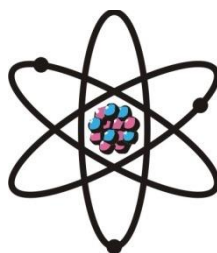


ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ,
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Журнал основан
в январе 1952 г.



№ 2 (147)
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, Л.Г.Файзмамадова.** Наилучшая формула численного интегрирования криволинейного интеграла первого рода для некоторых классов функций и кривых7
- Дж.Дж.Заргаров.** О точных значениях n -поперечников классов аналитических в круге функций в пространстве Харди 16
- С.К.Солиев.** Исследование краевой задачи типа Штурма для дифференциальных уравнений четвертого порядка 22

ФИЗИКА

- Т.Х.Салихов.** Тепловая нелинейность в оптоакустике (обзор). Часть III. Тепловая нелинейность в фотоакустике твердых тел..... 29

А.С.Дорошкевич, А.В.Шило, А.В.Сапрыкина, Т.Е.Константинова, И.А.Даниленко, Л.Д.Перекрестова, А.М.Ткаченко. Низкоэнергетические магнитоимпульсные воздействия в порошковых нанотехнологиях. Методы исследования.....	41
Х.С.Каримов, Х.М.Ахмедов, М.С.Захид. Исследование полевого фототранзистора на основе органического полупроводника фталоцианина никеля.....	48
И.Х.Юсупов, П.Х.Бободжанов. Применение спиновых меток для диагностики хлопковых волокон, выделенных из поражённых вилтом растений хлопчатника.....	52

СТРОИТЕЛЬНАЯ МЕХАНИКА

Д.Н.Низомов, А.А.Ходжибоев, С.С.Зарифов. Концентрация напряжений на контуре незамкнутой крепи	58
--	-----------

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А.А.Аминджанов, Д.Самиипагале, Н.Г.Кабиров. Синтез и структура хлоридного комплекса ртути (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом	65
У.Х.Усманова, Н.А.Ашуров, Э.Д.Маматов, У.М.Мирсаидов. Сравнительная оценка разложения обожжённого исходного данбурита и данбуритового концентрата соляной кислотой	71

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г.Ч.Хамзаева, Р.У.Вахобова, Д.Н.Пачаджанов. Физико-химическое изучение процессов концентрирования и комплексообразования Cu, Bi, Sb, Cd, Pb и Zn в рассеянном органическом веществе осадочных пород.....	77
Ш.Туйчиев, Д.Рашидов, Ш.Акназарова, Д.Саломов, Д.Шерматов. Исследование радиационной стойкости нанокристаллографических полимеров.....	83
О.Шамсоро, Х.И.Тешаев, З.К.Мухидинов, С.Р.Усманова, З.Б.Шарифова, Л.Ш.Лиу. Микрокапсулы на основе пектина подсолнечника и концентрата белков молочной сыворотки.....	89
М.М.Вохидов, А.Муродиён, Б.С.Азизов, П.Муродиён, А.Г.Сафаров. Сравнительная характеристика антрацитов различных месторождений и изменения их свойств при термической обработке.....	96

МЕТАЛЛУРГИЯ

Н.П.Мухамедиев, Дж.Р.Рузиев, З.Т.Шукурова, Б.С.Азизов, Х.Сафиев. Термодинамические основы обжигового способа получения криолит-глинозёмного концентрата из шлама газоочистки электролитического производства алюминия.....	102
---	------------

ЮБИЛЕЙ УЧЁНОГО

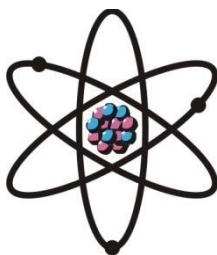
Академик М.Ш.Шабозов – основатель школы по теории приближений в Таджикистане.....	107
--	------------

ПАМЯТИ УЧЁНОГО

Зебунисо Базаровна Шарифова (21.11.1946 – 19.06.2011)	111
Виктор Иванович Дронов (к 80-летию со дня рождения)	113

ШҮЪБАИ
ИЛМҲОИ ФИЗИКАЮ МАТЕМАТИКА,
ХИМИЯ, ГЕОЛОГИЯ ВА ТЕХНИКА

Маҷалла аз моҳи
январӣ соли 1952
нашр мешавад



№ 2 (147)
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; **Х.М.Аҳмедов** – академик, доктори илми химия;
Р.Б.Бобоҷонов – 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.Ғаӣзиев** – узви вобаста, доктори илмҳои геология ва минералогия, профессор; **Ҷ.Х.Ҳолиқов** – академик, доктори илми химия, профессор.

МУНДАРИҶА

МАТЕМАТИКА

- М.Ш.Шабозов, Л.Г.Ғайзмамадова.** Формулаи беҳтарини ҳисоби интегрониини интегралҳои қадҳатаи чинси яқум барои баъзе синфи функсияҳо ва хатҳои қад 7
- Ҷ.Ҷ.Заргаров.** Оиди қиммати аниқии n -қутрҳои синфи функсияҳои дар доираи воиди аналитикӣ дар фазои Хардӣ..... 16
- С.Қ.Солиев.** Тадқиқи масъалаи канорини навъи Штурм барои муодилаҳои дифференсиалии тартиби 4-ум 22

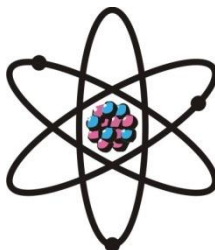
ФИЗИКА

- Т.Ҳ.Солиҳов.** Ғайрихатти ҳароратӣ дар оптоакустика (тафсир). Қисми III. Ғайрихатти ҳароратӣ дар фотоакустикаи ҳисмҳои саҳт 29
- А.С.Дорошкевич, А.В.Шило, А.В.Сапрыкина, Т.Е.Константинова, И.А.Даниленко, Л.Д.Перекрестова, А.М.Ткаченко.** Таъсири магнитуимпулсии камқувва дар хоҳаҳои нанотехнологӣ. Усулҳои тадқиқот. 41

Х.С.Каримов, Х.М.Ахмедов, М.С.Захид. Тадқиқоти фототранзистори майдонӣ дар асоси нимноқили органикии фталотсианини никел	48
И.Х.Юсупов, П.Х.Бобочонов. Истифодабарии нишонаҳои спинӣ барои ташҳисӣ нахҳои пахтае, ки ба касалии вилт дучор гаштаанд.....	52
МЕХАНИКАИ СОХТМОНӢ	
Ҷ.Н.Низомов, А.А.Хочибоев, С.С.Зарифов. Концентратсияи шиддатҳо дар контури қрепи сарбаст набуда.....	58
ХИМИЯИ ҒАЙРИОРГАНИКӢ	
А.О.Аминҷонов, Д.Самиипагале, Н.Г.Қабиров. Тавлиф ва сохтори комплекси хлоридии симоби (II) бо 4-метил-1,2,4-триазолтиол	65
У.Х.Усмонова, Н.А.Ашуров, Э.Д.Маматов, Ҷ.М.Мирсаидов. Баҳодихии муқоисавии таҷзияи данбурит ва концентрати данбуритӣ дар кислотаи гидрогенхлорид	71
ХИМИЯИ ФИЗИКАВӢ	
Г.Ҷ.Ҳамзаева, Р.У.Ваҳобова, Д.Н.Почожонов. Омӯзиши равандҳои физико-химиявии концентронидан ва комплексоилкунии Cu, Bi, Sb, Cd, Pb, VA Zn дар моддаҳои парокандаи ҷинсҳои кӯҳӣ	77
Ш.Тўйчиев, Д.Рашидов, Ш.Ақназарова, Ҷ.Саломов, Д.Шерматов. Тадқиқи тобоварии радиатсионии полимерҳои нанокarbonдошта	83
О.Шамсоро, Х.И.Тешаев, З.Қ.Муҳидинов, С.Р.Усмонова, <u>З.Б.Шарифова</u>, Л.Ш.Лиу. Микрокапулаҳо дар асоси пектини офтобпараст ва лактоглобулини зардоби шир	89
М.М.Воҳидов, А.Муродиён, Б.С.Азизов, П.Муродиён, А.Г.Сафаров. Муқоисаи хосиятҳои антрацитҳои гуногунмаъдан ва тағйирёбии хосиятҳои онҳо ҳангоми коргарди ҳароратӣ	96
МЕТАЛЛУРГИЯ	
Н.П.Мухамедиев, Ҷ.Р.Рузиев, З.Т.Шукурова, Б.С.Азизов, Ҳ.Сафиев. Асосҳои термодинамикии ҳосил намудани концентрати криолиту гилҳокдор аз партовҳои газтозакунакҳои истехсоли электролитии алюминий бо усули пухтан	102
ҶАШНИ ОЛИМОН	
Академик М.Ш.Шабозов – асосгузори мактаби назарияи тақрибӣ дар Тоҷикистон.....	107
ЁДБУДИ ОЛИМ	
Зебунисо Базаровна Шарифова (21.11.1946 – 19.06.2011)	111
Виктор Иванович Дронов (бахшида ба 80-солагии рузи таваллуд).....	113

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

The journal was established
in January 1952



№ 2 (147)
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, L.G.Fayzmamadova.** The best formula of numerical integration of the curvilinear integral of the first type for some classes of functions and curves 7
- J.J.Zargarov.** About the exact values of n-widths of classes of analytical functions in the unite disc in the Hardy space 16
- S.K.Soliev.** Investigation of the boundary – value problem the Sturm’s type for differentials equations of the fourth order 22

PHYSICS

- T.Kh.Salikhov.** Thermal nonlinearity in optoacoustic (review). Part III. Thermal nonlinearity in photoacoustic of solids 29
- A.S.Doroshkevich, A.V.Shilo, O.V.Saprykina, T.E.Konstantsnova, I.A.Danilenko, L.D.Perekrestova, A.M.Tkachenko.** The low-energy pulse magnetic field actions are in powder nanotechnologies. Research method 41
- Kh.S.Karimov, Kh.M.Ahmedov, M.S.Zahid.** Investigation of photo field effect transistor based on nickel phthalocyanine 48

I.Kh.Yusupov, P.Kh.Bobodzhonov. Application of spin labels for diagnostics cotton fibres, allocated from amazed viltom cotton plants	52
---	-----------

STRUCTURAL MECHANICS

J.N.Nizomov, A.A.Hojiboev, S.S.Zarifov. The concentration of strisses on the controur of an open roof support.....	58
---	-----------

INORGANIC CHEMISTRY

A.A.Aminjonov, D.Samieipaghaleh, N.G.Kabirov. Synthesis and structure complex of mercury (II) chloride with 4-methyl-1,2,4-tryazole-3-thione.....	65
U.Kh.Usmonova, N.A.Ashurov, E.D.Mamatov, U.M.Mirsaidov. Comparative evaluation of decomposition of danburite and the danburite concentrate with hydrochloric acid	71

PHYSICAL CHEMISTRY

G.Ch.Hamzaeva, R.U.Vakhobova, D.N.Pachadzhonov. Physico-chemical study of the processes of concentration and complex formation of Cu, Sb, Bi, Cd, Pb and Zn in dispersed organic substances in sedimentary rocks	77
Sh.Tuichiev, D.Rashidov, Sh.Aknazarova, J.Salomov, D.Shermatov. Study of radiation resistance of polymers containing nanocarbon fillers	83
O.Shamsara, Kh.I.Teshaev, Z.K.Muhidiniv, S.R.Usmanova, <u>Z.B.Sharifova</u>, L.S.Liu. Microcapsules from sunflower pectin and whey lactoglobulins	89
M.M.Vohidov, A.Murodiyov, B.S.Azizov, P.Murodiyov, A.G.Safarov. The comparative characterictic of anthracites various deposits and changes of their properties at thermal processing.....	96

METALLURGY

N.P.Muhamediev, J.R.Ruziev, Z.T.Shukurova, B.S.Azizov, H.Safiev. Thermodynamic basis firing process for preparing cryolite-alumina concentrate from sludge production of aluminum electrolytic gas purification.....	102
---	------------

JUBILEE OF SCIENTIST

Academician M.Sh.Shabozov – the founder of the approximation theory school in the Republic of Tajikistan.....	107
--	------------

MEMORY OF SCIENTIST

Zebuniso Bazarovna Sharifova (21.11.1946 – 19.06.2011).....	111
Viktor Ivanovich Dronov (devoted to the 80th anniversary)	113

УДК 517.5

М.Ш.ШАБОЗОВ, Л.Г.ФАЙЗМАМАДОВА*

**НАИЛУЧШАЯ ФОРМУЛА ЧИСЛЕННОГО ИНТЕГРИРОВАНИЯ
КРИВОЛИНЕЙНОГО ИНТЕГРАЛА ПЕРВОГО РОДА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ
КЛАССОВ ФУНКЦИЙ И КРИВЫХ**

Институт математики АН Республики Таджикистан,

**Горно-металлургический институт Таджикистана*

Поступила в редакцию 04.04.2012 г.

В работе найдена точная оценка погрешности наилучших квадратурных формул для приближенного вычисления криволинейных интегралов первого рода классов дифференцируемых функций, у которых норма градиента в пространстве L_p , $1 \leq p \leq \infty$ ограничена числом K .

Ключевые слова: криволинейный интеграл первого рода – наилучшая квадратурная формула – узлы – погрешность.

1. Одной из наиболее важных задач численного анализа является задача приближенного интегрирования функций, заданных и определенных на некотором отрезке $[a, b]$. В связи с этой задачей возникает новая экстремальная проблема – отыскание наилучшей квадратурной формулы для заданного класса интегрируемых функций среди всевозможных способов приближенного интегрирования. Постановка указанной задачи принадлежит А.Н.Колмогорову [1], а первые результаты А. Сарду [2] и С.М.Никольскому [3]. К настоящему времени сформулированная экстремальная задача для регулярных интегралов на классах функций с ограниченным по норме пространством $L_p[a, b]$, $1 \leq p \leq \infty$ полностью решена. Эти результаты подытожены Н.П.Корнейчуком и приведены в дополнении к известной монографии С.М.Никольского [3]. В то же время многие вопросы, такие как оптимизация приближенного вычисления сингулярных интегралов и криволинейных интегралов, остались вне рамок указанной монографии.

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

В данной работе рассмотрим задачу приближенного вычисления криволинейных интегралов первого рода в виде линейной комбинации нескольких значений подынтегральной функции

$$\int_{\Gamma} f(M) ds = \sum_{k=1}^N p_k f(M_k) + R_n(f; \Gamma), \quad (1)$$

где $M_k \in \Gamma$, $k=1, 2, \dots, N$. В соответствии с определением из [3], сумму

$L_N(f) := \sum_{k=1}^N p_k f(M_k)$ будем называть квадратурной суммой, $P = \{p_k\}_{k=1}^N$ – вектор коэффициентов, $M = \{M_k\}_{k=1}^N$ – вектор узлов, $R_N(f; \Gamma) = R_N(f; \Gamma; P, M)$ – погрешность квадратурной формулы. Ясно, что для достижения высокой точности вычислений при заданном N нужно возможно лучшим образом воспользоваться выбором вектора коэффициентов $P = \{p_k\}_{k=1}^N$ и узлов $M = \{M_k\}_{k=1}^N$.

Через $Q(L)$ обозначим класс плоских спрямляемых кривых Γ , у которых длина равна L и кривизна кусочно-непрерывна, и предположим, что все кривые $\Gamma \in Q(L)$ расположены в области $Q = \{(x, y) : x^2 + y^2 \leq L^2\}$. Хорошо известно [4], что параметрические уравнения кривой $\Gamma \in Q(L)$, отнесенной к длине дуги s как параметру в прямоугольной системе координат Oxy , имеют вид

$$x = x(s), \quad y = y(s), \quad 0 \leq s \leq L. \quad (2)$$

Разобьем отрезок $[0, L]$ точками $0 \leq s_1 < s_2 < \dots < s_{N-1} < s_N \leq L$ на частичные промежутки $[s_{k-1}, s_k]$, $k=1, 2, \dots, N$, причём $s_k \in [0, L]$ соответствуют точкам $M_k \in \Gamma$. С учётом параметрического уравнения (2) запишем квадратурную формулу (1) следующим образом

$$\int_0^L f(x(s), y(s)) ds = \sum_{k=1}^N p_k f(x(s_k), y(s_k)) + R_N(f, \Gamma). \quad (3)$$

Обозначим через $W_p^{(1)}(K; Q) := W^{(1)}L_p(K, Q)$, $1 \leq p \leq \infty$, класс функций $f(M) := f(x, y)$, у которых почти всюду в области Q существуют частные производные $\partial f / \partial x, \partial f / \partial y$ и

$$\|\nabla f(x(s), y(s))\|_p = \left(\int_0^L |f(x(s), y(s))|^p ds \right)^{1/p} \leq K, \quad 1 \leq p < \infty,$$

$$\text{supvrai}\{|\nabla f(x, y)| : (x, y) \in Q\} :=$$

$$:= \sup_{\text{vrai}} \{ | \text{grad} f(x(s), y(s)) | : s \in [0, L] \} \leq K, \quad p = \infty.$$

Через $W_{0,p}^{(1)}(K, Q)$ обозначим класс функций, состоящий из всех функций $f \in W_p^{(1)}(K, Q)$, удовлетворяющих дополнительному условию $f(x(0), y(0)) = 0$.

Для каждой функции $f \in W_p^{(1)}(K, Q), 1 \leq p \leq \infty$ и каждой кривой $\Gamma \in \mathfrak{Q}_Q(L)$ остаток квадратурной формулы (1) имеет конкретное числовое значение, равное

$$R_N(f; \Gamma) = \int_0^L f(x(s), y(s)) ds - \sum_{k=1}^N p_k f(x(s), y(s)).$$

Далее, мы предполагаем, что если $f_0(x, y) \equiv C = \text{const}$, то $R_N(f_0; \Gamma) \equiv 0$, то есть формула (1) является точной для констант и $\int_{\Gamma} ds = \sum_{k=1}^N p_k = L$.

При фиксированной целой $N \geq 1$ через A обозначим все множество векторов (P, S) , либо некоторое его подмножество, определяемое теми или иными ограничениями на коэффициенты и узлы квадратурной формулы (1), например, требованием точности формулы (1) для многочленов заданной степени. За максимальную погрешность, характеризующую точность квадратурной формулы для всех функций из класса $W_{0,p}^{(1)}(K; Q)$ на заданной кривой $\Gamma \in \mathfrak{N}_Q(L)$, при фиксированных векторах коэффициентов и узлах $(P, S) = (\{p_k\}_{k=1}^N, \{s_k\}_{k=1}^N)$ можно принять число

$$R_N(W_{0,p}^{(1)}(K, Q); \Gamma; P, S) = \sup \{ | R_N(f; \Gamma; P, S) | : f \in W_{0,p}^{(1)}(K; Q) \}$$

и далее полагаем

$$R_N(W_{0,p}^{(1)}(K, Q); \mathfrak{N}_Q(L); P, S) = \sup \{ R_N(W_{0,p}^{(1)}(K, Q); \Gamma; P, S) : \Gamma \in \mathfrak{N}_Q(L) \}.$$

Нижнюю грань

$$\mathcal{E}_n(W_{0,p}^{(1)}(K; Q); \mathfrak{N}_Q(L)) = \inf \{ R_N(W_{0,p}^{(1)}(K; Q); \mathfrak{N}_Q(L); P, S) : (P, S) \in A \},$$

по аналогии с монографией [3], будем называть оптимальной оценкой погрешности квадратур на рассматриваемых классах функций $W_{0,p}^{(1)}(K; Q)$, $1 \leq p \leq \infty$ и кривых $\mathfrak{N}_Q(L)$.

Если существует вектор $(P^0, S^0) \in A$, на котором достигается точная нижняя грань, то есть выполняется равенство

$$\mathcal{E}_n(W_{0,p}^{(1)}(K; Q); \mathfrak{N}_Q(L)) = R_N(W_{0,p}^{(1)}(K; Q); \mathfrak{N}_Q(L); P^0, S^0),$$

то квадратурная формула (3) с векторами коэффициентами $P^0 = \{p_k^0\}_{k=1}^N$ и узлами $S = \{s_k^0\}_{k=1}^N$ дает наименьшую на классах $W_{0,p}^{(1)}(K; Q)$ и $\mathfrak{N}_Q(L)$ погрешность среди формул, задаваемых множеством A векторов (P, S) и в этом смысле является наилучшей для указанных классов функций и кривых.

Для произвольной функции $f \in W_{0,p}^{(1)}(K, Q)$ как функции одного переменного $f(x(s), y(s))$ имеет место следующее интегральное представление

$$f(x(s), y(s)) = \int_0^L \nabla f(x(t), y(t))(s-t)_+^0 dt, \quad (4)$$

где, как обычно, оператор " ∇ " определен равенством

$$\nabla f(x(s), y(s)) := \frac{\partial f}{\partial x} \cdot \frac{dx}{ds} + \frac{\partial f}{\partial y} \cdot \frac{dy}{ds},$$

а $(s-t)_+^0 = \{1, \text{ если } s > t; 0, \text{ если } s \leq t\}$. Используя представление (4) остаток квадратурной формулы (3) представим в виде

$$R_n(f; \Gamma) = \int_0^L \nabla f(x(s), y(s)) \Phi(s) ds, \quad (5)$$

где

$$\Phi(s) = L - s - \sum_{k=1}^N p_k (s_k - s)_+^0.$$

Используя определение класса $W_{0,p}^{(1)}(K; Q)$ и применяя неравенство Гельдера, из равенства (5) будем иметь

$$\begin{aligned} |R_N(f, \Gamma)| &\leq \int_0^L |\nabla f(x(s), y(s))| \cdot |\Phi(s)| ds \leq \\ &\leq \left(\int_0^L |\nabla f(x(s), y(s))|^p ds \right)^{1/p} \left(\int_0^L |\Phi(s)|^q ds \right)^{1/q} \leq K \left(\int_0^L |\Phi(s)|^q ds \right)^{1/q}, \end{aligned} \quad (6)$$

$(p^{-1} + q^{-1} = 1, 1 \leq q \leq \infty)$.

