В 1965 г. окончил химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. По распределению поступил на работу в Институт химии АН Таджикской ССР, затем был направлен для прохождения двухгодичной стажировки в МГУ на кафедру высокомолекулярных соединений химического факультета. В 1967 г. там же поступил в аспирантуру и в 1971 г. защитил кандидатскую диссертацию. Затем Д.Халиков продолжил свою научную деятельность в Институте химии Академии наук Таджикистана старшим лаборантом и последовательно младшим научным сотрудником, старшим научным сотрудником. В 1985 г. организовал и возглавил лабораторию, в последующем преобразованную в отдел химии медико-биологических полимеров. С 2003 г. он директор Института химии и одновременно является зав.лабораторией химии высокомолекулярных соединений. В 1990 г. успешно защитил докторскую диссертацию в Институте нефтехимического синтеза АН СССР. В 1994 г. ему присвоено ученое звание профессора, в 1993 г. был избран членом-корреспондентом, а в 2001 г. – действительным членом Академии наук Республики Таджикистан. Д.Халиков является лауреатом Государственной премии Республики Таджикистан имени Абуали ибн Сино в области науки и техники 1996 г. и награжден медалью «20 лет независимости Таджикистана».

В первых научных исследованиях, выполненных под руководством академика В.А.Каргина, Д.Х.Халиков указал на существенную роль структурных представлений при разработке современной теории высокоэластической деформации полимеров. При этом четко была показана ведущая роль энергетической составляющей свободной энергии при деформации каучукоподобных полимеров. Эти результаты совместно с данными, полученными при изучении свойств разбавленных растворов полимеров, привели к пониманию многих расхождений между статистической теорией высокоэластичной деформации и экспериментальными результатами. Некоторые из этих работ вошли в посмертное издание избранных трудов академика В.А.Каргина.

В Институте химии АН РТ Д.Халиков впервые начал систематическое изучение нового класса линейных, привитых и сетчатых полимеров на основе производных этинилпиперида в реакциях гомо- и сополимеризации, им рассчитаны кинетические константы процесса радикальной полимеризации, параметры молекулярно-массового распределения и гибкости полимерных цепей, что позволило осуществить целенаправленный синтез полимеров этинилпиперида с регулируемыми физико-химическими свойствами. Д.Халиковым впервые исследована тройная радикальная сополимеризация производных этинилпиперида с гидрофильными мономерами и полифункциональными сшивателями с образованием сетчатых высоконабухаемых полимеров. Совокупность структурно-морфологических и молекулярных параметров этих полимеров позволила охарактеризовать их как полимерные сорбенты.

Эти результаты стимулировали постановку новых исследований по определению условий, при которых синтезированные гидрогели проявляют свойства избирательных сорбентов к отдельным компонентам плазмы крови. В модельных условиях было подробно изучено взаимодействие синтезированных полимеров с билирубином и сывороточным альбумином и показано, что емкость сорбентов по данным соединениям превосходит таковую известных специфических сорбентов. Разработан радиационно-химический метод модификации целлюлозы, позволяющий с высокой эффективностью осуществлять процесс прививки этинилпиперида непрерывным способом.

Д.Халиковым подробно изучен процесс комплексообразования линейных, привитых и сетчатых полимеров с различными биологически активными веществами. Основываясь на закономерности гетерогенной химической реакции ионного обмена, изучен процесс связывания полимерами этинилпиперида различных низко-, средне- и высокомолекулярных субстратов из модельных растворов и из биологических жидкостей. На основании экспериментальных данных распределения ионов в фазе набухшего сетчатого полимера и внешнего раствора, а также количества и активности воды в гидрогеле в зависимости от ионного состава цепочки полимера, рассчитаны дифференциальные и интегральные изменения свободной энергии процесса. На примере сорбции ионов трийодида, билирубина и сывороточного альбумина показано, что для термодинамически выгодного протекания процесса существенный вклад вносят слагаемые свободной энергии, обу-

словленные гипотетическим ионным обменом, изменением концентрации резинатов и кооперативностью взаимодействия. Выявлена роль гидрофобного взаимодействия в осуществлении указанного процесса.