Рассмотрим кривую $\Gamma^* \in \mathfrak{N}_Q(L)$, которая задана параметрическими уравнениями

$$x = x(s) = \frac{s}{\sqrt{2}}, y = y(s) = \frac{s}{\sqrt{2}}, \quad 0 \leq s \leq L,$$

и следуя работе [5], определим функцию $f^*(x(s), y(s))$ на кривой $\Gamma \in \mathfrak{N}_Q(L)$ равенством

$$f^*(x(s), y(s)) = \int_0^{x(s)} \psi(t) dt + \int_0^{y(s)} \psi(t) dt, f^*(x(0), y(0)) = 0, \quad (7)$$

где

$$\psi(t) = \frac{K}{\sqrt{2}} \left(\int_0^L |\Phi(s)|^q ds \right)^{-1/p} |\tilde{\Phi}(t)|^{q-1} \operatorname{sgn} \tilde{\Phi}(t), p^{-1} + q^{-1} = 1, 1 \leq q \leq \infty,$$

$$\tilde{\Phi}(s) = L - \sqrt{2}s - \sum_{k=1}^N (s_k - \sqrt{2}s)_+^0, \tilde{\Phi}\left(\frac{s}{\sqrt{2}}\right) \equiv \Phi(s).$$

Покажем, что функция $f^* \in W_{0,p}^{(1)}(K, Q)$. Из равенства (7) имеем:

$$\begin{aligned} \nabla f^*(x(s), y(s)) &= \psi(x(s))x'(s) + \psi(y(s))y'(s) = \sqrt{2}\psi\left(\frac{s}{\sqrt{2}}\right) = \\ &= K \cdot \left(\int_0^L |\Phi(s)|^q ds \right)^{-1/p} \left| \tilde{\Phi}\left(\frac{s}{\sqrt{2}}\right) \right|^{q-1} \operatorname{sgn} \tilde{\Phi}\left(\frac{s}{\sqrt{2}}\right) = \\ &= K \left(\int_0^L |\Phi(s)|^q ds \right)^{-1/p} |\Phi(s)|^{q-1} \operatorname{sgn} \Phi(s), \end{aligned} \quad (8)$$

а потому согласно определению класса $W_{0,p}^{(1)}(K, Q)$ получаем

$$\begin{aligned} \|\nabla f^*(x(s), y(s))\|_{L_p[0,L]} &= K^p \left(\int_0^L |\Phi(s)|^q ds \right)^{-1} \int_0^L |\Phi(s)|^{(q-1)p} ds = \\ &= K^p \left(\int_0^L |\Phi(s)|^q ds \right)^{-1} \int_0^L |\Phi(s)|^q ds = K^p, \end{aligned}$$

и этим включение $f^* \in W_{0,p}^{(1)}(K; Q)$ доказано. Используя соотношение (8) из равенства (5) при любом векторе коэффициентов и узлов (P, S) будем иметь

$$R_N(f^*; \Gamma; P, S) = \int_0^L \nabla f^*(x(s), y(s)) \cdot \Phi(s) ds = K \left(\int_0^L |\Phi(s)|^q ds \right)^{1/q}, \quad 1 \leq q \leq \infty.$$

Таким образом, правая часть неравенства (6) является точной верхней границей допустимой погрешности квадратурной формулы (3) на классах функций $W_{0,p}^{(1)}(K;Q)$ и кривых $\mathfrak{N}_Q(L)$:

$$R_N(W_{0,p}^{(1)}(K;Q);_Q(L);P,S) = K \left(\int_0^L |\Phi(s)|^q ds \right)^{1/q}, \quad 1 \leq q \leq \infty. \quad (9)$$

Не трудно заметить, что экстремальная пара f^* и Γ^* не единственная. Полагая $\sigma_k = s_k / L, \alpha_k = p_k / L$, перепишем функцию $\Phi(s)$ в следующем виде

$$\begin{aligned} \Phi(s) &= L \left[1 - \frac{s}{L} - \sum_{k=1}^N \frac{p_k}{L} \left(\frac{s_k - s}{L} \right)_+^0 \right] = \\ &= L \left[1 - \frac{s}{L} - \sum_{k=1}^N \alpha_k \left(\sigma_k - \frac{s}{L} \right)_+^0 \right] = L \Phi_1 \left(\frac{s}{L} \right), \end{aligned} \quad (10)$$

причём

$$\sum_{k=1}^N \alpha_k = 1; \quad 0 \leq \sigma_k \leq 1, \quad k = 1, 2, \dots, N; \quad (11)$$

Подставляя равенство (10) в правой части (9), приходим к равенству

$$R_N(W_{0,p}^{(1)}(K;Q);_Q(L);P,S) = KL^{1+1/q} \left(\int_0^1 |\Phi_1(s)|^q ds \right)^{1/q}. \quad (12)$$

Из (12) с учётом (11) имеем:

$$\mathcal{E}_N(W_{0,p}^{(1)}(K;Q);_Q(L)) = KL^{1+1/q} \inf_{\alpha_k, \sigma_k} \left(\int_0^1 |\Phi_1(s)|^q ds \right)^{1/q}, \quad 1 \leq q \leq \infty.$$

Пользуясь схемой рассуждением из [3, с. 78], имеем:

$$\int_0^1 \left| 1 - s - \sum_{k=1}^N \alpha_k (\sigma_k - s)_+^0 \right|^q ds = \int_0^1 \left| t - \sum_{k=1}^N \lambda_k (t - t_k)_+^0 \right|^q dt,$$

где положено

$$\lambda_k = \alpha_{N-k+1}, \quad t_k = 1 - \sigma_{N-k+1}, \quad t_k < t_{k+1}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, N, \quad t_{N+1} = 1.$$

Таким образом, вопрос сводится к нахождению минимума интеграла

$$\int_0^1 \left| t - \sum_{k=1}^N \lambda_k (t - t_k)_+^0 \right|^q dt := \int_0^1 |t - \rho_N^{(1)}(t)|^q dt$$

среди всевозможных систем чисел λ_k и t_k , где $0 \leq t_1 < t_2 < \dots < t_N \leq 1$, и фиксированной N . Итак, требуется найти наилучшее приближение функции $f(t) = t$ в метрике $L_q[0;1]$, $1 \leq q \leq \infty$ при помощи ступенчатых функций $\rho_N^{(1)}(t)$ с произвольными точками разрыва $t_k, k = 1, 2, \dots, N$, то есть таких функций, которые на каждом из интервалов (t_k, t_{k+1}) принимают постоянное значение, причём на интервале $(0, t_1)$ это постоянное значение равно нулю. Следовательно,

$$\rho_N^{(1)}(t) = \begin{cases} 0, & \text{àñèè } 0 < t < t_1 \\ c_k, & \text{àñèè } t_k < t < t_{k+1}, \quad k = 1, 2, \dots, N; \quad t_{N+1} = 1. \end{cases}$$

Имеем:

$$\int_0^1 |t - \rho_N^{(1)}(t)|^q dt = \int_0^{t_1} t^q dt + \sum_{k=1}^N \int_{t_k}^{t_{k+1}} |t - c_k|^q dt = \frac{t_1^{q+1}}{q+1} + \sum_{k=1}^N \int_{t_k}^{t_{k+1}} |t - c_k|^q dt := \mathfrak{I}(t_1, t_2, \dots, t_N).$$

Решая задачу на относительный минимум функции $\mathfrak{I}(t_1, t_2, \dots, t_N)$, при условии, что

$$t_1 + \sum_{k=1}^N (t_{k+1} - t_k) = 1, \text{ находим минимальные значения}$$

$$t_k^* = \frac{2(k-1)+1}{2N+1}, \quad k = 1, 2, \dots, N$$

и экстремальная ступенчатая функция имеет вид (см.; [3, с.79]):

$$\rho_{N^*}^{(1)}(t) = \left\{ 0, \text{ àñèè } 0 < t < \frac{1}{2N+1}; \frac{2k}{2N+1}, \text{ àñèè } t_k^* \leq t \leq t_{k+1}^* \right\}.$$

Из (14) следует, что

$$\lambda_k = \frac{2}{2N+1} \quad (k = 1, 2, \dots, N)$$

и таким образом

$$\alpha_k^* = \frac{2}{2N+1}, \quad \sigma_k^* = \frac{2k}{2N+1}, \quad k = 1, 2, \dots, N,$$

и мы пришли к следующему утверждению.

Теорема. Среди квадратурных формул вида (3) для приближённого вычисления криволинейного интеграла первого рода на классе функций $W_{0,p}^{(1)}(K; Q)$ и классе кривых $\mathfrak{N}_Q(L)$ наилучшей является формула

$$\int_{\Gamma} f(M) ds = \frac{2L}{2N+1} \cdot \sum_{k=1}^N f(M_k^*) + R_N(f; \Gamma),$$

где

$$M_k^* = \left(x \left(\frac{2kL}{2N+1} \right), y \left(\frac{2kL}{2N+1} \right) \right); \quad x = x(s), \quad y = y(s) -$$

параметрические уравнения кривой Γ , L – её длина. При этом точная оценка погрешности на указанных классах функций равна

$$\mathcal{E}_N(W_{0,p}^{(1)}(K; Q); \mathfrak{N}_Q(L)) = \frac{KL^{1+1/q}}{\sqrt[q]{q+1}(2N+1)}.$$

Замечание. Отметим, что для класса функций $W_p^{(1)}(K; Q)$ несколько иной результат получен в работе [6], а для других классов функций вопросы приближенного вычисления криволинейных интегралов рассмотрены в работе [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский С.М. – УМН, 1950, т.V, вып. 2(36), с.165-177.
2. Sard A. – American J. of Math., 1949, LXXI, pp. 80-91.
3. Никольский С.М. Квадратурные формулы. – М.: Наука, 1988, 256 с.
4. Фиников С.П. Курс дифференциальной геометрии. – М.: Гостехиздат, 1952.
5. Вакарчук С.Б. – Укр. мат. журнал, 1986, т.38, 5, с.643-645.
6. Шабозов М.Ш., Мирпочкоев Ф.М. – ДАН РТ, 2010, т.53, 6, с.415-419.
7. Сангмамадов Д.С. – ДАН РТ, 2011, т.54, 9, 709-713.

М.Ш.ШАБОЗОВ, Л.Г.ФАЙЗМАМАДОВА*

ФОРМУЛАИ БЕХТАРИНИ ҲИСОБИ ИНТЕГРОНИИ ИНТЕГРАЛИ КАҶХАТАИ ЧИНСИ ЯКУМ БАРОИ БАЪЗЕ СИНФИ ФУНКСИЯҶО ВА ХАТҶОИ КАҶ

Институти математикаи Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон,

**Донишқадаи кӯҳӣ-металлургии Тоҷикистон*

Дар мақола баҳои аниқи ҳатогии формулаи квадратурии беҳтарин барои тақрибӣ ҳисоб намудани интегралҳои қатъатаи чинси яқум барои синфи функсияҳои дифференсиронидашаванда, ки барояшон меъёри градиент дар фазои L_p , $1 \leq p \leq \infty$ бо адади K маҳдуд, ёфта шудааст.

Калимаҳои калидӣ: интегралҳои қатъатаи чинси яқум – формулаи квадратурии беҳтарин – гиреҳо – сахв.

M.SH.SHABOZOV, L.G.FAYZMAMADOVA*

**THE BEST FORMULA OF NUMERICAL INTEGRATION
OF THE CURVILINEAR INTEGRAL OF THE FIRST TYPE FOR SOME
CLASSES OF FUNCTIONS AND CURVES**

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

**Mining and metallurgical institute of Tajikistan*

In the article the exact estimate of the error of best quadrature formulas for the approximate calculation of curvilinear integrals of the first kind for classes of differentiable functions with the norm of the gradient in the L_p -spaces, $1 \leq p \leq \infty$ is bounded by K , were found.

Key words: curvilinear integrals of the first kind – the best quadrature formula – nodes – error.

УДК 517.5

ДЖ.ДЖ.ЗАРГАРОВ

**О ТОЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ n -ПОПЕРЕЧНИКОВ КЛАССОВ
АНАЛИТИЧЕСКИХ В КРУГЕ ФУНКЦИЙ В ПРОСТРАНСТВЕ ХАРДИ**

Хорогский государственный университет им. М.Назаршоева

Поступила в редакцию 13.12.2011 г.

Для классов аналитических функций, задаваемых модулями непрерывности m -го порядка $\omega_m(f;t)$ и удовлетворяющих условию

$$W_m^r(\Phi) = \left\{ f(z) \in H_2^r : \int_0^t (t-\tau) \omega_m^{2/m}(f^{(r)}, \tau) d\tau \leq \Phi(t) \right\},$$

где $m \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$, $t > 0$, $\Phi(t)$ – произвольная непрерывная возрастающая функция такая, что $\Phi(0) = 0$, вычислены точные значения различных n -поперечников.

Ключевые слова: пространство Харди – граничные значения – модуль непрерывности m -го порядка – комплексный алгебраический полином – наилучшее приближение – n -поперечники.

1. Вычислению точных значений различных n -поперечников классов аналитических в круге функций посвящено достаточно много работ (см., например, [1]-[10]). Первые результаты, связанные с вычислением n -поперечников в пространстве Харди H_p , $1 \leq p \leq \infty$, получены в [1] для случая ($p = \infty$) и в [2] для случая ($1 \leq p < \infty$). Несколько позже, в работах [3], [4] были получены точные значения колмогоровского n -поперечника для классов аналитических в круге функций из H_p , $1 \leq p \leq \infty$, усредненный модуль гладкости граничных значений которых мажорируется заданной функцией. В дальнейшем эта тематика нашла свое развитие в работах [5]-[11]. Аналогичные задачи решены и в других банаховых пространствах аналитических функций (см., например, [12]-[14]). Здесь мы продолжаем и развиваем указанную тематику для классов аналитиче-

Адрес для корреспонденции: Заргаров Джамшед Джангиевич. 736000, Республика Таджикистан, г.Хорог, ул.Ленина, 28, Хорогский государственный университет. E-mail: jamshed-80@mail.ru

ских функций, задаваемых усредненными значениями модулей непрерывности высших порядков, граничные значения которых мажорируются заданной функцией.

Напомним, что аналитическая в круге $|z| < 1$ функция

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k z^k, \quad z = \rho e^{it}, \quad 0 \leq \rho < 1,$$

принадлежит пространству Харди $H_p, 1 \leq p \leq \infty$, если

$$\|f\|_p := \|f\|_{H_p} = \lim\{M_p(f, \rho) : \rho \rightarrow 1-0\} < \infty,$$

где

$$M_p(f; \rho) := \begin{cases} \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(\rho e^{it})|^p dt \right)^{1/p}, & 1 \leq p < \infty, \\ \max_{0 \leq t < 2\pi} |f(\rho e^{it})|, & p = \infty. \end{cases}$$

Всюду далее интегралы понимаются в смысле Лебега и хорошо известно, что [15] норма реализуется на угловых граничных значениях функции $f \in H_p, 1 \leq p \leq \infty$, то есть

$$\|f\|_p = \begin{cases} \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(e^{it})|^p dt \right)^{1/p}, & 1 \leq p < \infty; \\ \operatorname{esssup}_{0 \leq t \leq 2\pi} (|f(e^{it})|), & p = \infty. \end{cases}$$

При этом далее, ради удобства, положим

$$f(t) := f(e^{it}) = \lim\{f(\rho e^{it}) : \rho \rightarrow 1-0\}$$

и через $f^{(r)}(t)$ обозначим граничные значения производной r -го порядка

$$f^{(r)}(z) := \frac{d^r f}{dz^r} = \sum_{k=r}^{\infty} \alpha_{k,r} c_k z^{k-r},$$

где

$$\alpha_{k,r} = k(k-1) \cdots (k-r+1).$$

Пусть

$$H_p^r = \left\{ f \in H_p : \|f^r\|_p < \infty \right\}, \quad 1 \leq p \leq \infty$$

Если функция $f \in H_p$, $1 \leq p \leq \infty$ имеет граничные значения $f(t)$, то их гладкость характеризуется модулем непрерывности m -го порядка

$$\omega_m(f, t)_p := \omega_m(f, t)_{H_p} = \sup\{\|\Delta_m(f, \cdot, h)\|_p : |h| \leq t\},$$

где

$$\Delta_m(f; u, h) = \sum_{k=0}^m (-1)^k \binom{m}{k} f(u + kh)$$

– разность m -го порядка функции $f(u)$ с шагом h . В частности,

$$\omega_m^2(f^{(r)}, t)_2 = 2^m \sup\left\{ \sum_{k=r+1}^{\infty} \alpha_{k,r}^2 |c_k|^2 (1 - \cos(k-r)h)^m : h \in [0, t] \right\}.$$

Пусть

$$\mathcal{P}_{n-1} = \left\{ p_{n-1}(z) : p_{n-1}(z) = \sum_{k=0}^{n-1} a_k z^k, |a_{n-1}| \neq 0 \right\}.$$

Величину

$$E_n(f)_p := E(f, \mathcal{P}_{n-1})_p = \inf \left\{ \|f - p_{n-1}\|_p : p_{n-1}(z) \in \mathcal{P}_{n-1} \right\}$$

назовем наилучшим приближением функции $f(z)$ множеством \mathcal{P}_{n-1} в пространстве Харди H_p , $1 \leq p \leq \infty$.

2. При решении экстремальных задач теории аппроксимации аналитических в единичном круге функций $f \in H_p^r$ ($r \in \mathbb{Z}_+$, $1 \leq p \leq \infty$, $H_p^{(0)} = H_p$), связанных с нахождением точных констант в неравенствах типа Джексона-Стечкина

$$E_{n-1}(f)_p \leq \chi \alpha_{n,r}^{-1} \omega_m(f^{(r)}, t/(n-r))_p, \quad t > 0, \quad n > r,$$

можно ввести в рассмотрение различные экстремальные характеристики, приводящие к уточнению оценок сверху постоянных χ . С этой целью в данной работе вводится следующая экстремальная аппроксимационная характеристика

$$\chi_{m,n,r,p}(t) = \sup \left\{ \frac{\alpha_{n,r} E_{n-1}(f)_p}{\left(\int_0^t (t-\tau) \omega_m^{2/m}(f^{(r)}, \tau)_2 d\tau \right)^{m/2}} : f \in H_p^r \right\},$$

где $m, n \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$, $1 \leq p \leq 2$.

Теорема 1. Пусть $m, n \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$, $n > r$, $1 \leq p \leq 2$. Тогда для любых чисел t , удовлетворяющих условию $0 < t \leq \pi / (n - r)$, справедливы соотношения

$$\chi_{m,n,r,p}(t) = t^{-m} \left\{ 1 - \left(\frac{2 \sin((n-r)t/2)}{(n-r)t} \right)^2 \right\}^{-m/2}. \quad (1)$$

При $p = 2$, существует функция $f_0(z) = z^n \in H_2^r$, реализующая в неравенстве (1) знак равенства.

3. Пусть S – единичный шар в H_2 ; \mathfrak{N} – выпуклое центрально-симметричное подмножество из H_2 ; $\Lambda_n \subset H_2$ – n -мерное подпространство; $\Lambda^n \subset H_2$ – подпространство коразмерности n ; $\mathcal{L} : H_2 \rightarrow \Lambda_n$ – непрерывный линейный оператор; $\mathcal{L}^\perp : H_2 \rightarrow \Lambda_n$ – непрерывный оператор линейного проектирования.

Величины

$$b_n(\mathfrak{N}, H_2) = \sup\{\sup\{\varepsilon > 0 : \varepsilon S \cap \Lambda_{n+1} \subset \mathfrak{N}\} : \Lambda_{n+1} \subset H_2\},$$

$$d^n(\mathfrak{N}, H_2) = \inf\{\sup\{\|f\| : f \in \mathfrak{N} \cap \Lambda^n\} : \Lambda^n \subset H_2\},$$

$$d_n(\mathfrak{N}, H_2) = \inf\{\sup\{\inf\{\|f - g\| : g \in \Lambda_n\} : f \in \mathfrak{N}\} : \Lambda_n \in H_2\},$$

$$\delta_n(\mathfrak{N}, H_2) = \inf\{\inf\{\sup\{\|f - \mathcal{L}f\| : f \in \mathfrak{N}\} : \mathcal{L}H_2 \subset \Lambda_n\} : \Lambda_n \subset H_2\},$$

$$\Pi_n(\mathfrak{N}, H_2) = \inf\{\inf\{\sup\{\|f - \mathcal{L}^\perp f\| : f \in \mathfrak{N}\} : \mathcal{L}^\perp H_2 \subset \Lambda_n\} : \Lambda_n \in H_2\}$$

называют соответственно бернштейновским, гельфандовским, колмогоровским, линейным и проекционными n -поперечниками.

Пусть $\Phi(t), t \geq 0$ – произвольная возрастающая функция такая, что $\lim_{t \rightarrow 0} \Phi(t) = 0$.

Для любых $m \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$ и $t > 0$ определим в H_2^r класс функций:

$$W_m^r(\Phi) = \left\{ f(z) \in H_2^r : \int_0^t (t-\tau) \omega_m^{2/m}(f^{(r)}, \tau) d\tau \leq \Phi(t) \right\}.$$

Теорема 2. Если мажоранта $\Phi(t)$ при любых $n, r \in \mathbb{N}$, $n > r$ и $t \in [0; +\infty)$ удовлетворяет ограничению

$$\frac{\Phi(t)}{\Phi(\pi / (n - r))} \geq$$

$$\geq \frac{1}{\pi^2 - 4} \cdot \begin{cases} (n-r)^2 t^2 - 2(1 - \cos(n-r)t), & \text{аёёё } 0 < t \leq \pi / (n-r), \\ \pi^2 - 4 + ((n-r)t - \pi)^2, & \text{аёёё } t \geq \pi / (n-r), \end{cases}$$

то для произвольного $m \in \mathbb{N}$ имеют место равенства

$$\gamma_n(W_m^r(\Phi), H_2) = \frac{(n-r)^m}{\alpha_{n,r}} \left\{ \frac{1}{\pi^2 - 4} \Phi(\pi / (n-r)) \right\}^{m/2},$$

где $\gamma_n(\cdot)$ – любой из вышеперечисленных n -поперечников.

Следствие. При выполнении условий теоремы 2 имеет место равенство

$$\sup\{ |c_n(f)| : f \in W_m^r(\Phi) \} = \frac{(n-r)^m}{\alpha_{n,r}} \left\{ \frac{1}{\pi^2 - 4} \Phi(\pi / (n-r)) \right\}^{m/2}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Тихомиров В.М. — Успехи мат. наук, 1960, т.15, №3, с.81-120.
2. Тайков Л.В. — Мат. заметки, 1967, т.1, №2, с.155-162.
3. Тайков Л.В. — Мат. заметки, 1977, т.22, №2, с.155-162.
4. Айнуллоев Н., Тайков Л.В. — Мат. заметки, 1986, т.40, №3, с.341-351.
5. Айнуллоев Н. — Геометрические вопросы теории функций и множеств. – Калинин, 1986.
6. A.Pinkus. n -Widths in Approximation Theory – Berlin: Springer-Verlag, 1985, 291 p.
7. Вакарчук С.Б. — Укр. матем. журнал, 1989, т.41, №26, с.799-802.
8. Вакарчук С.Б. — Укр. матем. журнал, 1990, т.42, №7, с.873-881.
9. Фарков Ю.А. — Успехи мат.наук, 1990, т.45, №5, с.197-198.
10. Шабозов М.Ш., Юсупов Г.А. — ДАН России, 2002, т.382, №6, с.747-749.
11. М.Ш.Шабозов, Х.Х.Пиров — ДАН России, 2004, т. 394, №4 с. 19-24.
12. Шабозов М.Ш. — ДАН России, 2002, т.383, №2, 171-174.
13. Шабозов М.Ш., Шабозов О.Ш. — ДАН России, 2007, т.412, №4, 466-469.
14. Вакарчук С.Б., Шабозов М.Ш. — Мат. сборник, 2010, т.201, №8, 3-22.
15. Кусис П. Введение в теорию пространств H^p – М.: Мир, 1984, 364 с.

Љ.Љ.ЗАРГАРОВ

ОИДИ ҚИММАТИ АНИҚИ n -ҚУТРҲОИ СИНФИ ФУНКСИЯҲОИ ДАР ДОИРАИ ВОИДӢ АНАЛИТИКӢ ДАР ФАЗОИ ХАРДӢ

Донишгоҳи давлатии Хоруг ба номи М.Назаршоев

Барои синфи функсияҳои аналитикие, ки ба воситаи модули бифосилагии тартиби m -уми $\omega_m(f; t)$ муайян карда шуда, шарти

$$W_m^r(\Phi) = \left\{ f(z) \in H_2^r : \int_0^t (t-\tau) \omega_m^{2/m}(f^{(r)}, \tau) d\tau \leq \Phi(t) \right\}$$

– ро каноат мекунанд, ки дар ин о $m \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$, $t > 0$, $\Phi(t)$ – ихтиёрӣ функцияи бефосилаи афзуншаванда буда, барояш $\Phi(0) = 0$ аст, қимати аниқи n -қутрҳои гуногун ҳисоб карда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: фазои Харди – қиматҳои сарадӣ – модули бефосилагии тартиби m -ум – бисёраъзогии алгебравии комплексӣ – наздиккунии беҳтарин – n -қутрҳо.

J.J.ZARGAROV

ABOUT THE EXACT VALUES OF n -WIDTHS OF CLASSES OF ANALYTICAL FUNCTIONS IN THE UNITE DISC IN THE HARDY SPACE

M.Nazarshoev Khorog State University

For the class of analytic function defined by modulus of continuity of m -order and satisfy conditions

$$W_m^r(\Phi) = \left\{ f(z) \in H_2^r : \int_0^t (t-\tau) \omega_m^{2/m}(f^{(r)}, \tau) d\tau \leq \Phi(t) \right\}$$

where $m \in \mathbb{N}$, $r \in \mathbb{Z}_+$, $t > 0$, $\Phi(t)$ – arbitrary continuous increasing functions such that $\Phi(0) = 0$, computed the exact values of the various n -widths.

Key words: Hardy's space – boundary values – module of continuity of m -th order – the complexity of algebraic polynomial – best approximation – n -widths.

УДК 517.927

С.К.СОЛИЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ТИПА ШТУРМА
ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ЧЕТВЁРТОГО ПОРЯДКА

Таджикский национальный университет

Поступила в редакцию 20.04.2012 г.

В работе приводятся условия однозначной разрешимости краевой задачи типа Штурма – Лиувилля для обыкновенных дифференциальных уравнений четвёртого порядка. Определяется функция Грина рассматриваемых краевых задач, при помощи которой записывается явный вид решения этих краевых задач.

Ключевые слова: краевая задача – невырожденность – фундаментальная система решений – функция Грина.

Рассмотрим на отрезке $[a, b]$ дифференциальное уравнение вида

$$(p(x)y''')' - (q(x)y')' = f(x) \quad (a \leq x \leq b). \quad (1)$$

Нас интересуют нетривиальные решения этого уравнения при краевых условиях типа Штурма - Лиувилля

$$l_1(y) \equiv \alpha_0 y(a) + \alpha_3 D_3 y(a) = 0, \quad l_3(y) \equiv \beta_0 y(b) - \beta_3 D_3 y(b) = 0, \quad (2)$$

$$l_2(y) \equiv \alpha_1 y'(a) - \alpha_2 y''(a) = 0, \quad l_4(y) \equiv \beta_1 y'(b) + \beta_2 y''(b) = 0. \quad (3)$$

Здесь через $D_3 y(\cdot)$ обозначена третья квазипроизводная $(p(\cdot)y''')' - q(\cdot)y'$.

Задача (1) – (3) возникает, например (см. также [1]), при описании изгибных колебаний натянутого стержня с коэффициентами жёсткости $p(\cdot)$ и натяжения $q(\cdot)$, закреплённого каким-нибудь образом за концы, при воздействии внешней силы $f(\cdot)$.

Относительно коэффициентов уравнения и граничных условий будем предполагать выполнение следующих условий (далее называемых условиями знакорегулярности коэффициентов):

$$p(x) \in C^2_{[a,b]}, \quad q(x) \in C^1_{[a,b]}, \quad f(x) \in C_{[a,b]}, \quad \text{причём } p(x) > 0,$$

$$q(x) \geq 0 \quad (q(x) \not\equiv 0) \quad \text{при } x \in [a, b];$$

$$\alpha_i \geq 0, \quad \beta_i \geq 0 \quad (i = 0, 1, 2, 3), \quad \text{причём } \alpha_i + \alpha_j > 0, \quad \beta_i + \beta_j > 0 \quad \text{при } i + j = 3.$$

Адрес для корреспонденции: Солиев Сафарбек Курбонхолович. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: rmustaf@list.ru

Отметим, что условия знакорегулярности коэффициентов определяются физическим смыслом задачи, причём последние строгие неравенства означают просто невырожденность граничных условий.

Известно (см. [2]), что для однозначной разрешимости краевой задачи (1) – (3) для любой функции $f(x) \in C_{[a,b]}$ необходимо и достаточно, чтобы однородное уравнение

$$(p(x)y'')'' - (q(x)y')' = 0 \quad (4)$$

при краевых условиях (2), (3) имело только тривиальное решение.

В дальнейшем краевую задачу (1) – (3) будем называть *невырожденной*, если соответствующая однородная задача (4) – (2), (3) имеет только тривиальное решение. Это определение сводит однозначную разрешимость краевой задачи (1) – (3) к её невырожденности, однако саму невырожденность краевой задачи (не всегда имеющей место) следует ещё обосновать.

В настоящей работе это обоснование будет производиться сначала для одного частного случая уравнения (1), когда $q(x) \equiv 0$, затем и для общего случая, на основе принципа максимума. Далее, для невырожденных краевых задач, находится функция Грина, которая позволит записать интегральное представление решения краевой задачи (1) – (3) в явном виде.

Рассмотрим сначала частный случай уравнения (1) при $q(x) \equiv 0$ и, для простоты, рассмотрим его на отрезке $[0, 1]$

$$(p(x)y'')'' = f(x) \quad (0 \leq x \leq 1). \quad (5)$$

Легко проверить, что функции

$$\varphi_1(x) \equiv 1, \quad \varphi_2(x) = x, \quad \varphi_3(x) = \int_0^x \frac{x-t}{p(t)} dt, \quad \varphi_4(x) = \int_0^x \frac{x-t}{p(t)} t dt \quad (6)$$

образуют фундаментальную систему решений однородного уравнения

$$(p(x)y'')'' = 0 \quad (0 \leq x \leq 1). \quad (7)$$

Поэтому общее решение этого уравнения имеет вид

$$y_0(x) = c_1 + c_2x + \int_0^x \frac{x-t}{p(t)} (c_3 + c_4t) dt,$$

где $c_i (i = 1, 2, 3, 4)$ произвольные постоянные. Отсюда, в силу краевых условий (2), (3), получаем следующую относительно c_i систему:

$$\begin{cases} \alpha_0 c_1 + \alpha_3 c_4 = 0, \\ \alpha_1 c_2 - \alpha_2 c_3 = 0, \\ \beta_0 c_1 + \beta_0 c_2 + \beta_0 (\alpha - \beta) c_3 + [\beta_0 (\beta - \gamma) - \beta_3] c_4 = 0, \\ \beta_1 c_2 + (\beta_1 \alpha + \beta_2) c_3 + (\beta_1 \beta + \beta_2) c_4 = 0, \end{cases}$$

где обозначены

$$\alpha = \int_0^1 \frac{dt}{p(t)}, \quad \beta = \int_0^1 \frac{t dt}{p(t)}, \quad \gamma = \int_0^1 \frac{t^2 dt}{p(t)}.$$

Определитель этой системы имеет вид

$$\Delta = \begin{vmatrix} \alpha_0 & 0 & 0 & \alpha_3 \\ 0 & \alpha_1 & -\alpha_2 & 0 \\ \beta_0 & \beta_0 & \beta_0(\alpha - \beta) & \beta_0(\beta - \gamma) - \beta_3 \\ 0 & \beta_1 & \beta_1\alpha + \beta_2 & \beta_1\beta + \beta_2 \end{vmatrix} =$$

$$= \alpha_1\beta_1[\alpha_0\beta_0(\alpha\gamma - \beta^2) + (\alpha_0\beta_3 + \beta_0\alpha_3)\alpha] + \alpha_1\beta_2[\alpha_0\beta_0(\alpha + \gamma - \beta^2) + (\alpha_0\beta_3 + \beta_0\alpha_3)] + \beta_1\alpha_2[\alpha_0\beta_0\gamma + (\alpha_0\beta_3 + \beta_0\alpha_3)] + \alpha_0\beta_0\alpha_2\beta_2. \quad (8)$$

Заметим, что величины α , β , γ , $\alpha + \gamma - 2\beta$ и $\alpha\gamma - \beta^2$ являются положительными.

Пусть $\alpha_1 + \beta_1 > 0$. Тогда в силу условия знакорегулярности коэффициентов имеем $\alpha_1\beta_1 + \alpha_1\beta_2 + \beta_1\alpha_2 > 0$. Если при этом выполняется $\alpha_0 + \beta_0 > 0$, то опять в силу знакорегулярности коэффициентов выполняется $\alpha_0\beta_0 + \alpha_0\beta_3 + \beta_0\alpha_3 > 0$. Отсюда следует, что по крайней мере одно из трёх первых слагаемых правой части равенства (8) является положительным.

Пусть теперь $\alpha_1 = \beta_1 = 0$. Тогда в силу условия знакорегулярности коэффициентов имеем $\alpha_2 \cdot \beta_2 > 0$. Если при этом $\alpha_0 \cdot \beta_0 > 0$, то четвёртое слагаемое $\alpha_0\beta_0\alpha_2\beta_2$ в правой части равенства (8) является положительным.

Таким образом, имеет место утверждение

Теорема 1. Пусть коэффициенты краевой задачи (5) – (2), (3) удовлетворяют условиям знакорегулярности. Пусть, кроме того, при $\alpha_1 + \beta_1 > 0$ выполняется $\alpha_0 + \beta_0 > 0$, а при $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ имеет место $\alpha_0 \cdot \beta_0 > 0$. Тогда краевая задача (5) – (2), (3) является невырожденной.

В случае $q(x) \geq 0$ ($q(x) \not\equiv 0$) невырожденность краевой задачи (1) – (3) можно установить с помощью принципа максимума. Отметим сначала одно свойство решения однородного уравнения (4) при двух граничных условиях (3) (см. [3]):

Лемма. Пусть коэффициенты уравнения (4) и граничные условия (3) обладают свойством знакорегулярности, причём при $q(x) \not\equiv 0$ выполняется $\alpha_1 + \beta_1 > 0$. Тогда всякое решение $y(x)$ уравнения (4), удовлетворяющее граничным условиям (3), либо постоянно, либо строго монотонно, причём возрастает (постоянно или убывает) на (a, b) тогда и только тогда, когда $D_3y(x) \equiv c < 0$ ($= 0$, или > 0).

Доказательство этой леммы приведено также в [4].

Замечание. Если в условиях леммы $q(x) \equiv 0$ и, при этом, $\alpha_1 = \beta_1 = 0$, то $y''(x) \equiv 0$ и решением будет любая линейная функция, однако уточнить направление монотонности в этом случае невозможно.

Из этой леммы следует следующий принцип максимума для уравнения (4):

Теорема 2. Пусть однородное уравнение (4) при граничных условиях (3) обладает свойством знакорегулярности, причём при $q(x) \equiv 0$ выполняется $\alpha_1 + \beta_1 > 0$. Тогда решение $y(x) \not\equiv \text{const}$ уравнения (4), удовлетворяющее граничным условиям (3), достигает своего экстремума только на концах промежутка (a, b) .

Рассмотрим теперь однородное уравнение (4) вместе с граничными условиями (2), (3). Покажем, что при условии знакорегулярности коэффициентов однородная краевая задача (4) – (2), (3) имеет в (a, b) только тривиальное решение.

Действительно, в силу теоремы 2 решение $y(x) \not\equiv \text{const}$ уравнения (4), удовлетворяющего граничным условиям (3), является строго монотонной функцией на промежутке (a, b) и принимает свои экстремумы в граничных точках a и b .

Пусть, например, $D_3 y(x) \equiv c > 0$. Тогда в силу леммы $y(x)$ – монотонно убывающая на (a, b) функция и $y(a) = y_{\max}$, $y(b) = y_{\min}$. Отсюда и из граничных условий (2) имеем $y(a) \leq 0$ и $y(b) \geq 0$. Это означает, что $y_{\max} = y_{\min} = 0$, то есть $y(x) \equiv 0$, $(a \leq x \leq b)$.

Аналогично показывается, что при $D_3 y(x) < 0$ также $y(x) \equiv 0$ $(a \leq x \leq b)$.

Пусть теперь $c = 0$. Тогда в силу леммы $y(x) \equiv \text{const}$, если $q(x) \not\equiv 0$ или $q(x) \equiv 0$, но $\alpha_1 + \beta_1 > 0$. Поэтому из (2) следует $\alpha_0 y(a) = 0$ и $\beta_0 y(b) = 0$. Отсюда, если $\alpha_0 + \beta_0 > 0$, то $y(a) \cdot y(b) = 0$, то есть $y(x) \equiv 0$ $(a \leq x \leq b)$.

Таким образом, однородная краевая задача (4) – (2), (3) имеет в (a, b) только тривиальное решение. Отсюда следует

Теорема 3. *Краевая задача (1) – (3), обладающая свойством знакорегулярности коэффициентов, является невырожденной.*

Замечание. Утверждение теоремы 3 остаётся справедливым, если $q(x) \equiv 0$, но при этом $\alpha_1 + \beta_1 > 0$ и $\alpha_0 + \beta_0 > 0$, или $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ и $\alpha_0 \cdot \beta_0 > 0$.

В дальнейшем, предполагая краевую задачу (1) – (3) знакорегулярной, попытаемся найти интегральное представление решения $y(x)$ этой задачи через правую часть $f(x)$ уравнения (1) в виде

$$y(x) = \int_a^b G(x, s) f(s) ds. \quad (9)$$

Определение. *Функцией Грина* краевой задачи (1) – (3) будем называть любую функцию $G(x, s)$, позволяющую получить решение $y(x)$ этой задачи в виде (9).

Данное определение приведено в [3], и оно позволяет записывать функцию Грина краевой задачи в явном виде, откуда непосредственно вытекают её основные свойства (см. также [5]).

Теорема 4. *Для краевой задачи (1) – (3), обладающей свойством знакорегулярности, существует единственная функция Грина.*

Доказательство. Известно, что если $\bar{y}(x)$ – какое-то частное решение уравнения (1) и $\varphi_i(x)$ ($i = \overline{1, 4}$) – фундаментальная система решений однородного уравнения (4), то общее решение $y(x)$ уравнения (1) записывается в виде

$$y(x) = \bar{y}(x) + \sum_{i=1}^4 c_i \varphi_i(x), \quad (10)$$

где c_i – произвольные постоянные. Частное решение $\bar{y}(x)$ может быть записано в виде

$$\bar{y}(x) = \int_a^x K(x, s)f(s)ds, \quad (11)$$

где $K(x, s)$ - функция Коши (см. [2]) уравнения (4):

$$K(x, s) = \frac{1}{p(s)W(s)} \begin{vmatrix} \varphi_1(s) & \varphi_2(s) & \varphi_3(s) & \varphi_4(s) \\ \varphi_1'(s) & \varphi_2'(s) & \varphi_3'(s) & \varphi_4'(s) \\ \varphi_1''(s) & \varphi_2''(s) & \varphi_3''(s) & \varphi_4''(s) \\ \varphi_1(x) & \varphi_2(x) & \varphi_3(x) & \varphi_4(x) \end{vmatrix},$$

а $W(x)$ –определитель Вронского системы функций $\varphi_i(x)$.

Если положить

$$G_0(x, s) = \begin{cases} K(x, s), & a \leq s \leq x \leq b, \\ 0, & a \leq x \leq s \leq b, \end{cases}$$

то для частного решения $\bar{y}(x)$ получим интегральное выражение с постоянными пределами вида

$$\bar{y}(x) = \int_a^b G_0(x, s)f(s)ds. \quad (12)$$

В силу невырожденности краевой задачи (1) – (3), мы можем считать, что фундаментальная система решений $\varphi_i(x)$ является биортогональной набору функционалов l_j , то есть $l_j(\varphi_i) = \delta_{ij}$, где δ_{ij} – символ Кронекера. Поэтому из равенства (10) находим $c_j = -l_j(\bar{y}) (j = \overline{1,4})$, следовательно, для решения $y(x)$ краевой задачи (1) – (3) получим выражение

$$y(x) = \bar{y}(x) - \sum_{j=1}^4 \varphi_j(x)l_j(\bar{y}).$$

Отсюда, в силу (12) получаем

$$y(x) = \int_a^b G_0(x, s)f(s)ds - \sum_{j=1}^4 \varphi_j(x)l_j \left(\int_a^b G_0(x, s)f(s)ds \right). \quad (13)$$

В силу известных свойств функции Коши $K_x^{(i)}(x, x) = 0$ при $i = 0,1,2$. Поэтому из (11) имеем

$$\bar{y}^{(i)}(x) = \int_a^x K_x^{(i)}(x, s)f(s)ds \quad (i = 0,1,2).$$

Отсюда для функционалов $l_j(\bar{y})$ видов (2) и (3) получаем

$$l_1(\bar{y}) = l_2(\bar{y}) = 0,$$

$$l_3(\bar{y}) = \int_a^b l_3(K(b, s))f(s)ds, \quad l_4(\bar{y}) = \int_a^b l_4(K(b, s))f(s)ds.$$

Обозначая здесь $\psi_j(s) = l_j(K(b, s)) (j = 3,4)$, получаем из (13)

$$\begin{aligned}
y(x) &= \int_a^b G_0(x, s) f(s) ds - \int_a^b [\varphi_3(x)\psi_3(s) + \varphi_4(x)\psi_4(s)] f(s) ds = \\
&= \int_a^b [G_0(x, s) - \varphi_3(x)\psi_3(s) - \varphi_4(x)\psi_4(s)] f(s) ds.
\end{aligned}$$

Сравнивая полученное выражение с (9), получаем

$$G(x, s) = G_0(x, s) - \varphi_3(x)\psi_3(s) - \varphi_4(x)\psi_4(s), \quad (14)$$

что доказывает существование функция Грина краевой задачи (1) – (3).

Единственность функции Грина краевой задачи (1) – (3) показывается стандартным способом. Теорема 4 доказана.

Явный вид (14) функции Грина краевой задачи (1) – (3) позволяет определить её основные свойства:

- 1) $G(x, s)$ непрерывна вместе со своими производными по x до порядка четвёртого в каждом треугольнике $a \leq x \leq s \leq b$, $a \leq s \leq x \leq b$;
- 2) для любого фиксированного значение $s \in (a, b)$ по x удовлетворяет однородному уравнению (4);
- 3) для любого фиксированного значение $s \in (a, b)$ по x удовлетворяет краевым условиям (2), (3);
- 4) на диагонали $x = s$ удовлетворяет условиям непрерывности вместе с производными $\frac{\partial G}{\partial x}$, $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}$ и условию скачка третьей квазипроизводной, взятой по x

$$D_3 G(s - 0, s) - D_3 G(s + 0, s) = 1.$$

Функция Грина $G(x, s)$ краевой задачи (1) – (3) в случае $q(x) \equiv 0$, $a = 0$ и $b = 1$ примет более конкретный вид, так как в этом случае функции (6) образуют фундаментальную систему решений соответствующего однородного уравнения (7).

Функция Коши уравнения (7) имеет вид

$$K(x, s) = x\varphi_3(s) - \varphi_4(s) - s\varphi_3(x) + \varphi_4(x) = \int_s^x \frac{(x-t)(t-s)}{p(t)} dt \quad (s < x).$$

Нетрудно также определить значение функционалов

$\psi_j(s) = l_j(K(1, s))$ ($j = 3, 4$) для уравнения (7):

$$\psi_3(s) = \beta_0[\varphi_3(s) - \varphi_4(s) - s(\alpha - \beta) + (\beta - \gamma)] - \beta_3,$$

$$\psi_4(s) = \beta_1[\varphi_3(s) - s\alpha + \beta] + \beta_2(1 - s).$$

Поэтому из (14) получаем следующее выражение для функции Грина $G(x, s)$ краевой задачи (4) – (2), (3):

$$\begin{aligned}
G(x, s) &= G_0(x, s) - \varphi_3(x)[\beta_0(\varphi_3(s) - \varphi_4(s)) - \beta_0(\alpha - \beta)s + \beta_0(\beta - \gamma) - \beta_3] - \\
&\quad - \varphi_4(x)[\beta_1\varphi_3(s) - (\beta_1\alpha + \beta_2)s + (\beta_1\beta + \beta_2)],
\end{aligned}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Гантмахер Ф.Р., Крейн М.Г. Осцилляционные матрицы, ядра и малые колебания механических систем – М. -Л. : ГИТТЛ, 1950
2. Коддингтон Э.А., Левинсон Н. Теория обыкновенных дифференциальных уравнений – М.:ИЛ, 1958.
3. Покорный Ю.В и др. Дифференциальные уравнения на геометрических графах – М.:Физматлит, 2004, 268 с.
4. Мустафокулов Р. – Вестник Национального университета, серия математики, 2004, т.19, № 1, с. 68-81.
5. Мустафокулов Р. – Материалы Республ. научной конф. “Компл. анализ и неклассические системы дифференц. уравн.”, посвящ. 75-летию академика АН РТ Джураева А.Дж. – Душанбе, 2007, с. 44-46.