Д.Халиковым на основе полимеров этинилпиперида вперые получены водорастворимые производные, обладающие антигепариновой, гемостатической и антимикробной активностью. Обнаружен эффект значительного усиления антимикробной активности йода (в 50 раз) в присутствии водорастворимых производных полимера этинилпиперида, обусловленный мембраноактивными свойствами. На основании синтезированных полимеров получены высокоэффективные гемосорбенты-гидрогели для удаления билирубина, токсических олигопептидов и микробных липополисахаридов из биологических жидкостей. Выполненная работа является фундаментальным исследованием, в результате которой сформулирован и обоснован комплекс научных положений, представляющих интерес в химии медико-биологических полимеров.

Ряд научных разработок реализован при выпуске опытной партии перевязочных материалов и гемосорбентов, что представляет интерес в практической медицине. В частности, гемосорбент «ИХАНТ» используется для очистки крови вне организма, а энтеросорбент «ИХАНТ-4М» – для выведения эндогенных токсинов из организма через желудочно-кишечный тракт. Наиболее эффективен он при лечении синдрома длительного сдавливания, возникающего после тяжелой травмы и заболеваний, осложненных развитием печеночной недостаточности, бактериального эндотоксикоза при острых лучевых и комбинированных радиационно-термических поражениях, а также при крупнопольной или субтотальной лучевой терапии больных онкологическими заболеваниями и при лечении наркомании. Испытания гемосорбента «ИХАНТ» проведены в клиниках городов Москвы, Санкт-Петербурга, Душанбе и Ходжента.

Кровоостанавливающие и антимикробные перевязочные материалы на основе целлюлозы с привитым полимером этинилпиперида использованы для быстрой остановки кровотечения, а также для соблюдения условий асептики, в помещениях с ограниченными санитарно-бытовыми условиями и для спецконтингента. Опытные партии кровоостанавливающих и антимикробных материалов выпущены на Глуховском хлопчатобумажном комбинате (Россия) и успешно прошли испытания (токсикологические) во ВНИИМТ МЗ СССР, а также испытаны в ряде клиник.

Получен и исследован состав для лечения желудочно-кишечных заболеваний и бронхопневмонии животных – раствор или аэрозоль, содержащий йодкомплексы полимеров этинилпиперида. Лечебно-профилактическая активность данного состава изучена на животных в ряде сельских хозяйств Республики Таджикистан, а также на Московском конном заводе и в Одинцовском районе Московской области. Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности данного препарата. Полностью завершена подготовка технической документации. На заседании Государственной межведомственной комиссии по испытанию и регистрации ветеринарных фармакологических препаратов

созданный препарат был рекомендован для широкого испытания в целях профилактики и лечения желудочно-кишечных и респираторных заболеваний животных.

Под руководством Д.Халикова впервые в Республике Таджикистан начаты и успешно продолжают исследования по изучению структуры и свойств пектиновых веществ, разработке современной технологии их получения из различных видов растительного сырья и вторичных ресурсов. Изучение термодинамики и кинетики кислотного гидролиза протопектина растительного сырья позволило Д.Халикову объединить многочисленные литературные данные и собственные исследования с единой позиции, базируясь на закономерности последовательной химической реакции. Это дало возможность объяснить сосуществование и динамический характер продуктов распада протопектина сетчатой, привитой и линейной структуры, образующихся в ходе реакции гидролиза. Полученные результаты позволили оптимизировать выход пектиновых веществ не только по структуре полимерных цепей и составу повторяющихся единиц, но и регулировать молекулярные массы, микроэлементный состав, степень метоксилирования звеньев галактуроновой кислоты и четко выявить воздействие таких параметров, как рН, ионная сила раствора, температура и продолжительность реакции. Установлена исключительная роль ионов кальция в стабилизации нативной структуры сетчатых пектинов и их устойчивости к воздействию гидролизующих агентов, о чём свидетельствует высокое значение молекулярной массы пектинов, полученных из сетчатого полимера после освобождения от ионов кальция.