С.Қ.СОЛИЕВ

ТАДҚИҚИ МАСЪАЛАИ КАНОРИИ НАВЪИ ШТУРМ БАРОИ МУОДИЛАҲОИ ДИФФЕРЕНСИАЛИИ ТАРТИБИ 4-УМ

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Дар мақола шартҳои яққимата ҳалшаванда будани масъалаи канорӣ нави Штурм-Лиувилл барои муодилаҳои дифференсиалии оддии тартиби чорум оварда шудаанд. Барои чунин масъалаҳо функсияи Грин муайян карда шудааст, ки бо ёри он ҳалли масъалаи канорӣ ба намуди ошкор навишта мешавад.

Калимаҳои калидӣ: масъалаи канорӣ – ҳалшавандагӣ – системаи фундаменталии ҳалҳо – функсия Грин.

S.K.SOLIEV

INVESTIGATION OF THE BOUNDARY – VALUE PROBLEM THE STURM’S TYPE FOR DIFFERENTIALS EQUATIONS OF THE FOURTH ORDER

Tajik National University

In paper nondegeneracy of the boundary- value problem the type of Sturm for one differential equation of the 4-th order are established. Explicit form of the Greens function is defined.

Key words: boundary – value problem – nondegeneracy – fundamental system of solutions – Greens function

УДК 535.21:536.48:538:953

Т.Х.САЛИХОВ

ТЕПЛОВАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ В ОПТОАКУСТИКЕ
(ОБЗОР).

ЧАСТЬ III. ТЕПЛОВАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ В ФОТОАКУСТИКЕ
ТВЁРДЫХ ТЕЛ

Таджикский национальный университет

Поступила в редакцию 22.09.2011 г.

Выполнен анализ экспериментальных и теоретических работ по генерации нелинейного ФА-сигнала при микрофонной регистрации сигнала. Выявлено, что характеристики нелинейного ФА-сигнала определяются через теплофизические и оптические величины и температурные коэффициенты этих величин.

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

Как было отмечено выше [1,2], линейная теория ФА-эффекта [3] в режиме тепловой нелинейности (ТН), когда система генерирует нелинейный ФА-сигнал неприемлема и возникает необходимость экспериментального и теоретического исследования характеристик этого сигнала. Целью данного раздела обзора является анализ работ, посвященных решению этой проблемы, когда регистрация сигнала производится микрофоном.

Впервые регистрация нелинейного ФА-отклика газомикрофонным способом проведена в [4]. В теоретической части этой работы авторы предположили, что амплитуда ФА-сигнала определяется функциональной зависимостью $A = KP_0\mu_s(\omega)\cos(\omega t)$, где K – постоянная, определяемая температурными зависимостями теплофизических и оптических параметров газа и образца. Это позволило авторам представить температурную зависимость коэффициента температуропроводности в виде

$$\mu_s(T) = \mu_{s0}(1 + QP_0 \cos \omega t), \quad (1)$$

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

где Q – величина, характеризующая нелинейность системы. Тогда для амплитуды генерируемого ФА-сигнала можно записать выражение

$$A \approx KP_0\mu_{s0}[\cos(\omega t) - \frac{QP}{4}\cos(2\omega t)]. \quad (2)$$

Очевидно, что второе слагаемое в (2) соответствует второй гармонике (ВГ) сигнала и ее амплитуду можно представить в виде $A_{2\omega} \approx A_{\omega}^2 Q/4$. Чтобы доказать справедливость полученных качественных соотношений авторы специально изготовили образцы, состоящие из медных полос толщиной 2 мм, изолированных 0,5 миллиметровыми щелями, а также слоистую систему из Fe_2O_3 – резины и ломки полистирола толщиной 4 мм. Таким способом авторы получили образцы с низким значением теплопроводности. Созданная ими установка позволяла выполнять сканирование образца как по глубине, так и по поверхности. Очевидно, что при сканировании величина сигнала от медных полос, благодаря большому значению κ_s , огромна. Именно этот результат и был получен при глубинном сканировании. При этом для слоистой системы было четко обнаружено наличие микронных слоёв посредством ВГ, а сигнал от первой гармоники оказался слабо чувствительным к микроструктуре. Результаты двумерного сканирования на поверхности образца, как и по его глубине, однозначно показали высокое пространственное разрешение изображений, получаемых по сигналу ВГ.

Теоретическое рассмотрение влияния ТН на характеристики ФА- сигнала также выполнено в [5]. Однако ввиду того, что в данной работе рассматривалась двухслойная модель (образец и буферный газ) ФА-ячейки, термоволновая задача решалась без привязки к реальной геометрии эксперимента, а результаты, полученные в ней, носят лишь качественный характер. Авторами отдельно не выделены вклады ТН теплофизических и оптических величин в основную и ВГ генерируемого сигнала.

В [6] экспериментально исследовалось влияние ТН на амплитуду основной гармоники ФА-сигнала, где в качестве образца использовался эбонит, являющийся сильнопоглощающим в оптическом диапазоне и с низким коэффициентом теплопроводности ($\kappa = 0.130 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$). В качестве источника оптического излучения использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны $\lambda = 515 \text{ нм}$. На рис. 1 представлена экспериментальная кривая зависимости нормированного значения амплитуды ФА-сигнала $K = A/A_0$ от интенсивности падающего оптического излучения I_0 (кривая 2).

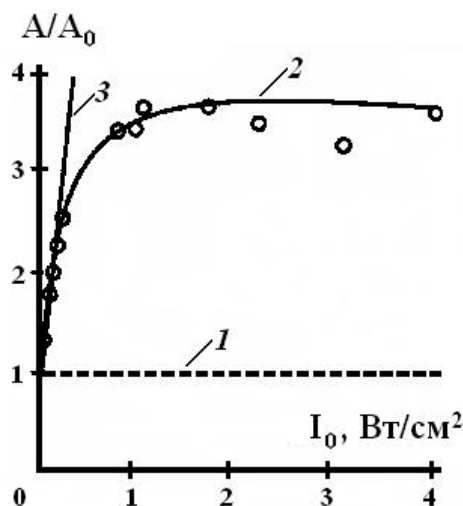


Рис. 1. Зависимость нормированного значения амплитуды ФА - сигнала A/A_0 на частоте 173 Гц от интенсивности излучения I_0 : светлые кружки – эбонит, 1 – сталь, 2 – найденная эмпирическая зависимость для эбонита, 3 – линейная аппроксимация зависимости для эбонита [6].

Авторам удалось найти аппроксимационное выражение $K = 1 + K_0(1 - e^{-bI_0})$, где $K_0 = 2.6$ и $b = 3.131 \text{ см}^2 / \text{Вт}$. Видно, что эта зависимость состоит из двух областей: $0 < I_0 < 1$ (Вт/см²) и $1 < I_0 < 5$ (Вт/см²). Для значений I_0 , соответствующих первой области, измеренные значения K при увеличении и при уменьшении I_0 совпали друг с другом. Это означает, что в данном случае отсутствует необратимая термическая деструкция образцов. Во второй области значения K при увеличении I_0 и последующем плавном ее уменьшении друг от друга отличаются. Следовательно, при этих значениях I_0 из-за существенного повышения температуры возникают деструктивные изменения на поверхности образца (визуально они проявляются в её «почернении»). По этой причине при значениях $I_0 > 5$ Вт/см² измерения не проводились. По-видимому, результаты экспериментальных исследований этих авторов соответствуют случаю, когда одновременно становится важным учитывать не только ТН, обусловленную теплофизическими и оптическими параметрами среды, но и особенностями термической деструкции образца, т.е. кинетикой его химического разложения (пятый тип ТН, согласно нашей классификации[1]). Очевидно, что в данном случае ФА-сигнал состоит из суммы линейной δP_L и нелинейной составляющей δP_{NL} . Однако теория генерации δP_{NL} , одновременно учитывающая все эти факторы на данном этапе, отсутствует.

Экспериментальное исследование особенностей второй гармоники ФА-сигнала, генерируемого образцом из никеля, проведено недавно в [7]. Измерения проводились в

частотном диапазоне $\omega = (70 - 250) \Gamma\text{ц}$, а мощность луча варьировалась в пределах $P_0 = (10 - 120) \text{mW}$. В теоретической части данной работы решалась термоволновая задача лишь для образца, причем в приближении полубесконечной среды и принималась во внимание лишь температурная зависимость теплоемкости и теплопроводности системы. Для амплитуды и фазы были получены следующие выражения:

$$A_{2\omega} = K_{cell} \frac{\chi_s \sqrt{2\chi_g}}{64k_s^2} \left| \sqrt{2}(\delta_2 - \delta_1) - (\delta_2 - 2\delta_1) \right| \frac{I_0^2}{\sqrt{\omega^3}}, \quad (3)$$

$$\varphi_{2\omega} = \begin{cases} \frac{3\pi}{4} [\text{rad}] = 135^\circ \dots \text{if } \delta_2 - \delta_1 > 0, \\ -\frac{\pi}{4} [\text{rad}] = -45^\circ \dots \text{if } \delta_2 - \delta_1 < 0. \end{cases} \quad (4)$$

На рис.2 показаны экспериментальные зависимости амплитуд сигналов от мощности падающего излучения, откуда видно прекрасное совпадение теории с экспериментом. Однако, совпадение результатов эксперимента с теорией вовсе не означает, что она не лишена недостатков. Сам факт того, что для решения термоволновой задачи было принято приближение полубесконечной среды, в лучшем случае, означает, что здесь рассматривается случай термически толстых образцов. Также не учтено влияние ТН оптических величин на характеристики генерируемого сигнала.

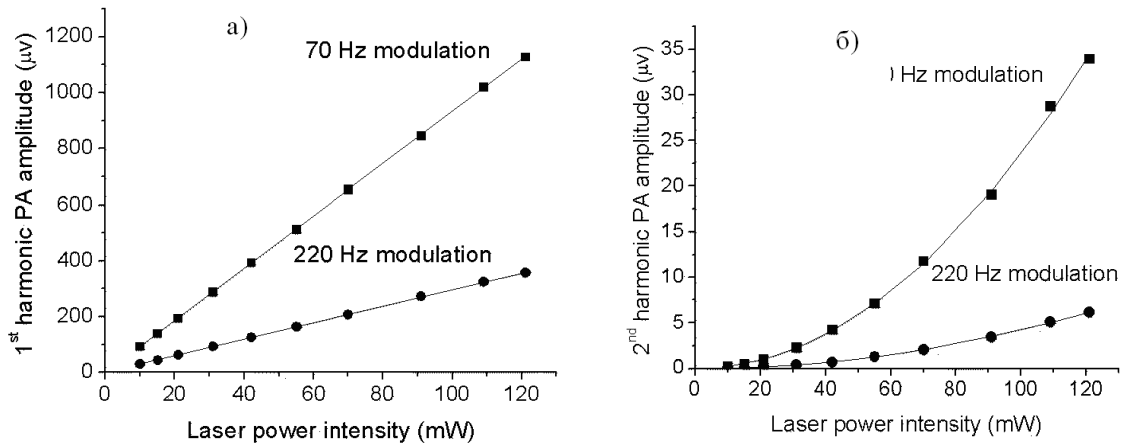


Рис.2. Частотная зависимость амплитуд основной и второй гармоники ФА сигнала, генерируемое никелем [7].

Целенаправленное и систематическое теоретическое исследование генерации нелинейного ФА-сигнала на основной и второй гармониках проведено в [8-14]. Подчеркнем, что эти работы были стимулированы результатами экспериментальных работ [6], где в качестве образца был использован эбонит – низкотеплопроводящая система. Авторы, прежде всего, определили влияние ТН теплофизических величин на стационарное и не-

стационарное температурное поле в ФА-камере и оказалось, что: 1) наличие ТН $\kappa_s(T)$ с $\delta_{2s} > 0$ приводит к тому, что температура поверхности образца будет ниже, чем в случае отсутствия ТН и линейная зависимость температуры поверхности образца от интенсивности освещения постепенно переходит к степенной (рис.3 и 4); 2) нагрев поверхности подложки, контактирующей с образцом, в 30-50 раз меньше, чем облучаемой поверхности образца. Используя этот результат, в дальнейшем авторы упомянутых работ пренебрегли подложкой что и позволило им создать теорию генерации нелинейного ФА-сигнала для двухслойной модели ФА-камеры. Разумеется, эти результаты могут быть использованы только для систем с низким значением $\kappa_s(T)$.

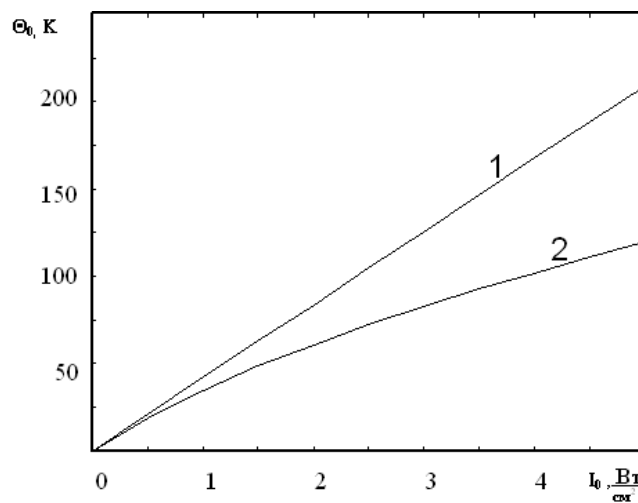


Рис.3. Зависимость приращения температуры освещенной поверхности образца от I_0 согласно линейной (1) и нелинейной (2) теорий [8,12].

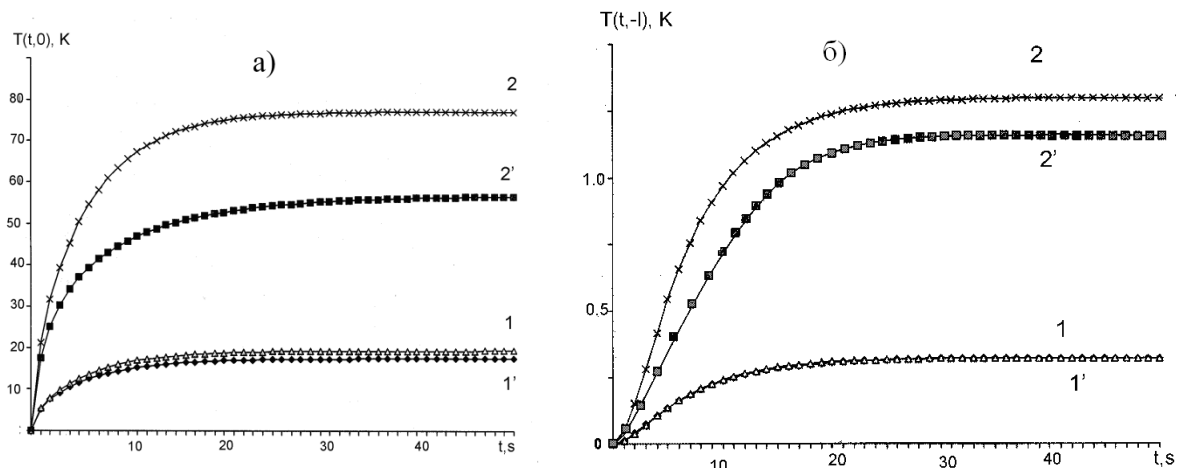


Рис. 4. Временные зависимости температуры на границе образец – воздух а), подложка – образец б) в ФА камере при $I_0 = 0.5 \hat{A}\hat{\delta} / \hat{m}^2$ и $I_0 = 2 \hat{A}\hat{\delta} / \hat{m}^2$ для линейной (кривые 1 и 2) и нелинейной (кривые 1' и 2') моделей [9,12].

Ввиду того, что рассматриваемая проблема является достаточно сложной, авторами на первом этапе была учтена лишь ТН от теплофизических параметров газа и образца, а затем было учтено влияние температурной зависимости от оптических величин. Для первого случая, принимая во внимание, что $\delta p_L = (\gamma p_0 \theta_L / T_0 l_g \sigma_g)$, для суммарного акустического возмущения давления на основной частоте $\delta p_F = \delta p_L + \delta p_{1N}$ было получено выражение

$$\delta p_{1F} = \delta p_L K_{1N} \exp(-i\Psi_{1N}),$$

где K_{1N} и Ψ_{1N} являются соответственно коэффициентами нелинейности и сдвига фазы первой гармоники и определяются выражениями $K_{1N} = (U_1^2 + U_2^2)^{1/2}$, $\Psi_{1N} = \arctg(U_2 / U_1)$,

$$U_1 = 1 - (\delta_{2s} + \Delta_g \delta_{2g}) \Theta_0 - \Theta_0 \Delta_s \delta_{2s} \varphi_1(\mu_s \beta), U_2 = \Theta_0 \Delta_s \delta_{2s} \varphi_2(\mu_s \beta)$$

$$\varphi_1(\beta \mu_s) = \frac{\beta^3 \mu_s^3 (1 + \beta \mu_s) - 2(\beta \mu_s - 4)}{\beta^4 \mu_s^4 + 4}, \quad \varphi_2(\beta \mu_s) = \frac{\beta \mu_s [\beta^2 \mu_s^2 + 2(1 - \beta \mu_s)]}{\beta^4 \mu_s^4 + 4}.$$

Выписанные выше выражения показывают, что частотные зависимости амплитуды и фазы исследуемой нелинейной составляющей ФА-сигнала являются достаточно сложными, но они могут быть определены численно. В этой связи авторы использовали характерную частоту процесса $\omega_c = 2\chi\beta^2$, при которой длина тепловой диффузии μ_s равна длине оптического поглощения β^{-1} и в дальнейшем выделили области низких $\omega \ll \omega_c$ (или $\mu_s \beta \gg 1$) и высоких $\omega \gg \omega_c$ (или $\mu_s \beta \ll 1$) частот. Тогда для предельных случаев справедливы выражения

$$\frac{\delta p_F}{\delta p_L} = K_{1N(0)} = 1 + \frac{\Theta_0}{2} [(\delta_{2g} + \alpha_{Tg} - \delta_{1g}) - 2(\delta_{1s} - \alpha_T)], \text{ при } \beta \mu_s \ll 1, \quad (5)$$

$$\frac{\delta p_F}{\delta p_L} = K_{1N(\infty)} = 1 + \frac{\Theta_0}{2} [(\delta_{2g} + \alpha_{Tg} - \delta_{1g}) - (\delta_{1s} - \alpha_T + \delta_{2s})], \text{ при } \beta \mu_s \gg 1, \quad (6)$$

где $K_{1N(0)}$, $K_{1N(\infty)}$ соответствуют низко- и высокочастотным значениям величины $K_{1N}(\omega)$. Отсюда следует, что при $\mu_\beta \gg \mu_s$ температурная зависимость коэффициента теплопроводности образца не влияет на амплитуду нелинейного ФА-сигнала. Нетрудно заметить, что зависимость амплитуды генерируемого нелинейного ФА-сигнала от интен-

сивности падающего луча определяется зависимостью величины Θ_0 от I_0 , что представляется вполне естественным, и эта зависимость для рассматриваемого случая с ростом I_0 переходит от линейной к степенной с последующим переходом к зависимости $\Theta_0 \sim I_0^{1/2}$. На рис. 5 (а и б) приведены зависимости нормированной к линейной составляющей суммарной амплитуды ФА-сигнала и фазы от $\beta\mu_s$ для эбонита. Видно, что с ростом Θ_0 амплитуда ФА-сигнала возрастает, а в предельных случаях $\mu_s\beta \gg 1$, $\mu_s\beta \ll 1$ переходит к асимптотическим значениям. Из частотной зависимости $\Psi_{1N}(\omega)$ обнаруживается возрастание нелинейной составляющей фазы ФА-сигнала с ростом Θ_0 . При этом с ростом Θ_0 максимум фазы смещается в область высоких частот. Этот факт указывает на то, что фаза ФА-сигнала является более чувствительной к рассматриваемому виду тепловой нелинейности. Исходя из этого авторы рекомендуют выполнить измерения нелинейной составляющей ФА-сигнала в области частот, соответствующих условию $\beta\mu_s \sim 1$.

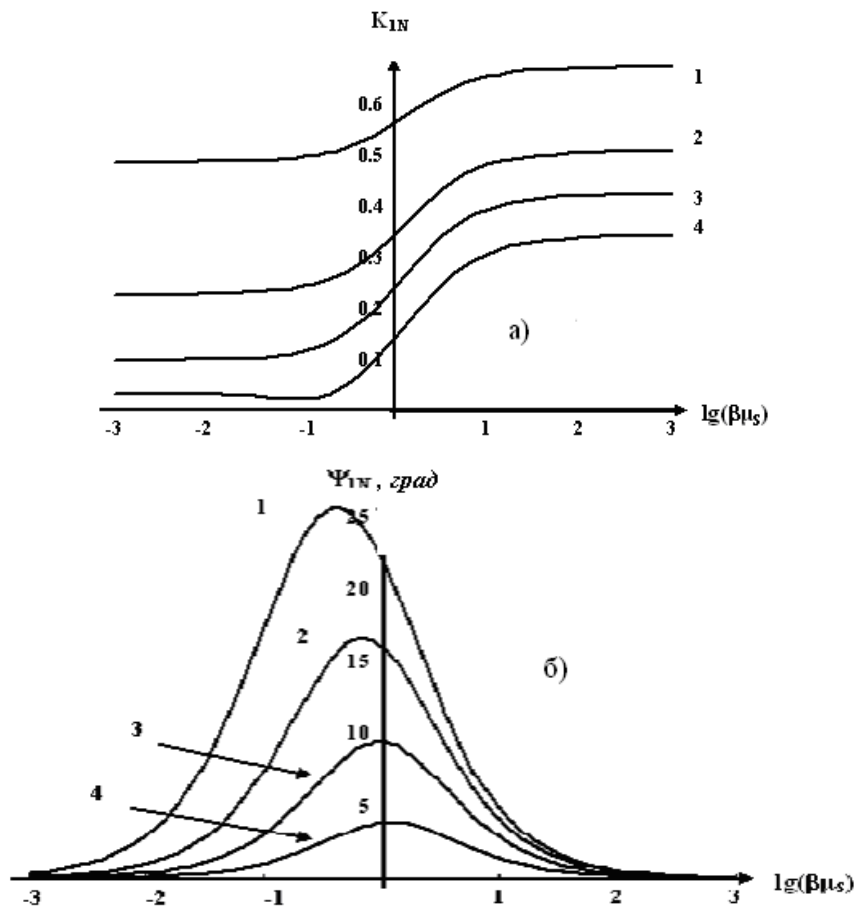


Рис.5. Зависимости коэффициента тепловой нелинейности K_N (а) и нелинейной составляющей фазы Ψ_{1N} (б) от $\lg(\beta\mu_s)$ для образца из эбонита при разных значениях температуры Θ_0 (в градусах К) 1 – 40, 2 – 60, 3 – 70, 4 – 75 [13].

Из (5) и (6) следует весьма важное выражение

$$\left| \frac{\delta p_{1N(0)}}{\delta p_{1N(\infty)}} \right| = \frac{|\delta_{2g} + \alpha_{Tg} - \delta_{1g} - (\delta_{1s} - \alpha_{Ts} + \delta_{2s})|}{|\delta_{2g} + \alpha_{Tg} - \delta_{1g} - 2(\delta_{1s} - \alpha_{Ts})|}, \quad (7)$$

которое позволяет оценить насколько уменьшается амплитуда нелинейной составляющей ФА-сигнала при переходе от низкочастотной области к высокочастотной.

В [13] для акустического колебания давления на удвоенной частоте получено выражение

$$\delta p_{2N}(\omega, t) = \frac{\eta p_0 \mu_{2g} \beta^2 I_0^2 \mu_s^4 D_1(\omega) D_2(\omega)}{32 \sqrt{2} l_g T_0 (\kappa_s^{(0)})^2} \exp[i(2\omega t - \Psi_2)], \quad (8)$$

в котором использованы следующие обозначения:

$$D_1(\omega) = \frac{\beta^2 \mu_s^2 + (\beta\mu_s + 2)^2}{((\beta\mu_s + 1)^2 + 1)^2}, \quad D_2(\omega) = \sqrt{F_1^2(\omega) + F_2^2(\omega)},$$

$$F_1(\omega) = \frac{(\sqrt{2} - 1)}{\sqrt{2}} (2\delta_{2g} - \delta_{1g}) - \delta_{2s} - \beta^2 \mu_s^2 (\delta_{1s} - \delta_{2s}) (f_1 G_1 + f_2 G_2),$$

$$F_2(\omega) = \beta^2 \mu_s^2 (\delta_{1s} - \delta_{2s}) (f_1 G_2 - f_2 G_1), \quad G_1(\omega) = \frac{\mu_s \beta (\mu_s \beta - 2)}{((\mu_s \beta - 1)^2 + 1)^2},$$

$$G_2(\omega) = \frac{2(\mu_s \beta - 1)}{((\mu_s \beta - 1)^2 + 1)^2},$$

$$f_1(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2} + 1} \left[1 - \frac{2\sqrt{2}(\sqrt{2} + 1)}{\mu_s \beta ((\sqrt{2}\beta\mu_s + 1)^2 + 1)} - \frac{4\sqrt{2}(\sqrt{2} + 1)^2}{\beta\mu_s ((\beta\mu_s + \sqrt{2} + 1)^2 + (\sqrt{2} + 1)^2)} \right],$$

$$f_2(\omega) = \frac{2\sqrt{2}}{\beta\mu_s} \left(\frac{2(\beta\mu_s + \sqrt{2} + 1)}{(\beta\mu_s + \sqrt{2} + 1)^2 + (\sqrt{2} + 1)^2} - \frac{1}{\mu_s \beta} \frac{\beta\mu_s + \sqrt{2}}{(\sqrt{2}\beta\mu_s + 1)^2 + 1} \right),$$

$$\Psi_2 = \frac{\pi}{4} + \Psi_{2(1)} + 2\Psi_{2(2)}, \quad \Psi_{2(1)} = \arctg(F_1 / F_2), \quad \Psi_{2(2)} = \arctg\left(\frac{\beta\mu_s + 2}{\beta\mu_s}\right).$$

Из (8) видно, что зависимость амплитуды второй гармоники ФА-сигнала от интенсивности падающего луча является квадратичной, а частотные зависимости амплиту-

ды и фазы являются достаточно сложными и могут быть вычислены лишь численно. Для предельных случаев (области низких $\omega \ll \omega_c$ и высоких $\omega \gg \omega_c$ частот) из (8) следуют формулы

$$\delta P_{2(0)}(2\omega, t) = \frac{\gamma P_0 A_0^2 \beta^2 I_0^2 \mu_s^2 \mu_{2g}}{16\sqrt{2} l_g T_0 \kappa_{s0}^2} K_{2(0)} \exp[i(2\omega t - 3\pi/4)] \text{ при } \omega \ll \omega_c, \quad (9)$$

$$\delta P_{2(\infty)}(2\omega, t) = \frac{\gamma P_0 A_0^2 \beta^2 I_0^2 \mu_s^4 \mu_{2g}}{32\sqrt{2} l_g T_0 \kappa_{s0}^2} K_{2(\infty)} \exp[i(2\omega t - 5\pi/4)] \text{ при } \omega \gg \omega_c, \quad (10)$$

где $K_{2(0)} \approx (2 + \sqrt{2})^{-1} (2\delta_{2g} - \delta_{1g} - \sqrt{2}\delta_{1s} - 2\delta_{2s})$, $K_{2(\infty)} = (2 + \sqrt{2})^{-1} (2\delta_{2g} - \delta_{1g}) - \delta_{1s}$ – комбинация термических коэффициентов теплофизических величин газа и образца для соответствующих случаев. Также следует, что $\delta P_{2N(0)}(2\omega) \sim \omega^{-3/2}$, в то время как $\delta P_L(\omega) \sim \omega^{-1}$, а запаздывание фазы $\Psi_{2(0)} = 3\pi/4$, в то время как для основной гармоники $\Psi_1 = \pi/2$.

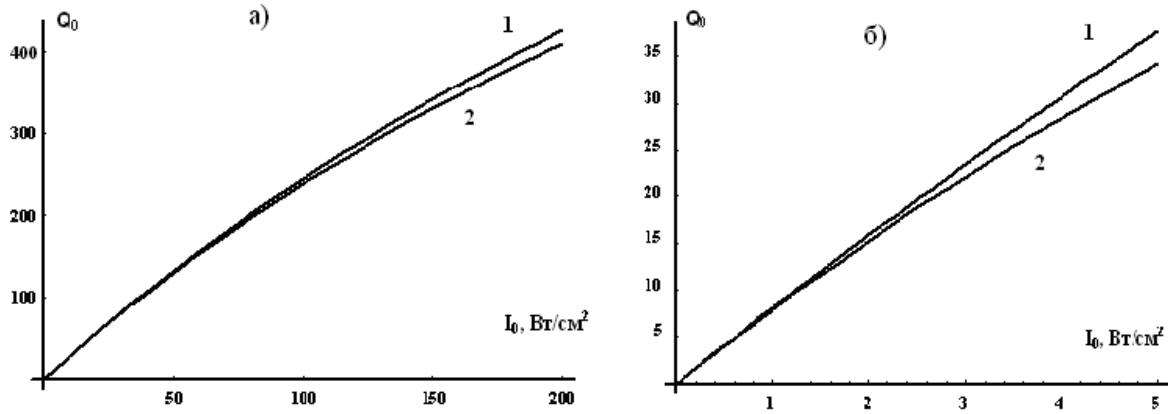


Рис. 6. Зависимость температуры освещенной поверхности θ_0 от I_0 для кварцевого стекла (при: $\delta_3 = -5 \cdot 10^{-4}$ [K⁻¹] на полосе $\lambda = 9.5 \mu\text{K}$ (1) и $\delta_3 = -39 \cdot 10^{-5}$ [K⁻¹] на полосе $\lambda = 8 \mu\text{K}$ (2), а также значения $\delta_1 = 0.213 \cdot 10^{-3}$ [K⁻¹], $\delta_2 = -34 \cdot 10^{-3}$ [K⁻¹] в интервале 300-800 [K], $k_s^{(0)} = 1.36 \text{Bm}/\text{м} \cdot \text{K}$, $k_g^{(0)} = 0.025 \text{Bm}/\text{м} \cdot \text{K}$, $l = 10^{-3} \text{м}$, $l_g = 5 \cdot 10^{-2} \text{м}$, $A_0 = 0,8$ (а), и ПЭВД (при: $\delta_3 = -3 \cdot 10^{-3}$ [K⁻¹], на полосе $\lambda = 10.4 \mu\text{K}$ (1) и $\delta_3 = -56 \cdot 10^{-4}$ [K⁻¹] на полосе $\lambda = -8.5 \mu\text{K}$ (2)), а также значения $\delta_1 = 26.8 \cdot 10^{-3}$ [K⁻¹], $\delta_2 = -1.85 \cdot 10^{-3}$ [K⁻¹] в интервале 293-383 [K], $k_s^{(0)} = 0.3 \text{Bm}/\text{м} \cdot \text{K}$, $k_g^{(0)} = 0.025 \text{Bm}/\text{м} \cdot \text{K}$, $l = 10^{-3} \text{м}$, $l_g = 5 \cdot 10^{-2} \text{м}$, (б) [14].

В [10,14] также теоретически исследовано влияние температурной зависимости поглощательной способности среды $A(T)$ на характеристики нелинейного ФА-отклика. Для этого температурная зависимость $A(T)$ была представлена в виде $A(T) = A_0(1 + \delta_3 T')$. Для температуры освещенной поверхности образца было получено выражение

$$\Theta_0 = \{[(1 + g - b_1 \delta_3)^2 + 2b_1(\delta_{2s} + b\delta_{2g})]^{1/2} - (1 + g - b_1 \delta_3)\}(\delta_{2s} + g\delta_{2g})^{-1}, \quad (11)$$

где $g = l\kappa_{g0} / l_g \kappa_{s0}$, $b_1 = U_0 A_0 / 2\kappa_{s0}$. На рис.6 показаны зависимости Θ_0 от I_0 для кварцевого стекла и ПЭВД при двух значениях δ_3 . Из рисунка следует, что при низких значениях I_0 искомые зависимости являются линейными, а с ростом I_0 начинается отклонение от этой линейности. Тогда вклад от ТН оптических величин в основную гармонику определяется выражением

$$\left| \frac{\delta p_F}{\delta p_L} \right| - 1 = K_{1N} \Theta_0, \quad (12)$$

где $K_{1N} = 2\delta_{3s} - 0,5(\delta_{1s} + \delta_{2s} + \delta_{1g} - \delta_{2g} - \beta_{1s} - \beta_{1g})$. Очевидно, что зависимость функции $[\delta p_F / \delta p_L]$ от I_0 будет повторять картинку рис. 6. Для колебания давления на удвоенной частоте, соответствующего рассматриваемому случаю, получено

$$\delta p_{2N}(2\omega) = \frac{\gamma P_0 (A^{(0)})^2 I_0^2 \mu_s^2 \mu_{2g}}{16 l_g T_{00} (\kappa_s^{(0)})^2} K_{2N} \exp[i(\omega t - 3\pi/4)], \quad (13)$$

где $K_{2N} = \sqrt{2}\delta_3 + (2 + \sqrt{2})^{-1}[2\delta_{2g} - \delta_g - \sqrt{2}\delta_s - \delta_{2s}]$. Авторы, прежде всего, сравнивали амплитуды этой гармоники с амплитудой линейного сигнала, которая определялась численно и показана на рис. 7.(а) при частоте $\omega = 10^2 \text{ Гц}$. Видно, что этот вклад

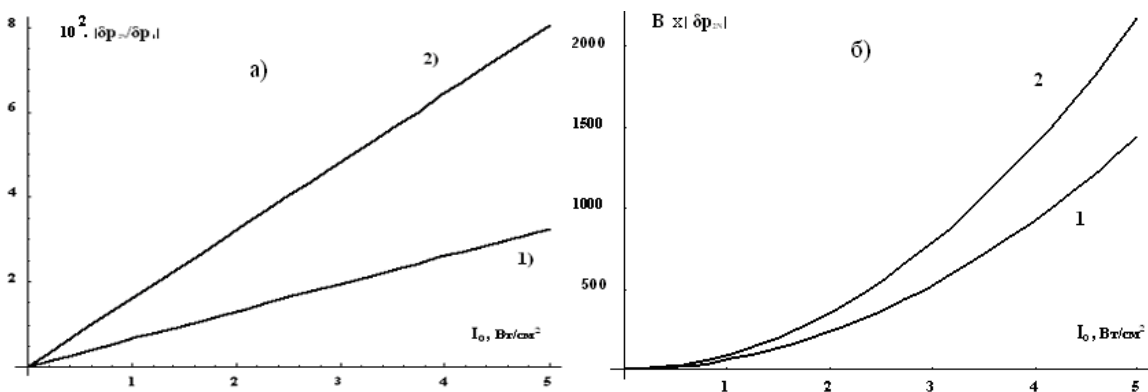


Рис. 7. а) Зависимость $10^2 \cdot \left| \delta p_{2N} / \delta p_1 \right|$ от интенсивности падающего луча I_0 для кварцевого стекла (1) и ПЭВД (2) при $\omega = 10^2 \text{ c}^{-1}$. б). Зависимость величины $B \times \left| \delta p_{2N} \right|$ от интенсивности I_0 для кварцевого стекла (кривая 1) при значении $K_{2N} = -5.78 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и ПЭВД (кривая 2) при значении $K_{2N} = -8.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [14].

составляет несколько процентов и линейно растет с ростом I_0 . Зависимость амплитуды этого сигнала от I_0 показана там же (б), для чего авторы предварительно выделили величину $B = (16l_g T_{00} (\kappa_s^{(0)})^2) / (A^{(0)})^2 \mu_s^2 \mu_{2g}$, независимую от I_0 . Как и следовало ожидать, эта зависимость является квадратичной и совпадает с экспериментом [7]. Подчеркнем, что теоретические результаты [8-14] получены для двухслойной модели ФА-камеры, где полностью пренебрегается влияние подложки.

Следует особо подчеркнуть работы [15-16], где проведено численное моделирование влияния плавления и испарения вещества на характеристики ФА-сигнала. Здесь, в частности, было установлено, что плавление приводит к генерации дополнительного импульса давления, который может дать информацию о скорости фронта плавления. Очевидно, что возникновение этого сигнала также обусловлено наличием ТН, однако, рассмотрение области фазовых переходов вещества не входит в рамки настоящей обзора.

Таким образом, можно заключить, что к настоящему времени отсутствует теория, описывающая все особенности формирования нелинейного ФА-отклика в твердых телах при микрофонной регистрации сигнала. Отсюда следует необходимость создания теории нелинейного ФА-отклика, свободного от каких-либо ограничений относительно значений теплопроводности образца. Решение этой проблемы является чрезвычайно важным и включает следующие конкретные задачи:

1) создание теории генерации нелинейного фотоакустического отклика, состоящего из ФА-сигнала как на основной, так и на удвоенной частоте модуляции падающего луча и обусловленного температурной зависимостью теплофизических параметров всех трех слоев ФА-камеры и оптических величин сильнопоглощающего твердотельного образца;

2) разработка теории формирования нелинейного ФА-сигнала на основной и второй гармониках, обусловленного ТН теплофизических параметров буферного газа, образца и подложки, а также поглощательной способности образца для случая, когда исследуемый образец обладает объемным поглощением ;

3) целенаправленное экспериментальное исследование характеристик нелинейного ФА-отклика для широкого класса твердых тел в прозрачных и полупрозрачных областях оптического спектра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салихов Т.Х. – Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим, геол. и тех. наук, 2011, №4(145), с.76-85.
2. Салихов Т.Х. – Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим, геол. и тех. наук, 2011, №1(146), с.40-51.
3. Rosenswaig A., Gersho A. – J.App. Phys., 1976, v.47, № 1, pp.64-69.
4. Peralta S.B., Al-Khafaji H.H., Williams A.W. – Nondestr. Test. Eval. 1991, v.6, pp. 17-23.
5. Карабутов А.А., Мадвалиев У., Шарифов Д.М. – ДАН РТ, 1993, № 4-5, с. 271-276.
6. Искандаров З.Б., Мадвалиев У. и др. – ДАН РТ, 1995, т.38, № 7-8, с. 51-54.

7. Rapidzic. A., Petrovic. D.M. at. el. – Journal of optoelectronics and advanced materials September, 2007, v. 9, pp. 2691-2695.
8. Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М. – ДАН РТ, 2002, т 45, № 9, с. 41-46.
9. Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М. – ДАН РТ, 2002, т.45, № 10, с. 63-71.
10. Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М. – ДАН РТ, 2003, т. 46, № 9, с. 47-51.
11. Мадвалиев У., Салихов Т.Х. – ДАН РТ, 2004, т. 47, № 9-10, с. 31-38.
12. Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М. – ЖТФ, 2004, т.74, № 2, с. 17–23.
13. Мадвалиев У., Салихов Т.Х. и др. – ЖПС, 2006, т.73, № 2, с. 170-176.
14. Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М. – ЖТФ, 2006, т.76, № 6, с. 87–97.
15. Мажукин В.И., Никифорова Н.М., Самохин А.А. – Труды ИОФАН, 2004, т.60, с. 108-125.
16. Носов В.В, Мажукин В.И. – Математическое моделирование, 1994, т.6, №1, с. 3-53.

Т.Х.СОЛИХОВ

**ҒАЙРИХАТТИИ ҲАРОРАТӢ ДАР ОПТОАКУСТИКА (ТАФСИР).
ҚИСМИ Ш. ҒАЙРИХАТТИИ ҲАРОРАТӢ ДАР ФОТОАКУСТИКАИ
ҶИСМҲОИ САХТ**

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Таҳлили тадқиқотҳои назариявӣ ва эксперименталӣ оид ба ангиши сигнали ғайрихаттии ФА ҳангоми бо микрофон қайд намудани сигнал иҷро карда шудааст. Ошкор карда шудааст, ки параметрҳои сигнали ғайрихаттии ФА бо бузургҳои гармофизики, оптикӣ ва инчунин коэффисиентҳои термикӣ онҳо алоқаманд мебошад.

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

T.KH.SALIKHOV

**THERMAL NONLINEARITY IN OPTOACOUSTIC (REVIEW).
PART III. THERMAL NONLINEARITY IN PHOTOACOUSTIC OF SOLIDS**

Tajik National University

The analysis of experimental and theoretical works on generation of a nonlinear PA signal at the microphone registration method has been done. Show, that characteristic of the nonlinear PA response it is defined through thermophysics and optical values and their temperature coefficients these values.

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

УДК 539.12.043; 53.082.7

А.С.ДОРОШКЕВИЧ, А.В.ШИЛО, А.В.САПРЫКИНА, Т.Е.КОНСТАНТИНОВА,
И.А.ДАНИЛЕНКО, Л.Д.ПЕРЕКРЕСТОВА, А.М.ТКАЧЕНКО

**НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАГНИТОИМПУЛЬСНЫЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
В ПОРОШКОВЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЯХ.
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

*Донецкий физико-технический институт им. А.А.Галкина НАН Украины
Поступила в редакцию 25.01.2012 г.*

На основе спектроскопии электрохимического импеданса разработана методика и эмпирически показана возможность мониторинга магнитоиндуцированных изменений на уровне деформативной подсистемы материала оксидных наночастиц и направленного использования низкоэнергетических воздействий электромагнитной природы, в частности, слабых ($H=10^5-10^6$ А/м) импульсных магнитных полей для управления процессами межфазного взаимодействия при консолидации в нанопорошковых дисперсных системах состава $ZrO_2+3 \text{ mol}\% Y_2O_3$.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия – нанопорошковые дисперсные системы – диоксид циркония – низкоэнергетические воздействия – импульсные магнитные поля.

Исследование процессов самоорганизации нанопорошковых дисперсных систем является в данный момент чрезвычайно актуальной задачей для нанопорошковых технологий в связи с открывающимися перспективами управляемого синтеза наноструктур различной размерности с заданными свойствами. При этом особые надежды возлагаются на низкоэнергетические¹ информационные поля, к действию которых чувствительны крайне неравновесные с термодинамической точки зрения структурные элементы нанопорошковых дисперсных систем [1]. К их числу относят и слабые ($H=10^5-10^6$ А/м) импульсные магнитные поля (ИМП). Установлено, что ИМП – обработка нанопорошков ускоряет процессы дегидратации и обеспечивает разобшение частиц в агрегатах [2].

Адрес для корреспонденции: Дорошкевич Александр Сергеевич. 83114, Украина, г. Донецк, ул. Р.Люксембург, 72, Донецкий физико-технический институт НАН Украины.
E-mail: matscidedp@aim.com

¹ Высокоэнергетические силовые воздействия, в частности – сверхвысокие давления (до 10 ГПа), не эффективны для консолидации нанопорошковых дисперсных систем.

К настоящему времени проведен системный анализ магнитоиндуцированных явлений [3-5], предложена модель, основанная на изменении ИМП спиновой динамики дефектных комплексов [6], однако механизм воздействия ИМП на диамагнитные материалы при наличии большого количества достоверно установленных эффектов [7-8] из-за отсутствия прямых экспериментальных данных до настоящего момента неизвестен.

Спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ) в случае применения определенных методических приёмов обеспечивает получение детальной информации об электрических свойствах материалов, в частности, нанопорошковых оксидных дисперсных системах (НОДС), непосредственно в процессе эксперимента и представляется наиболее удобной для исследования влияния ИМП на процессы консолидации нанопорошков оксидов.

Методика эксперимента

Из нанопорошка состава $ZrO_2+3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (размер частиц $d = 7 \text{ нм}$, [9]) одноосным давлением ($P = 40 \text{ МПа}$) формовались прессовки в виде таблеток диаметром 20 и толщиной 1.5 мм (4 группы по 32 образца в каждой). Половина образцов в группах (16 шт) использовалась в качестве контрольной серии, а вторая - подвергалась воздействию ИМП. Обработка ИМП соответствующих образцов в группах осуществлялась однополярными асимметричными импульсами напряженностью $H \sim 10^5 \text{ А/м}$, причём для каждой группы была своя частота следования импульсов ν : 0.5, 1, 5 и 10 Гц соответственно.

После обработки ИМП, образцы попарно с контрольными вакуумировались и уплотнялись высоким гидростатическим давлением (ВГД) величиной P соответственно 200, 300, 400 и 500 МПа.

Методами СЭИ исследовались временные зависимости импеданса образцов. Измерения СЭИ (прибор типа 2В-1) проводились при температуре 18.9°C в автоматическом режиме в диапазоне частот 500 Гц – 1 МГц. Время измерения $t = 5 \text{ с}$, амплитуда напряжения сигнала 50 мВ. Аппроксимацию модельного и экспериментального спектров импеданса выполняли с помощью компьютерной программы [10]. Углеродные контакты получали механическим нанесением графита на поверхность образцов.

Результаты и их обсуждение

Методика исследования эффектов низкоэнергетических воздействий. На рис.1 *a* приведен типичный спектр импеданса образцов НОДС на основе нанопорошка состава $ZrO_2+3 \text{ mol\% } Y_2O_3$.