В ходе этих исследований впервые получен индивидуальный гомогалактуронан яблочного пектина и установлена его структура. Разработан способ выделения высокоочищенных пектинов из яблочной выжимки и корзинки подсолнечника. Впервые использована мембранная технология, в том числе с применением полых волокон, для концентрирования и очистки пектиновых гидролизатов путем диа- и ультрафильтрации. Полученные результаты легли в основу новой технологии выделения пектина, которая реализована в опытно-экспериментальном цехе ПАО «Шахринав». Показана возможность использования низкометилизованного пектина в медицине для терапии больных с желчекаменной болезнью. Разработан комплекс нормативно-технической документации и получено разрешение Министерства здравоохранения РТ на его широкое применение. Изучена применимость пектина для профилактики и лечения острой кишечной инфекции.

В последние годы под руководством Д.Халикова начаты и успешно продолжают исследования, направленные на решение задач, стоящих перед промышленностью Республики Таджикистан. В частности, для вин, вырабатываемых в Таджикистане, проведено систематическое исследование по установлению природы коллоидных и кристаллических помутнений, позволяющее разработать эффективные способы по стабилизации прозрачного напитка с применением местных бентонитов и полимерных материалов, предложена технологическая схема их производства, а сам способ внедрен в АОТ «Душанбе».

Изучено формирование вулканизационной сетки и прорезиненной ткани на её основе, с использованием натурального и синтетического каучуков, позволяющих получать изделия, обладающие высокой эластичностью и комплексом физико-механических свойств, а сам способ внедрён в производство мембран для газовых счётчиков на базе ПО «Таджиктекстильмаш».

В системе Министерства обороны Республики Таджикистан под руководством Д.Халикова разработана технология нейтрализации ряда компонентов. Д.Халиков работает в тесном контакте с ГП «Востокредмет» (г.Чкаловск) и ГУП «Завод Заря Востока» (г.Табошар).

Достаточно весомый вклад вносит профессор Д.Халиков в подготовку научных и педагогических кадров. Под его научным руководством стали кандидатами химических и технических наук 17 сотрудников. Он подготовил двух докторов наук. Д.Халиков ведёт большую научно-организационную и педагогическую работу – в течение 30 лет он по совместительству читает лекции и ведёт практические занятия для студентов в Таджикском национальном университете (ТНУ), Технологическом университете Таджикистана, в том числе последние 17 лет в Таджикском педагогическом университете им. С.Айни. Он неоднократно был председателем экзаменационной комиссии в ТГНУ и Худжандском государственном университете им. Б.Гафурова. С 1992 по 2000 гг. являлся председателем диссертационного совета по защите докторских диссертаций при Институте химии, членом диссертационного совета по защите докторских диссертаций, а в настоящее время является заместителем председателя диссертационного совета по защите кандидатских диссертаций, членом редколлегии журнала «Доклады АН РТ», журнала «Известия АН РТ. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук».

Д.Халиков впервые в Таджикистане выполнил цикл исследований в области полимеров, где гармонично согласуются элементы поиска: интересный оригинальный синтез, глубокое изучение физико-химических и сорбционных свойств полученных полимерных материалов, интереснейшие результаты по их биологической активности. Академик Д.Халиков работает с большим энтузиазмом. Он собрал вокруг себя работоспособный коллектив, включая медиков различного профиля, биохимиков, радиологов и других специалистов. Сегодня мы видим, что всё это привело к хорошим результатам работы. Д.Халиков сумел довести результаты научных работ до промышленного производства. А это является результатом очень высокого профессионализма, настойчивости и организационных способностей академика Д.Халикова.

Многие учёные-медики с большим уважением относятся к академику Д.Халикову. Так, например, говоря о личном вкладе профессора Д.Халикова в медицинские аспекты проведенного им исследования, профессор Р.С.Будагов из НИИ медицинской радиологии АМН России отметил: «При первой встрече с Джурабоем Халиковым у меня создалось такое впечатление, что мы разговариваем на одном языке, так как степень его проникновения в медицинские вопросы была достаточно глубокой. Это редкое качество у химиков,

во всяком случае, нам тоже хотелось бы таким же образом разбираться в вопросах химии полимеров, но это пока еще не удаётся».