Видно, что сопротивление образцов является конечной величиной. На спектре четко различимы три области с различным наклоном и степенью кривизны: это фрагмент дуги окружности с центром ниже оси абсцисс α , плато с малым углом наклона к оси абсцисс β и прямолинейный участок γ , расположенный в низкочастотной области.

Наиболее точно (величина ошибки порядка 1%) экспериментальный спектр может быть экстраполирован при помощи модели Войта на основе элементов постоянной фазы (CPE – constant phase element) [11] (рис.1 *b*).

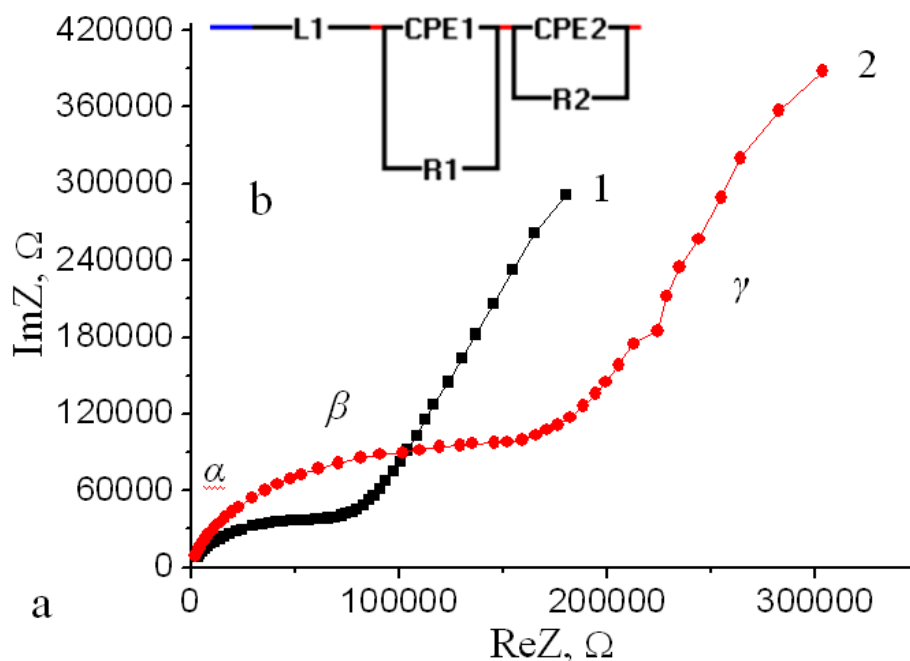


Рис.1. а) Годографы импеданса ВГД - компакта (500 МПа) из порошка $ZrO_2+3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, 400°C, 2 ч, непосредственно (1) и после ИМП ($\nu = 10$ Гц, 1ч) воздействия (2); б) соответствующая эквивалентная схема.

Расчёты показывают, что сразу после экспозиции ИМП (10 Гц, 1ч) почти в два раза снизились величины объёмной σ_g (с $3,47 \cdot 10^{-5}$ до $1,72 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) и поверхностной σ_b (с $3,8 \cdot 10^{-8}$ до $2,12 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) составляющих проводимости.

Анализ спектра. Частотная развертка возбуждающего сигнала $V=f(\omega)$ (рис.1) фактически инициирует резонансный отклик определённых структурных элементов, присутствующих в образце. Наименьшей временной постоянной обладают электрически активные элементы дефектной подсистемы (примесно-вакансионные диполи – ПВД), посредством циклической поляризации которых осуществляется проводимость по переменному току в объёме материала наночастиц. Поэтому высокочастотная область спектра α , расположенная в начале оси координаты реакции² в виде полуокружности, с наибольшей веро-

² В общем случае исследуемый образец пространственно неоднороден и электрические свойства его объёма изменяются в направлении координаты реакции. При создании моделей электрически неоднородных элементов и систем предполагается, что объект состоит из внутренне однородных слоев с постоянными параметрами (принцип частичной линейной аппроксимации). Каждому слою ставится в соответствие отдельное звено электрической схемы с конкретными параметрами, например параллельный RC-контур с характерной временной постоянной τ . Точность аппроксимации повышается увеличением дискретизации. Таким образом, структурные элементы НОДС с характерными пространственными параметрами условно могут быть приведены в соответствие упорядоченные по времени отрезки на реакционной оси.

яностью отражает особенности импеданса объема наночастиц. Физический смысл этого элемента спектра – наличие конечного комплексного сопротивления, в данном случае – ёмкостного характера CPE1 (рис.1,*b*), формирующего вместе с параллельно включённым омическим сопротивлением R1 временную постоянную τ_1 объёмного слоя [12]. Линейный низкочастотный участок спектра (луч) γ однозначно интерпретируется как импеданс процессов, связанных с массообменом (диффузия), и в большинстве случаев [13-15] связывается с низкочастотным ёмкостным сопротивлением в интерфейсе поверхность частиц – электрод (сопротивление двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности наночастиц или / и на поверхности раздела электрод измерительной ячейки / электролит). Ему соответствуют элементы второго контура R2 – CPE2 с временной константой τ_2 . Среднечастотная область β (рис.1) в нашем случае с наибольшей вероятностью отражает особенности импеданса в приповерхностной области наночастиц. В низкочастотной области за пределами диапазона разрешения спектрометра находится четвертый элемент спектра - луч с малым отклонением от вертикальной оси, отражающий блокирующее действие электродов (с электронной проводимостью) потоку ионов из материала образца.

Область β фактически отражает особенности электрохимических процессов на гетерофазной границе между материалами с физически разными типами носителей заряда и механизмами их транспорта. С внешней стороны границы располагаются адсорбированные ионы, а с внутренней – электроны / дырки в виде области пространственного заряда (ОПЗ). ОПЗ образуется при контакте материалов с существенно различной работой выхода [16], в данном случае – широкозонного диэлектрика и атмосферной влаги. Подобные гетероструктуры [17] способны накапливать очень высокие плотности заряда. ОПЗ в данном случае расположена внутри диэлектрика, имеет электронный тип проводимости и поэтому в радиочастотном диапазоне проявляет частотно независимый характер реактивной составляющей импеданса. Согласно приведенным рассуждениям, ОПЗ на импедансном спектре (рис.1) соответствует участок β , а интерфейсу с ионным типом проводимости – участок γ .

Форма кривых несёт качественную информацию об электрофизических процессах, инициируемых в образцах магнитным полем. Распространение частотно независимого участка спектра β в сторону низких частот после магнитоимпульсной обработки (10 Гц) свидетельствует о снижении ёмкости гетерофазного перехода, а следовательно - снижении концентрации носителей заряда n и увеличении глубины проникновения ОПЗ: $l = [\epsilon \epsilon_0 k T / (e^2 n)]^{1/2}$, (где ϵ – диэлектрическая проницаемость диэлектрика) в объём наночастиц [18]. С учётом того, что ОПЗ образуется в результате химического взаимодействия адсорбатов с элементами кристаллической структуры приповерхностного слоя наночастиц, есть основания полагать, что ИМП (10Гц) снижает эффективность этого химического взаимодействия и инициирует десорбцию хемосорбированных ОН – групп.

Представленная методика на основе СЭИ позволяет выявить изменение зарядового состояния элементов оксидных наночастиц и характера электрофизических / электро-

химических процессов, отражающих особенности самоорганизации НОДС на основе ZrO_2 после обработки ИМП.

Потери массы образцами при выполнении технологических операций. Используя свойство ИМП изменять структурно-энергетическое состояние поверхностного слоя наночастиц, можно, варьируя режимами обработки, управлять процессами структурообразования на различных этапах консолидации нанопорошков. На рис. 2 в качестве примера представлены зависимости от частоты следования импульсов ИМП относительной потери массы при уплотнении $\delta m = (m_{исх} - m_{ВГД}) / m_{исх}$, где $m_{исх}$ – масса контрольного образца, а $m_{ВГД}$ – масса ИМП-образца после уплотнения ВГД. Из рис.2 следует, что предварительная ИМП – обработка значительно интенсифицирует десорбцию воды в процессе уплотнения и вакуумирования при частотах $\nu \geq 1$ Гц и, наоборот, приводит к её накоплению при $\nu < 1$ Гц. Следовательно, исходя из приведённых выше рассуждений относительно спектров СЭИ для ИМП (10 Гц, рис.1), можно заключить, что при $\nu \geq 1$ Гц ИМП – обработка интенсифицирует химическое взаимодействие поверхности наночастиц с элементами адсорбционного слоя а, при $\nu < 1$ Гц, наоборот, – его ослабляет. При этом изменяется химический состав и реакционная способность (степень координационной ненасыщенности связей элементов) поверхностного слоя наночастиц.

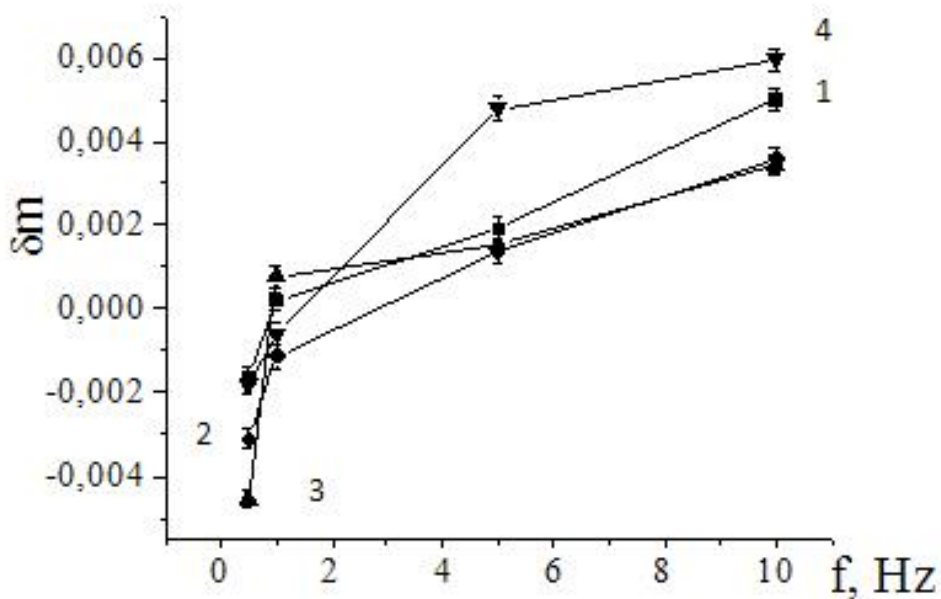


Рис.2. Относительная зависимость потери массы ИМП - образцов δm от частоты для давлений 200 МПа (1), 300 МПа (2), 400 МПа (3), 500 МПа (4).

В частности, обработка ИМП с $\nu > 1$ Гц приводит к повышению координационной ненасыщенности элементов поверхностного слоя наночастиц, а при $\nu < 1$ Гц, согласно рис.2, – к снижению. Как следствие, нанопорошки диоксида циркония после предвари-

тельной обработки ИМП с частотой $\nu = 0.5 \div 1$ Гц лучше уплотняются, чем исходные и обработанные с частотой $\nu = 3$ и 10 Гц [19].

Выводы

Исследование методом импедансной спектроскопии электрофизических свойств нанопорошковых дисперсных систем, в частности - процессов зарядового транспорта, инициированного действием внешних низкоэнергетических факторов, например ИМП, позволит не только развить научные представления о реализующихся при консолидации наночастиц физико-химических процессах, но и пополнить арсенал нанопорошковых технологий новыми бесконтактными методами диагностирования и управления технологическими процессами на уровне межфазных взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Серов И.Н., Марголин В.И. и др. – Инженерная физика, 2004, № 1, с.18-32.
2. Даниленко И.А., Константинова Т.Е. и др. – ФТВД, 2004, т. 14, №3, с. 49-57.
3. Алексеенко В.И. – ЖТФ, 1998, т. 68, № 10, с. 50-54.
4. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. – УФН, 1988, т. 155, № 1, с. 3-45.
5. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях – □ Новосибирск: Наука.- 1978, 296 с.
6. Молоцкий М.И. – ФТТ, 1991, т. 33, № 10, с. 3112- 3115.
7. Головин Ю.И. Магнитопластичность твердых тел – М.: Машиностроение-1, 2003, 107 с.
8. Левин М.Н., Б.А Зон – ЖЭТФ, 1997, т.111, № 4, с. 1373 - 1397.
9. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., и др. – Наука та інновації, 2005, т. 1, №3, с.76.
10. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>.
11. Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. – Екатеринбург: Уральский гос.университет, 2008, 70с.
12. Стойнов З.Б., Графов Б.М. и др. Электрохимический импеданс – М.: Наука, 1991, 336 с.
13. Апостолова Р.Д., Коломоец О.В. и др. – Вопросы химии и химической технологии, №2, 2009, с. 137-143.
14. Компан М.Е., Кузнецов В.П., Малышкин В.Г. – Журнал технической физики, 2010, т. 80, вып. 5, с. 100-106.
15. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. – Электрохимия, 2006, т. 42, № 3, с. 235-250.
16. Зи С.М. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Мир, 1984, т.1, с. 453-455.
17. Вербицкий В.Г. Ионные нанотехнологии в электронике. – К. 2002, 376с.
18. Епифанов Г.И. Физические основы микроэлектроники, М.: Сов. радио, 1971, 374 с.
19. Дорошкевич А.С., Даниленко И.А. и др. – ФТВД, 2008, т.18, №3, с.133-147.

А.С.ДОРОШКЕВИЧ, А.В.ШИЛО, А.В.САПРЫКИНА, Т.Е.КОНСТАНТИНОВА,
И.А.ДАНИЛЕНКО, Л.Д.ПЕРЕКРЕСТОВА, А.М.ТКАЧЕНКО

**ТАЪСИРИ МАГНИТУИМПУЛСИИ КАМҚУВВА
ДАР ХОКАҲОИ НАНОТЕХНОЛОГӢ.
УСУЛҲОИ ТАДҚИҚОТ.**

Институти физикаю техникаи Днетск ба номи. А.А.Галкини АМИ Украина

Усули мазкур дар асоси спектроскопияи импеданси электрохимиявӣ коркард шудааст ва бо тарзи империкӣ, шароити мониторинги тағйироти магниту индуктивӣ дар баробари нанозарраҳои оксидшудаи маводи зерсистемаи ноксидор ва қарор додани истифодаи таъсири табиати электромагнитии камқувва, хусусан, дар майдони магнитии импульсаш суғ (H=10⁵-10⁶ А/м) дар идоракунии равандҳои ҳаракати байнифазавӣ ҳангоми консолидатсия дар системаҳои дисперсии наноҳоқаҳои таркиби ZrO₂+3mol%Y₂O₃, нишон дода шудааст.

Калимаҳои калидӣ: спектроскопияи импедансӣ – системаҳои наноҳоқаҳои дисперсӣ – диоксиди цирконий – таъсири камқувва – майдони импульсии магнитӣ.

A.S.DOROSHKEVICH, A.V.SHILO, O.V.SAPRYKINA, T.E.KONSTANTSNOVA,
I.A.DANILENKO, L.D.PEREKRESTOVA, A.M.TKACHENKO

**THE LOW-ENERGY PULSE MAGNETIC FIELD ACTIONS ARE IN POWDER
NANOTECHNOLOGIES.
RESEARCH METHOD**

O.O.Galkin Donetsk Institute of Physics and Engineering

The method of the pulse magnetic field (PMF) induced changes at the oxide nanoparticles defect subsystem monitoring is developed on the basis of electrochemical impedance spectroscopy.

The possibility of directed usages of electromagnetic low-energy actions (PMF, H=10⁵-10⁶A/m) for a management of the phase boundary co-operation processes on the consolidation of ZrO₂+3mol%Y₂O₃ composition disperse system were demonstrated.

Key words: impedance spectroscopy – nanopowder dispersed systems – zirconia dioxide – low-energy action – pulse magnetic fields.

УДК 539.21:537.31

Х.С.КАРИМОВ, Х.М.АХМЕДОВ, М.С.ЗАХИД*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЕВОГО ФОТОТРАНЗИСТОРА НА ОСНОВЕ
ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА ФТАЛОЦИАНИНА НИКЕЛЯ**

*Центр исследования и использования возобновляемых источников энергии
при Физико-техническом институте им. С.У.Умарова АН Республики Таджикистан,
Институт прикладных наук и технологии им. Гулам Исхак Хана, Пакистан

Поступила в редакцию 24.04.2012 г.

В данной работе описано изготовление и представлены результаты исследования воздействия света на выходные электрические характеристики полевого фототранзистора на основе органического полупроводника фталоцианина никеля. Показано, что при напряжении 3В и интенсивности освещения 34 мВт/см² выходные токи в органическом полевом транзисторе возрастают в 9 раз, что связано со снижением сопротивления канала транзистора между истоком и стоком. Снижение сопротивления канала органического полевого транзистора обусловлено ростом поперечного сечения канала и его электропроводности.

Ключевые слова: органический полевой транзистор – фталоцианин никеля – переход металл-полупроводник (переход Шоттки) – фототранзистор – интенсивность освещения.

На основе органических полупроводников созданы сравнительно дешевые датчики, полевые транзисторы, солнечные элементы и светодиоды [1,2]. В [3] нами было изучено влияние температуры на выходные характеристики органического полевого транзистора (ОПТ) на основе фталоцианина меди. В данной работе описано изготовление и свойства полевого фототранзистора на основе органического полупроводника фталоцианина никеля (ФН). В отличие от фталоцианина меди, ФН обладает более высокой (в 1000 раз) подвижностью носителей заряда (0.1 см²/В•с) [4]. Ширина запрещенной зоны не прямых и прямых переходов в ФН равна соответственно 2.24 и 3.2 эВ [5].

Для изготовления ОПТ использовался органический полупроводник ФН, приобретенный у фирмы Sigma Aldrich. Тонкие пленки ФН толщиной 300 нм наносились методом вакуумного испарения на подложку из стекла, на которую предварительно были

Адрес для корреспонденции: Ахмедов Хаким Мунавварович, 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1, Физико-технический институт АН РТ. E-mail: khakim48@mail.ru

нанесены плёнки серебра толщиной 100 нм. Пленки ФН осаждались со скоростью 3 нм/сек в вакууме 10^{-4} Па при температуре 500°C . На пленку ФН наносилась вакуумным испарением полупрозрачная пленка алюминия. Для этого использовалось оборудование Edwards AVTO 306. Температура подложки в процессе изготовления ОПТ была равна 40°C .

На рис. 1 приведена схематическая конструкция ОПТ. Данный полевой транзистор относится к транзисторам с переходом металл – полупроводник (или переходом Шоттки) [4].

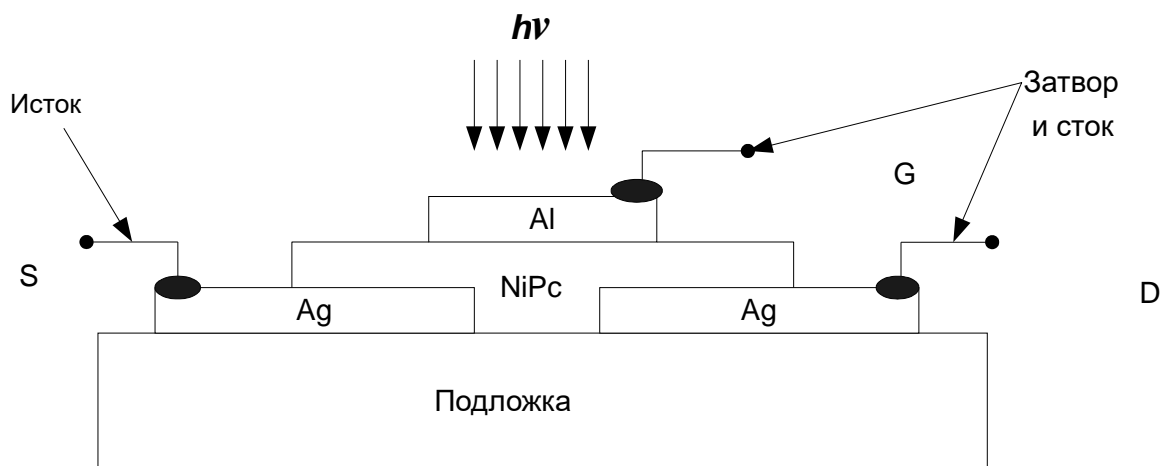


Рис.1. Схематическая конструкция органического полевого транзистора.

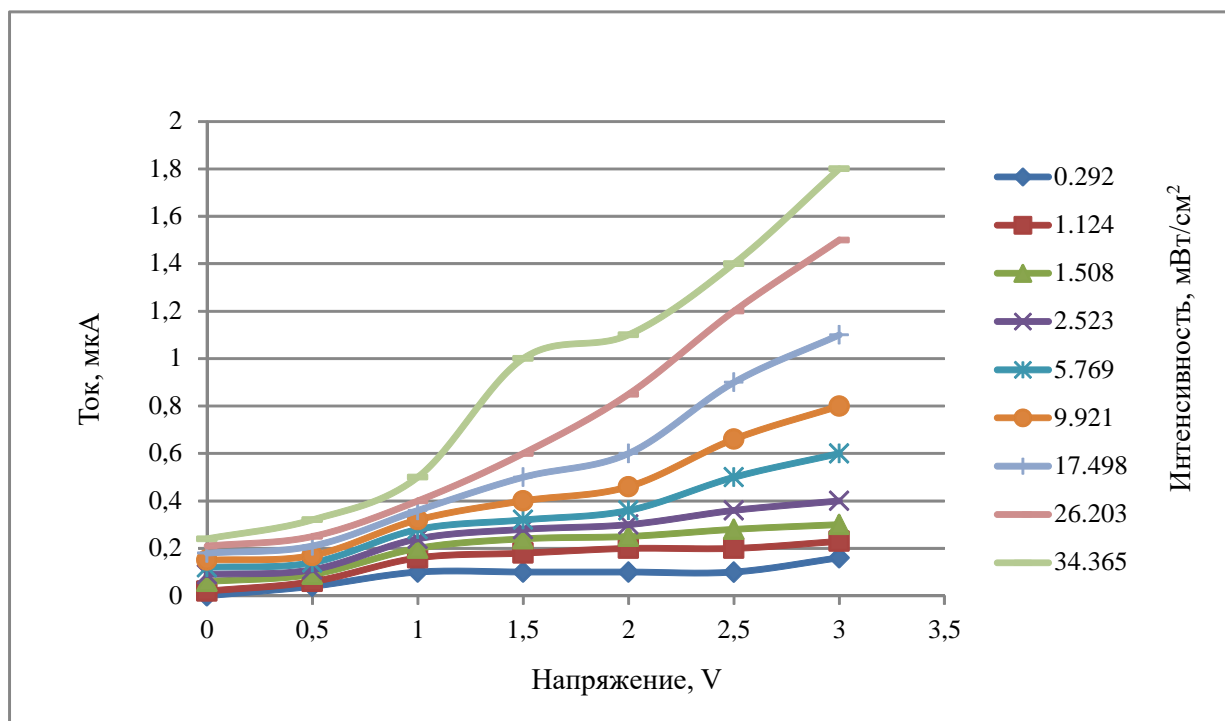


Рис.2. Выходные характеристики органического полевого транзистора при освещении светом различной интенсивности.

На рис. 2 приведены выходные характеристики ОПТ при освещении лампой накаливания в линейной области при разомкнутом затворе (G). Как видно из рис. 2, при максимальном напряжении 3 В между истоком (S) и стоком (D) величина выходного тока транзистора возрастает примерно в 9 раз при интенсивности света 34 мВт./см², что может быть связано с понижением сопротивления $R_{\text{ис}}$ проводящего канала транзистора между истоком и стоком.

Два явления, а именно, фотопроводимость и фотовольтаический эффект, по-видимому, ответственны за свойства ОПТ [6-8]. Фотопроводимость наблюдается вследствие поглощения света и генерации электронов и дырок или экситонов в органическом полупроводнике. При этом имеется в виду, что экситоны распадаются на свободные электроны и дырки под действием электрического поля между истоком и стоком или в обеднённом носителями слое перехода металл-полупроводник (переход Шоттки). Фотовольтаический эффект (возникновение электрического напряжения на переходе металл-полупроводник или на p-n переходе при освещении светом) наблюдается вследствие наличия выпрямляющего перехода типа металл-полупроводник с потенциальным барьером и электрическим полем, которое разделяет электроны и дырки в пространстве, что приводит к возникновению напряжения на переходе между металлом и полупроводником. В результате воздействия света ширина области, обеднённой носителями тока, снижается и поперечное сечение проводящего ток канала транзистора повышается, а его сопротивление соответственно понижается, что приводит к увеличению тока.

Таким образом, исследование воздействия света на выходные электрические характеристики органического полевого транзистора, изготовленного на основе фталоцианина никеля, показало, что при освещении выходные токи возрастают, что связано со снижением сопротивления канала транзистора между истоком и стоком. Снижение сопротивления канала ОПТ в свою очередь обусловлено ростом поперечного сечения канала и его электропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dimitrakopoulos C.D., Maskaro D.J. – IBM. J. Res & Dev, v. 45, №1, pp. 11-32.
2. Karimov Kh.S., Akhmedov Kh.M., Dzhuraev A. A., Klan M.N., Abrarov S.M., Fedorov M.I. – Eurasian Chem. Tech. J., 2000, v. 3-4. №2, pp. 251-256.
3. Каримов Х.С., Ахмедов Х.М., Акрам Р., Ахмедов Ф., Зафар К., Хомидов И. – ДАН, 2011, т. 54, №2, с. 115-118.
4. El-Nahass M.M., Abd-El-Rahman K.F. – Journal of Alloys and Compounds, 2007, v. 430, pp.194-199.
5. Binu P.R., Joseph C.M., Shreekrishnakumar K., Menon C.S. – Materials Chemistry and Physics, 2003, v. 80, pp.591-594.
6. Noh Y-Y, Kim D-Y., Yoshida Y., Yase K., Jung B-J., Lim E., Shim H-K. – Applied Physics Letters, 2006, v.86, pp.1-7.

7. Noh Y-Y, Ghim J., Kang S-J., Baeg K-J, Kim D-Y., Yase K. – Journal of Applied Physics, 2006, v. 100, pp.1-5.
8. Karimov Kh.S., Qazi I, Mahroof-Tahir M., Khan T.A., Shafique U. – Turk.J.Phys, 2008, v.32, pp.1-7.
X.C.КАРИМОВ, X.M.АХМЕДОВ, M.C.ЗАХИД*

ТАДҚИҚОТИ ФОТОТРАНЗИСТОРИ МАЙДОНӢ ДАР АСОСИ НИМ-НОҚИЛИ ОРГАНИКИИ ФТАЛОТСИАНИНИ НИКЕЛ

Маркази таҳқиқ ва татбиқи манбаъҳои барқароршавандаи энергияи назди Институти физика ва техникаи ба номи С.У.Умарови Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон,

**Институти илмҳои амалӣ ва технологияи ба номи Фулом Исҳоқ Хон, Покистон*

Таъсири рӯшноӣ ба хосиятҳои электрикии транзистори майдонӣ дар асоси фталотсианини никел омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки ҷараёни транзистор бо таъсири равшани зиёд мешавад.

Калимаҳои калидӣ: транзистори майдонии органикӣ – фталотсианини никел – гузариши металл-нимноқил (гузариши Шоттки) – фототранзистор – интенсивнокии рӯшноӣ.

KH.S.KARIMOV, KH.M.AHMEDOV, M.S.ZAHID*

INVESTIGATION OF PHOTO FIELD EFFECT TRANSISTOR BASED ON NICKEL PHTHALOCYANINE

Center of Research and Usage of Renewable Sources of Energy under the S.U.Umarov Physical-Technical Institute, Academy Sciences of the Republic of Tajikistan,

**Gulam Ishak Khan Institute of Technology and Applied Sciences, Pakistan*

The influence of light on output electric characteristics of organic field effect transistor based on nickel phthalocyanine is investigated. It is shown that drain current of the transistor is increased with increase of intensity of light.

Key words: organic field effect transistor – nickel phthalocyanine – metal-semiconductor (Schottky) junction – photo transistor – intensity of light.

УДК 541.64:543.422.23

И.Х.ЮСУПОВ, П.Х.БОБОДЖАНОВ

**ПРИМЕНЕНИЕ СПИНОВЫХ МЕТОК ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ
ХЛОПКОВЫХ ВОЛОКОН, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПОРАЖЁННЫХ ВИЛТОМ
РАСТЕНИЙ ХЛОПЧАТНИКА**

*Физико-технический институт им. С.У.Умарова АН Республики Таджикистан
Поступила в редакцию 30.03.2012 г.*

Методом спиновой метки исследована молекулярно-динамическая структура волокна хлопка, полученного из здоровых и поражённых вилтом растений различных селекционных сортов хлопчатника. Установлено, что при определённых температурах имеют место структурные переходы, сопровождающиеся заметным увеличением вращательной диффузии радикала во всех изученных образцах. Для образцов волокон, выделенных из поражённых вилтом растений хлопчатника, температуры, при которых происходят структурные переходы (T_n), сдвинуты в более высокую область (368-383 К) и при фиксированных значениях температуры отличаются большим содержанием участков рыхлой фазы (структурных дефектов), в которых радикалы вращаются быстрее по сравнению с образцами волокон, выделенных из здоровых растений хлопчатника. Это свидетельствует о большой микрожёсткости волокон поражённого вилтом хлопчатника.

Ключевые слова: спиновая метка – волокна хлопка – поражение вилтом – спектры ЭПР.

В последнее время проблемам выяснения механизма заболевания хлопчатника вилтом уделяется особое внимание, так как поражение вилтом приводит к ежегодной потере сотен тысяч тонн хлопка-сырца.

Несмотря на непрерывно ведущиеся исследования, механизм заболевания хлопчатника вилтом до сих пор не выяснен. Не выяснен механизм влияния заболевания на молекулярную и надмолекулярную структуру волокон хлопчатника. Первые результаты, полученные в работах [1-3] и последующих [4-12], свидетельствуют о перспективности применения наряду с биологическими и химическими методами исследования различных физических методов.

Адрес для корреспонденции: Юсупов Изатулло Ходжаевич. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1, Физико-технический институт АН РТ. E-mail: usupizat@yandex.ru

Данная работа посвящена применению спиновой метки для диагностики хлопковых волокон, полученных из здоровых и поражённых вилтом растений, то есть определению заболеваемости различных сортов волокон хлопчатника.

В работе применялись высокоочищенные волокна хлопка различных селекционных сортов (см.таблицу) и приняты следующие условные обозначения: волокна, выделенных из растений хлопчатника, не поражённого вилтом, называются «здоровыми» (З), а волокна из растений, поражённых вилтом, «больными» (Б). В качестве спиновой метки использовали нитроксильный радикал 2.2.6.6-тетраметил-4-оксиперидин (3.5-дихлортиазин)-1-оксил (I), полученный по методике [13]. Волокна модифицировали спиновой меткой по гидроксильным группам целлюлозы в одинаковых условиях опыта, описанных в [4-9].

Навески волокна (25 мг) помещали в 0.8 мл диметилформаида в присутствии пиридина и добавляли 0.1 мл ацетонового раствора спиновой метки (10^{-2} моль/л). Смесь выдерживали в течение 2 суток при комнатной температуре, затем нагревали 2 ч при 333-343 К. Модифицированные волокна отмывали от непрореагировавшего радикала в следующей последовательности: вода - ацетон, вода - этанол и вода до получения неизменного сигнала ЭПР. Образцы сушили при комнатной температуре и затем выдерживали в течение 5 суток в боксе при относительной влажности 0.96%. Спектры ЭПР всех образцов регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301 и РЭ-1306. ЭПР-спектры одного и того же образца, полученные на этих приборах, идентичны. Измерения проводили при температурах в диапазоне 303-393 К и при 77 К в тонкостенной стеклянной ампуле с внутренним диаметром 3 мм в одинаковых условиях. Характеристики образцов спиномеченых волокон даны в таблице.

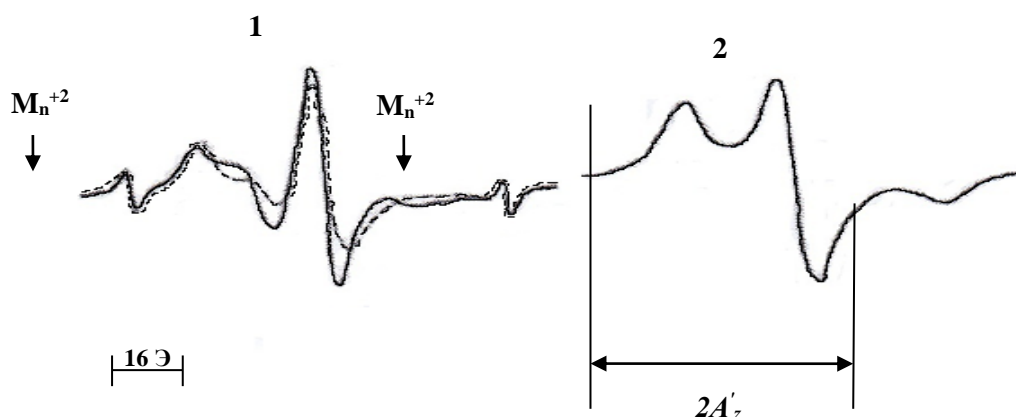


Рис.1. ЭПР-спектры модифицированных радикалом (I) волокон хлопка сорта Ташкент-1(З) при различных условиях: 1 – при температуре 303 К (сплошная линия) и при 373 К (пунктирная линия); 2 – при 77 К, в которых $2A'_z$ (расстояние между внешними экстремумами) равно 110 мм и в зависимости от сорта хлопчатника не меняется [6].

Радикал (I) ковалентно взаимодействует с гидроксильной группой волокна, о чём свидетельствует вид спектров ЭПР (рис.1), соответствующий заторможенному вращению радикала (с частотой вращения $\nu \approx 10^8 \text{ c}^{-1}$). В таблице приведены следующие параметры спектра: α – параметр области « медленных вращений » находился по формуле

$$\alpha = \frac{H(\tau) - H(\tau \rightarrow 0)}{H(\tau \rightarrow \infty) - H(\tau \rightarrow 0)},$$

где $H(\tau)$ – положение низкополевого максимума ($M= +1$) первой производной спектра, $H(\tau \rightarrow \infty)$ и $H(\tau \rightarrow 0)$ – положение этого максимума для двух предельных значений τ ; $\nu = \frac{1}{\tau}$ – величина, условно называемая «частотой вращения» радикала, рассчитывалась по методике [14].

Таблица

Параметры спектров ЭПР спин-меченых образцов хлопковых волокон, выделенных из растений больного (Б) и здорового (З) хлопчатника

Образец сорта волокон	α (303 K)	α (373 K)	$\nu \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$, (373 K)	T_n , (K)	n^* (303 K)	n^* (323 K)	n^* (333 K)
Ташкент-1 (З)	100	90.0	4.0	326	0.05	0.04	0.08
Ташкент-1 (Б)	96.3	90.9	4.8	373	0.25	0.29	0.30
Ташкент-2 (З)	92.7	85.4	6.8	338	-	-	-
Ташкент-2 (Б)	96.3	92.7	4.3	383	-	-	-
С-4727 (З)	97.1	90.9	4.5	353	-	-	-
С-4727 (Б)	99.1	88.4	6.6	378	-	-	-
2421-У (З)	94.0	86.8	6.7	343	-	-	-
2421-У (Б)	93.3	90.0	6.6	368	-	-	-
Cluster-2 (З)	95.2	89.1	6.7	343	-	-	-
Cluster-2 (Б)	93.4	90.0	5.0	368	-	-	-

Примечание: Расчёт доли «рыхлой» фазы (n^*) проводился по методике [9, 15].

Известно, что метод спиновых меток позволяет оценить микрожесткость [4] исследуемой системы. Как показал опыт, имеются различия в температурной зависимости α для разных образцов (рис. 2).

Как видно из рис. 2, на кривых наблюдаются два участка: первый участок незначительной зависимости α от T (область I) и второй участок заметного уменьшения α с ростом T (область II). Как видно из рис.2, у здоровых и больных образцов наблюдаются различные температуры перехода (T_n) между областями I и II: у больных образцов T_n сдвинуты в область более высоких температур. Известно, что вращательная диффузия нитроксильного радикала отражает тепловую подвижность окружающих частиц [4] таким образом, что увеличение значения T_n свидетельствует об ограничении подвижности групп, окружающих метку, то есть, по-видимому, при поражении хлопчатника вилтом микроструктура хлопкового волокна становится более «жесткой». Об этом говорят также

данные [6-9] по величинам эффективной энергии активации вращательной диффузии меток для больных и здоровых сортов рассмотренных образцов. Например, оценка эффективной энергии активации ($E_{эфф}$) вращения меток в спин-меченых образцах хлопкового волокна сорта Ташкент-1 в области II даёт величину примерно 21.0 кДж/моль для здорового и 8.4 кДж/моль для больного образца.

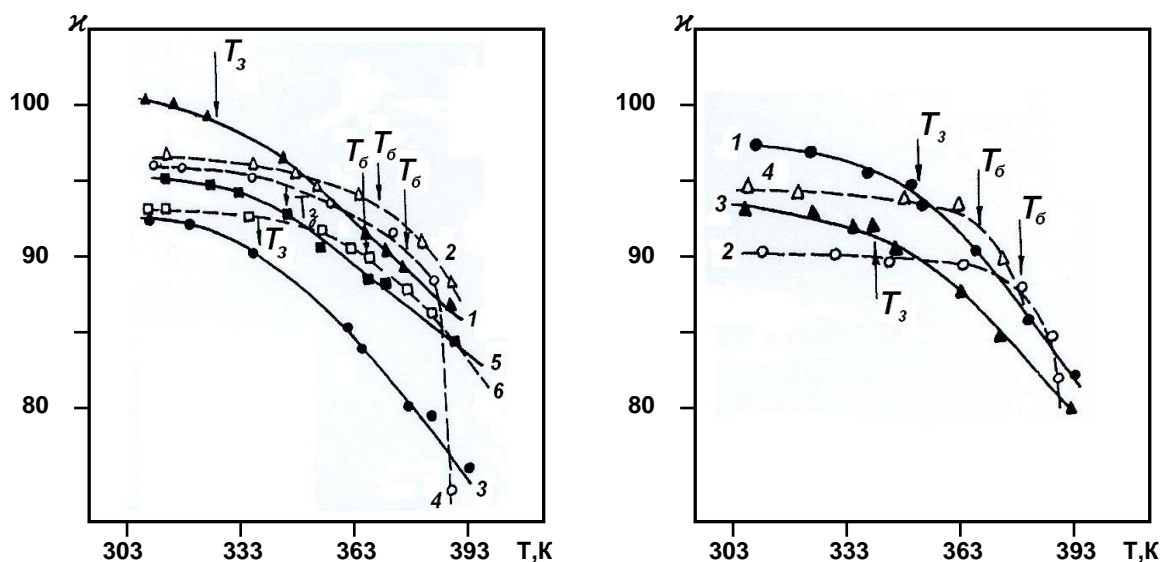


Рис.2. Значения параметра η в зависимости от температуры:

а: 1 – Ташкент-1(З), 2 – Ташкент-1 (Б), 3 – Ташкент-2 (З), 4 – Ташкент-2 (Б), 5 – Cluster-2(З), 6 – Cluster-2(Б); б: 1–С-4727(З), 2–С-4727(Б), 3 – 2421-у(З), 4 – 2421-у(Б). T_3 и T_6 – значения температуры перехода (T_n) для образцов волокон здорового и больного хлопчатника [6].

Как видно из данных, приведенных в таблице, при фиксированных значениях температуры образцы волокон хлопчатника, поражённого вилтом, отличаются от волокон здорового хлопчатника относительно большим содержанием участков рыхлой фазы (структурных дефектов), в которых радикалы вращаются быстрее. С увеличением температуры интенсивность движений в каждой фазе («рыхлой» и «жесткой») растёт, однако относительное содержание долей той или другой фазы практически не меняется с температурой. Значения эффективной энергии активации вращения спиновых меток, локализованных в рыхлой и жесткой фазах, составляют соответственно 19.3 и 51.7 кДж/моль [9].

Таким образом, анализ параметров спектров ЭПР спин-меченых образцов позволяет сделать следующий вывод, что:

- для образцов волокон, выделенных из поражённых вилтом растений хлопчатника, температуры, при которых происходят структурные переходы, сдвинуты в более высокую область (368-383 К);
- при фиксированных значениях температуры, волокна отличаются большим содержанием участков рыхлой фазы (структурных дефектов), в которых радикалы враща-

ются быстрее по сравнению с образцами волокон, выделенных из здоровых растений хлопчатника. Это свидетельствует о большой микрожесткости волокон, поражённых вилтом;

- полученные экспериментальные данные можно использовать как способ диагностики заболевания вилтом различных селекционных сортов волокон хлопчатника в отсутствие самого растения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марупов Р., Жбанков Р.Г. и др. – ДАН ТаджССР, 1975, т.18, №12, с.43-46.
2. Жбанков Р.Г., Марупов Р. и др. Спектроскопия хлопка. – М.: Наука, 1976, 248 с.
3. Марупов Р. Спектроскопия волокнообразующих полимеров. – Душанбе: Дониш 1976, с.77-87.
4. Лихтенштейн Г.И. Метод спиновых меток в молекулярной биологии. – М.: Наука, 1974, 256 с.
5. Марупов Р., Бободжанов П.Х. и др. – Биофизика, 1976, т.21, №5, с.825-828.
6. Марупов Р., Юсупов И.Х. и др. – Биофизика, 1979, т.24, №3, с.519-523.
7. Марупов Р., Юсупов И.Х. и др. – ДАН СССР, 1980, т.256, №2, с.414-417.
8. Бободжанов П.Х., Юсупов И.Х. и др. – ДАН ТаджССР, 1983, т.26, №10, с.594-597.
9. Юсупов И.Х., Бободжанов П.Х. и др. – Высокомол.соед., 1984, т.26А, №2, с.369-374.
10. Криничный В.И., Юсупов И.Х. и др. – Биофизика, 1986, т.31, №3, с.482-485.
11. Юсупов И.Х., Фогель В.Р. и др. – Биофизика, 1988, т.33, №3, с. 508-511.
12. Куликов А.В., Юсупов И.Х. и др. – ЖПС, 1991, т.55, №6, с.961-965.
13. Лихтенштейн Г.И., Бободжанов П.Х. и др. – Биофизика, 1969, т.14, №4, с. 741-743.
14. Kuznetsov A.N., Wasserman A.M. et al. – Chern. Phys. Letters, 1971, v.12, pp.103-110.
15. Анциферова Л.И., Вассерман А.М. и др. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов. – М.: Наука, 1977, 160 с.

И.Х.ЮСУПОВ, П.Х.БОБОЦОНОВ

ИСТИФОДАБАРИИ НИШОНАҲОИ СПИНӢ БАРОИ ТАШХИСӢ НАХҲОИ ПАХТАЕ, КИ БА КАСАЛИИ ВИЛТ ДУЧОР ГАШТААНД

Институти физикаю-техникаи ба номи С.У.Умарови

Академия илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Бо воситаи нишонаҳои спинӣ усули ташхисӣ касалшавии нахҳои навҳои гуногуни селексионии пахта нишон дода шудааст. Дар нахҳои пахтае, ки ба касалии вилт дучор гаштаанд, ҳарорате, ки дар \bar{y} гузариши сохторӣ ба вуқӯ меояд, нисбатан баланд буда (368...383 К), дар ҳароратҳои муайян ба қайд гирифта шуда, миқдори нуқсонҳои сохторӣ зиёд мебошанд, ки ин дар бораи саҳтӣ ва дурушти таркиби сохти нахҳои пахтаи касал гувоҳӣ медиҳанд.

Калимаҳои калидӣ: нишонаҳои спинӣ – нахҳои пахта – касалии вилт – нуқсонҳои структурави.

I.KH.YUSUPOV, P.KH.BOBODZHONOV

**APPLICATION OF SPIN LABELS FOR DIAGNOSTICS COTTON FIBRES,
ALLOCATED FROM AMAZED VILTOM COTTON PLANTS**

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

By method of a spin label it is shown a way of diagnostics of disease of various selection grades of a cotton viltom. It is established, that at certain temperatures the structural transitions accompanied by appreciable increase of rotary diffusion of a radical in all studied images take place. For samples of the fibres allocated from amazed viltom of plants of a cotton, temperatures at which occurs structural transitions, are shifted in higher area and at the fixed values of temperature, differ the big maintenance of sites of a friable phase (structural defects) in which radical rotate faster, in comparison with the samples of fibres allocated from healthy plants of a cotton. It testifies to the big microrigidity amazed viltom.

Key words: a spin label – clap fibres – defeat viltom – spectra EPR.