Главным в жизни Джурабая Халиковича творческий поиск, и такому же отношению к науке он учит своих учеников. При поддержке и руководстве академика Д.Халикова выполняется ряд научных грантов по линии МНТЦ.

В настоящее время число молодых людей, занимающихся наукой, уменьшается, и поэтому необходимо привлекать и удерживать молодежь в науке для обеспечения преемственности научных школ и поколений, с учениками надо постоянно заниматься, поскольку у настоящего учёного должны быть ученики и последователи. Это глубокое убеждение академика Д.Халикова. Умение Д.Халикова сплотить вокруг себя научный коллектив объясняется не только его научным авторитетом, но также и его личным обаянием всегда простого и приветливого человека.

Чтобы сохранить основные направления химии, не утратить завоёванных позиций в фундаментальных исследованиях, мы должны чаще обращаться к опыту выдающихся учёных, организаторов химической науки Таджикистана - академиков В.И.Никитина и И.У.Нуманова. Академик Д.Халиков является последователем этих учёных. Он с чувством глубокого уважения и глубокой признательности отзывается о своих учителях - академике В.А.Каргине, академике Н.А.Платэ, а также о профессоре И.Я. Калонтарове, который обеспечил все необходимые условия для развития его направления в Таджикистане.

Д.Халиков хорошо чувствует все новое в науке. Основным критерием для Д.Халикова является преданность делу. Главными мотивами его жизни являются служение науке, служение Отечеству. По этой шкале он оценивает и других. Джурабай Халиков встречает свой юбилей в расцвете творческих сил, и мы вправе ожидать от него новых достижений в области полимерной науки.

Химическая общественность, ученики, коллеги и друзья Джурабая Халикова сердечно поздравляют его с 70-летием и желают ему дальнейших больших успехов в научной деятельности.

У.М.Мирсаидов
Д.Н.Пачаджанов

ПАМЯТИ УЧЁНОГО

САИД-МАМЕД НАСЫРОВИЧ КАРИМОВ

(20.05.1936-16.01.2012)

16 января 2012 г. на 76 году жизни скоропостижно скончался известный ученый, член-корреспондент АН РТ, доктор химических наук, профессор, заведующий Отделом физики Худжандского научного центра Академии наук Республики Таджикистан Саид-Мамед Насырович Каримов.

С.Н.Каримов родился 20 мая 1936 г. в г. Ура-Тюбе Ленинабадской области Таджикской ССР. После окончания школы в 1954 г. поступил на физико-математический факультет Таджикского государственного университета им.В.И.Ленина, который успешно закончил в 1959 г. и с этого же года начал свою трудовую деятельность в этом же университете. В 1965 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а в 1985 году – доктора химических наук.

Работал заведующим кафедрой физики твердого тела ТГУ им. В. И. Ленина (1965-1968), деканом физического факультета ТГУ (1968-1986), ректором Ленинабадского государственного педагогического института им. С.М. Кирова, который в 1991 г. был преобразован в Худжандский государственный университет, ректором которого он являлся в 1986-1994 гг., заведующим кафедрой физики твердого тела ХГУ (1994-1996), председателем Худжандского научного центра АН РТ (1994-1996), заведующим отделом физики этого центра и профессором консультантом ХГУ им. академика Б.Гафурова.

Под руководством С.Н.Каримова Худжандский госуниверситет добился больших успехов в подготовке кадров, был открыт ряд новых кафедр и факультетов, такие как экономический, медицинский, технический, узбекской филологии, исторический, географический, осуществлен набор студентов по новым специальностям, впервые была открыта аспирантура, научно-исследовательский центр.

С.Н.Каримов был одним из организаторов проблемной лаборатории физики прочности полимеров и кафедры физики твердого тела ТГУ им. В.И.Ленина и Худжандского госуниверситета им. Б.Гафурова.

Основная научная деятельность С.Н.Каримова была посвящена решению актуальных научных и практических задач, связанных с влиянием радиационного воздействия (гамма-лучи, нейтроны, электроны, ультрафиолетовое излучение) на кинетико-прочностные свойства большого круга полимеров вследствие изменения молекулярной и надмолекулярной структуры полимеров. Им создано новое научное направление - кинетико-прочностные свойства полимеров.

тика разрушения облученных полимеров, сочетающее кинетическую концепцию прочности с вопросами радиационной стойкости полимеров.

В своих работах С.Н.Каримовым установлены закономерности изменения основных кинетико-прочностных характеристик: энергии активации и показателя локальных перенапряжений в зависимости от вида и дозы облучения и объяснение этих изменений на основе молекулярных процессов, вызываемых облучением.

Установлен характер изменения распределения дефектности образцов под действием облучения.

Обнаружено упрочняющее действие облучения для полимеров с активными добавками, определены оптимальные условия упрочнения.

Детализированы процессы деструкции и сшивания, аморфизации и разориентации, вызванные облучением полимеров.

Развитые в работах С.Н. Каримова подходы могут быть использованы для прогнозирования долговечности, прочности и кинетики процесса разрушения облучённых полимеров.

Им развита методика стабилизации структуры и свойств облученных полимеров в радиационных, механических, тепловых и электрических полях.

Практическая ценность результатов, полученных С.Н. Каримовым, состоит в новых возможностях прогнозирования длительной прочности полимерных материалов, применяемых и работающих в усложненных средах (атомная, радиационная, космическая техника).

В С.Н.Каримове органически сочетались замечательные качества ученого и талантливое педагога. Под его руководством защищено 14 кандидатских и 5 докторских диссертаций. Большое внимание он уделял работе со студентами, под его руководством более 200 студентов защитили дипломные работы.

С.Н.Каримов вёл большую общественную работу.

Заслуги С.Н.Каримова в научной, педагогической и общественной деятельности достойно отмечены различными наградами, ему было присвоено звание «Заслуженного деятеля науки Республики Таджикистан», он был удостоен премии им. Б.Гафурова, награждён медалями «За трудовое отличие» и «Ветеран труда». Он также неоднократно отмечался благодарностями и почетными грамотами Министерства народного образования Республики Таджикистан, награжден значком "Отличник народного образования Республики Таджикистан", "Победитель соцсоревнования" 1976, 1979, 1984 гг., знаком "За отличные успехи в работе в области высшего образования СССР".

В 1993 г. С.Н.Каримов был избран членом-корреспондентом Академии наук Республики Таджикистан и академиком Международной академии высшей школы.

В 2000 г. С.Н.Каримов избран Членом Мирового содружества земельных сообществ Канады, с избирательными правами на всё время существования организации.

С.Н.Каримова отличала большая отзывчивость и доброжелательность. Он пользовался заслуженным доверием и авторитетом среди ученых республики и коллектива, в котором работал.

Светлая память о С.Н.Каримове – прекрасном человеке, ученом-исследователе и педагоге, навсегда останется в сердцах его учеников, коллег, друзей и всех, кто его знал.

М.И.Илолов, Х.М.Ахмедов, П.Б.Бабаджанов, Р.М.Марупов,
У.М.Мирсаидов, Х.Х.Муминов, С.О.Одинаев, А.Абдуманонов,
Т.Б.Бобоев, Н.Султонов, Ш.Туйчиев.

Редакция и корректура – Н.Г.Сапожников

Сдано в набор 02.04.2012 г. Подписано в печать 16.04.2012 г.
Печать офсетная. Формат 70×100 1/16. Гарнитура Times. Усл. печ. л.8. Заказ № ____.
Тираж 300 экз.

*Адрес редколлегии: 734025, Душанбе, пр.Рудаки, 33, каб. 11.
Тел.:2-21-62-64. E-mail: danrt@mail.ru
Издательство «Дониш»: 734029, Душанбе, ул.Айни, 121, корп.2.0*