УДК 624.042

Д.Н.НИЗОМОВ, А.А.ХОДЖИБОЕВ, С.С.ЗАРИФОВ*

КОНЦЕНТРАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ НА КОНТУРЕ НЕЗАМКНУТОЙ КРЕПИ

*Институт геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии
АН Республики Таджикистан,*

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

Исследуется контактная задача взаимодействия обделки тоннеля с массивом пород при воздействии продольных и поперечных сейсмических волн, падающих под произвольным углом.

Ключевые слова: обделка – крепь – тоннель – падающая волна – контактная граница – моделирование – массив горных пород.

Обеспечение сейсмостойкости подземных сооружений, в частности транспортных тоннелей, является актуальной проблемой. Увеличивающиеся объёмы строительства транспортных тоннелей в районах повышенной сейсмической активности требуют разработки эффективных методов расчёта сооружений, с достаточной полнотой отражающих реальное напряжённое состояние обделки (крепь), взаимодействующей с массивом горных пород. Массив пород моделируется упругой средой с модулем деформации E_1 и коэффициентом Пуассона ν_1 . Как известно [1], при действии сейсмических волн, длина которых не менее чем втрое превосходит наибольший поперечный размер подземного сооружения, решение динамических задач сводится к решению квазистатических контактных задач. При этом экстремальные значения нормальных и касательных напряжений, задаваемые на бесконечности, определяются выражениями [2]

$$\sigma_{\min}^{\max} = \pm P = \pm AK_1 \rho_1 C_p T_1 / 2\pi, \quad \tau_{\min}^{\max} = \pm Q = \pm AK_1 \rho_1 C_s T_1 / 2\pi, \quad (1)$$

здесь A – коэффициент, равный 0.1; 0.2; 0.4 соответственно для расчетной сейсмичности 7, 8, 9 баллов, K_1 – коэффициент, учитывающий допускаемые повреждения [3], T_1 – пре-

Адрес для корреспонденции: Низомов Джахонгир Низомович. Республика Таджикистан, 734029, г. Душанбе, ул. Айни, 267. Институт геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии АН РТ. E-mail: ties@mail.ru

обладающий период сейсмических колебаний среды, определяемый по данным инженерно-сейсмометрической службы, ρ_1 – плотность (объёмная масса) грунта, C_p, C_s – скорости распространения продольных и поперечных сейсмических волн

$$C_p = \left[\frac{E_1 g}{\rho_1} \frac{1 - \nu_1}{(1 + \nu_1)(1 - 2\nu_1)} \right]^{1/2}, \quad C_s = \left[\frac{E_1 g}{2\rho_1(1 + \nu_1)} \right]^{1/2},$$

g – ускорение свободного падения. Следовательно, решение задачи сводится к оценке напряжённого состояния обделки от действия напряжений, вызываемых волнами растяжения (сжатия), сдвига, суммарным воздействием волн растяжения и сдвига, сжатия и сдвига и выбора из полученных значений максимального по абсолютной величине [4]. В качестве наиболее неблагоприятных воздействий рассматривается случай одновременно приходящих волн сжатия (растяжения) и сдвига.

Рассматривается грунтовая среда с подкрепленным отверстием произвольной формы в условиях плоской деформации, которая от воздействия сейсмических волн растяжения (сжатия) и сдвига, направленных под углом α относительно оси x , нагружена на бесконечности напряжениями

$$\sigma_x^0 = \pm P, \quad \sigma_y^0 = \pm \xi P, \quad \xi = \nu_1 / (1 - \nu_1), \quad \tau_{xy}^0 = \pm Q, \quad (2)$$

где P и Q определяются формулами (1). Например, для массива пород с характеристиками:

$$E_1 = 2 \cdot 10^3 \text{ МПа} (2 \cdot 10^5 \text{ тс/м}^2); \quad \nu_1 = 0,2; \quad \rho_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ МН/м}^3 (2,5 \text{ т/м}^3),$$

$$C_p = 933,3 \text{ м/с}, \quad C_s = 571,5 \text{ м/с},$$

при $T_1 = 0,5 \text{ с}$, $A = 0,4$, $K_1 = 0,25$, максимальные значения нормальных и касательных напряжений, задаваемые на бесконечности, будут равны:

$$P = 18,6 \cdot 10^{-2} \text{ МПа} (18,6 \text{ тс/м}^2); \quad Q = 11,4 \cdot 10^{-2} \text{ МПа} (11,4 \text{ тс/м}^2).$$

Рассмотрим решение контактной задачи взаимодействия крепи с массивом пород методом граничных интегральных уравнений. Построение математической модели рассмотрим на примере незамкнутой крепи произвольного очертания тоннели глубокого заложения (рис. 1). Предполагается, что крепь с внутренней областью Ω_0 и контуром $S_0 = S_{00} + S_{01} + 2\Delta$, где $\Delta = b - a$ – толщина обделки в опорной части (ширина пяты), впаяна и в подошве выработки и по внешнему контуру в теле деформируемого массива.

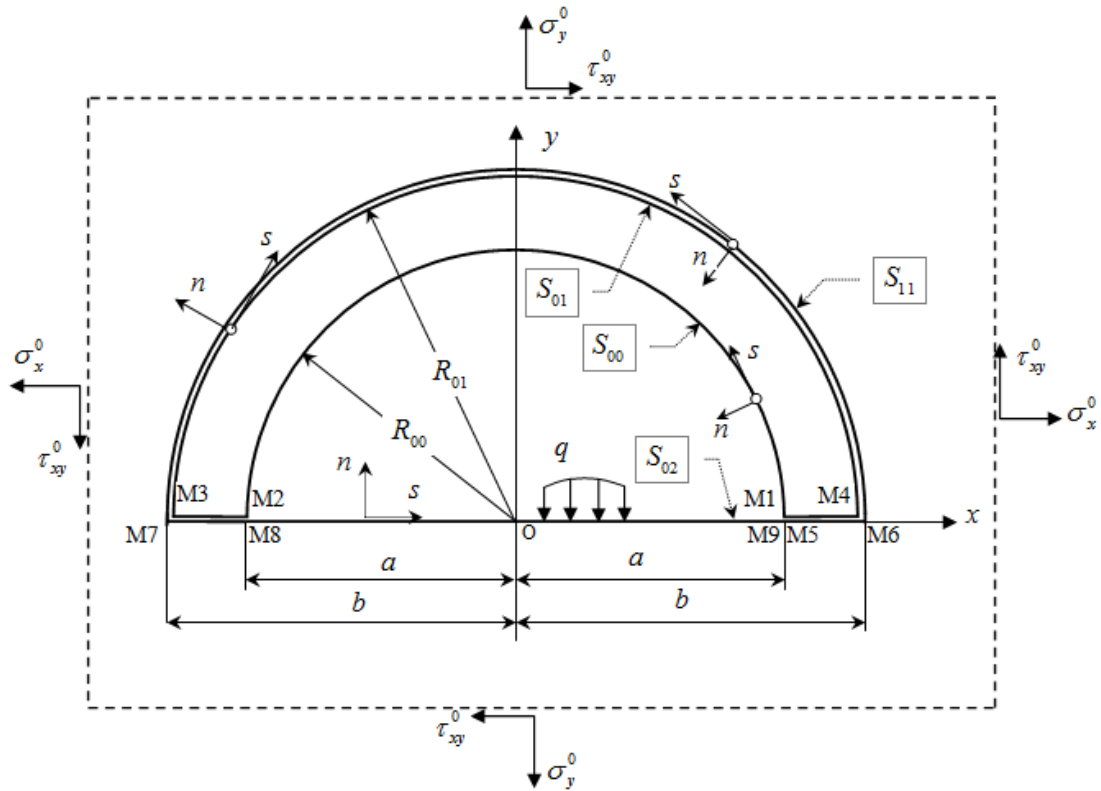


Рис. 1. Расчетная модель незамкнутой крепи.

Введём обозначения: $M1, \dots, M4$ – угловые точки на контуре обделки S_0 ; $M5, \dots, M8$ – характерные точки на контактной границе массива S_{11} ; $M8, M9$ – крайние точки свободного контура подошвы выработки S_{02} и в пределах указанных точек производим дискретизацию контуров граничными элементами нулевого порядка. Тогда граничные интегральные уравнения [5], соответствующие контурам обделки, контактной границе массива и подошве выработки представляются в виде:

1) на контурах крепи

$$\sum_{j=M1}^{M4} a_{ij}^* u_{xj} + \sum_{j=M1}^{M4} b_{ij} u_{yj} - \sum_{j=M2}^{M4} e_{ij} p_{xj} - \sum_{j=M2}^{M4} f_{ij} p_{yj} + \sum_{j=M8}^{M9-1} a_{ij} u_{xj} + \sum_{j=M8}^{M9-1} b_{ij} u_{yj} = - \left(\sum_{j=M1}^{M4} e_{ij} p_{xj}^0 + \sum_{j=M1}^{M4} f_{ij} p_{yj}^0 + \sum_{j=M8}^{M9-1} e_{ij} p_{xj}^0 + \sum_{j=M8}^{M9-1} f_{ij} p_{yj}^0 \right), (i = M1, \dots, M4); \quad (3)$$

2) на контактной границе породного массива

$$\sum_{j=M7}^{M5} a_{ij}^* u_{xj} + \sum_{j=M7}^{M5} b_{ij} u_{yj} + \sum_{j=M7}^{M5} e_{ij} p_{xj} + \sum_{j=M7}^{M5} f_{ij} p_{yj} + \sum_{j=M8}^{M9-1} a_{ij} u_{xj} + \sum_{j=M8}^{M9-1} b_{ij} u_{yj} =$$

$$= - \left(\sum_{j=M7}^{M5} e_{ij} p_{xj}^0 + \sum_{j=M7}^{M5} f_{ij} p_{yj}^0 + \sum_{j=M8}^{M9-1} e_{ij} p_{xj}^0 + \sum_{j=M8}^{M9-1} f_{ij} p_{yj}^0 \right), (i = M5, \dots, M7); \quad (4)$$

3) на подошве выработки

$$\begin{aligned} & \sum_{j=M7}^{M5} a_{ij} u_{xj} + \sum_{j=M7}^{M5} b_{ij} u_{yj} + \sum_{j=M7}^{M5} e_{ij} p_{xj} + \sum_{j=M7}^{M5} f_{ij} p_{yj} + \sum_{j=M8}^{M9-1} a_{ij}^* u_{xj} + \sum_{j=M8}^{M9-1} b_{ij} u_{yj} = \\ & = - \left(\sum_{j=M7}^{M5} e_{ij} p_{xj}^0 + \sum_{j=M7}^{M5} f_{ij} p_{yj}^0 + \sum_{j=M8}^{M9-1} e_{ij} p_{xj}^0 + \sum_{j=M8}^{M9-1} f_{ij} p_{yj}^0 \right), (i = M8, \dots, M9-1). \end{aligned} \quad (5)$$

На контактной границе выполняется условия непрерывности, которые записываются в виде:

$$u_x^{01} = u_x^{11}, \quad u_y^{01} = u_y^{11}, \quad p_x^{01} = -p_x^{11}, \quad p_y^{01} = -p_y^{11}, \quad (6)$$

где верхние индексы 01 и 11 относятся к узлам граничных элементов на контактных границах S_{01} и S_{11} соответственно. Исходя из условий совместности и равновесия (6) объединим уравнения (3)-(5) в одну систему разрешающих уравнений, которую можно представить в матричной форме

$$\begin{bmatrix} A_{01} & -E_{01} & A_{02} \\ A_{11} & E_{11} & A_{12} \\ A_{21} & E_{21} & A_{22} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} W_1 \\ P_1 \\ W_2 \end{Bmatrix} = - \begin{bmatrix} E'_{01} & E_{02} \\ E'_{11} & E_{12} \\ E'_{21} & E_{22} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} P_1^0 \\ P_2^0 \end{Bmatrix}, \quad (7)$$

$$W_1 = (U_{x0} \ U_{y0}), \quad P_1 = (P_{x1} \ P_{y1}), \quad W_2 = (U_{x2} \ U_{y2}),$$

где A_{01}, E_{11}, A_{22} – квадратные матрицы порядка $2N_0, 2N_{01}, 2N_{02}$ соответственно, где N_0 – число элементов на контурах обделки, N_{01} – число элементов на контактной границе, N_{02} – число элементов на контуре подошвы выработки S_{02} . Векторы U_{x0}, U_{y0} состоят из N_0 компонентов перемещений u_{xj}, u_{yj} соответственно, а векторы U_{x2}, U_{y2} содержат N_{02} элементов. Векторы P_{x1}, P_{y1} состоят из N_{01} компонентов поверхностных напряжений на контактной границе S_{01} . Представленная система разрешающих уравнений (7) порядка $2(N_0 + N_{01} + N_{02})$ позволяет исследовать концентрацию напряжений на контурах крепи, контактной границе и на подошве выработки при различных воздействиях. Результаты численного решения получены при следующих данных: $a = 1, b = 1.5, G_0 = 2G_1, G_1 = 1, \nu_0 = \nu_1 = 0.25$, где G_0, ν_0, G_1, ν_1 – модули упругости и коэффициент Пуассона крепи и породного массива и при разбивке, в которой $N_0 = 12, N_{01} = 7,$

$N_{02} = 5$. При этом элементы 1-5 относятся к внутренней поверхности крепи М1-М2, элементы 6-12 – к контактной поверхности крепи, элементы, элементы 13-19 – к контактной поверхности породного массива, элементы 20-24 соответствует поверхности подошвы. Распределение напряжений на контурах системы «крепь-массив» от действия $q = 1$ показано на рис. 2, откуда следует, что наибольшие нормальные напряжения возникают на контактных элементах 6 и 12.

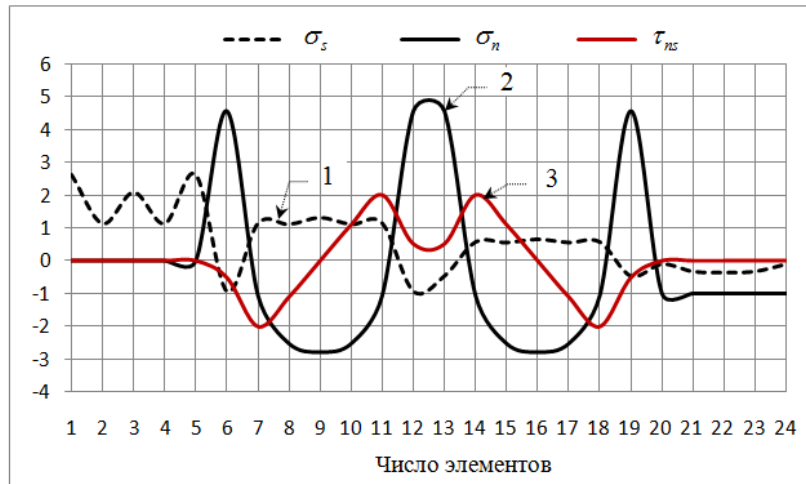


Рис.2. Распределение напряжений от вертикальной равномерно распределенной нагрузки, приложенной на поверхности подошвы.

На рис. 3 представлены графики распределения тангенциальных напряжений на контурах незамкнутой обделки и массива при различных углах падения волн растяжения. Можно увидеть, что при этом наибольшее напряжение возникает при $\alpha = 45^\circ$. При этом максимальное тангенциальное напряжение возникает в четвертом элементе, который находится левее оси симметрии.

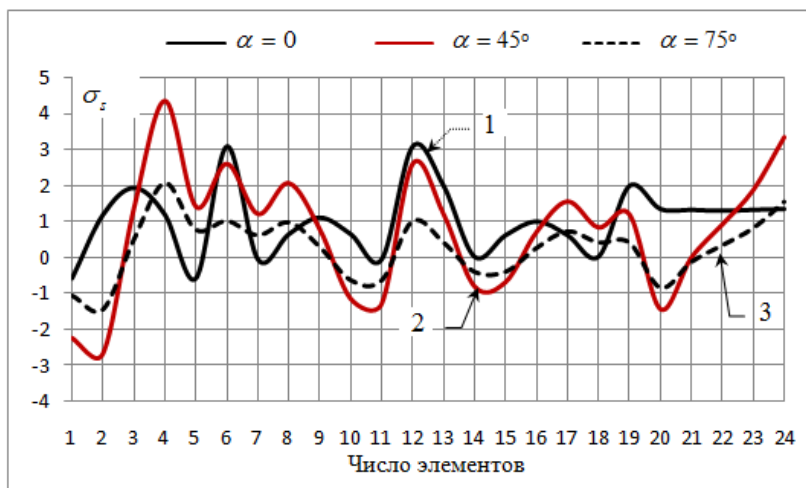


Рис. 3. Распределение тангенциальных напряжений от действия сейсмических волн, падающих под разным углом относительно оси X .

На основе полученных результатов можно сделать вывод. Концентрация напряжений в незамкнутой крепи несколько возрастает в случае растяжения плоскости вдоль оси y по сравнению с растяжением вдоль оси x . При чистом сдвиге концентрация напряжений в незамкнутой крепи значительно возрастает по сравнению с одноосным растяжением. Наибольшие касательные напряжения возникают в элементах 2, 4 и 20, 24 (рис. 5).

В незамкнутой крепи концентрация напряжений при чистом сдвиге также больше, чем в замкнутой крепи.

Таким образом, разработан алгоритм расчета концентрации напряжений в подземных сооружениях, подкрепленных незамкнутой крепью. На основе численных экспериментов исследованы вопросы сходимости и точности метода граничных уравнений. Предлагаемая математическая модель может быть использована для решения практических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булычев Н.С. Механика подземных сооружений. – М.: Недра, 1982, 272 с.
2. Фотиева Н.Н. Расчет крепи подземных сооружений в сейсмически активных районах. – М.: Недра, 1980, 222 с.
3. СНиП II-7-81. Строительство в сейсмических районах – М.: Стройиздат, 1982, 50 с.
4. Дорман И.Я. Сейсмостойкость транспортных тоннелей. – М.: Транспорт, 1986, 175 с.
5. Низомов Д.Н. Метод граничных уравнений в решении статических и динамических задач строительной механики. – М.: АСВ, 2000, 282 с.

Ҷ.Н.НИЗОМОВ, А.А.ХОҶИБОЕВ, С.С.ЗАРИФОВ*

КОНСЕНТРАТСИЯИ ШИДДАТҲО ДАР КОНТУРИ КРЕПИ САРБАСТ НАБУДА

Институти геология, сохтмони ба заминҷунбӣ тобовар ва сейсмологияи

Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон,

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

Масъалаи расиши баҳамтаъсиркунии обделкаи нақб бо массиви чинс хангоми таъсири мавҷҳои арзӣ ва тӯлии сейсмикии дар таҳти кунҷи ихтиёри таъсиркунанда тадқиқ карда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: обделка – креп – нақб – мачи афтанда – сарҳади расиш – моделсозӣ – массиви чинсҳои кӯҳӣ.

J.N.NIZOMOV, A.A.HOJIBOEV, S.S.ZARIFOV*

**THE CONCENTRATION OF STRISSES ON THE CONTROUR OF AN OPEN
ROOF SUPPORT**

*Institute of Geology, Earthquake Engineering and Seismology,
Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan,
M.Osimi Tajik Technical University

We study the contact problem of interaction between tunnel lining with an array of rocks under the influence of longitudinal end transverse seismic waves incident at an arbitrary angle.

Key words: lining – roof support – tunnel– - the incident wave – contact boundary – modeling an array of rocks.

УДК 541.49 (546.74.2+548.736)

А.А.АМИНДЖАНОВ, Д.САМИИПАГАЛЕ, Н.Г.КАБИРОВ

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ХЛОРИДНОГО КОМПЛЕКСА РТУТИ (II)
С 4-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ**

Таджикский национальный университет

Поступила в редакцию 23.03.2012 г.

Разработано оптимальное условие синтеза хлоридного комплекса ртути (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Данными рентгеноструктурного анализа установлено, что полученному комплексу соответствует тетрагональная сингония с пространственной группой $P_{4m}21$. Найдены параметры элементарной ячейки. Показано, что комплексу $[HgL_2Cl_2]$ соответствует строение искаженного тетраэдра. Выявлено, что два хлоридных иона находятся в цис-положении относительно друг друга. Определены длины и углы соответствующих связей, а также межмолекулярные связи в комплексе.

Ключевые слова: ртуть (II) – 4-метил-1,2,4-триазолтиол – комплекс – структура.

Азольсодержащие гетероциклические соединения нашли широкое применение в медицине, промышленности, химической технологии, химическом анализе, сельском хозяйстве. К соединениям этого класса относятся и производные 1,2,4-триазолтиола, которые, будучи обладателями нескольких донорных атомов, способны принимать участие в реакциях комплексообразования с ионами различных металлов. Так, в работе [1] представлены данные по синтезу и изучению свойств координационных соединений Cr(III), Mn(III), Fe(III) и Co(III) с тразолинтионом. В [2] осуществлен синтез комплексов рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, установлено, что молекулы этого органического соединения координируются к рению (V) монодентатно посредством атома серы тионной группы. Потенциометрическим методом был изучен процесс комплексообразования рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl в интервале температур 273...308 К. В [4] представлены данные о результатах исследований по изучению процесса комплексообразования рения (V) с этим лигандом. В литературе отсутствуют сведения о комплексах других металлов с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. На процесс комплексообразования оказывает значительное влияние и природа металла-комплексообразователя, в

этой связи целью настоящей работы явился синтез и исследование 4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса ртути (II) состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$.

Экспериментальная часть

Для синтеза комплексного соединения состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ в качестве исходных использовали HgCl_2 (хч) и 4-метил-1,2,4-триазолтиол, который был получен циклизацией 1-формил-4-метилтиосемикарбазида по аналогии с методикой, описанной в [5]. Содержание С, N, H, S, O в составе синтезированного комплекса определяли на приборе «Fisons TA 1108 CNHSO microanalyser». Хлор определяли аргентометрическим методом, ртуть – методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Perkin Elmer model 1100». Структуру комплекса установили методом рентгеноструктурного анализа по стандартной методике на автоматическом дифрактометре «Bruker Axapсе» при температуре 298 К (излучение MoK_α с $\lambda=0.71073\text{Å}$ графитовый монохроматор β -фильтр), $\mu(\text{MoK}_\alpha)=11.728\text{ мм}^{-1}$. В расчётах участвовало 2993 отражений с $I \geq 2\sigma(I)$, $xR_1=0.0718$, $wR_2=0.1739$. Для всех индексов R: $xR_1=0.0735$, $wR_2=0.1771$. Коэффициент затухания: 0.114 (9). Метод съёмки $\theta/2\theta$ -сканирование ($\theta = 2.65\text{-}29.15^\circ$). Ограничение индексов $-21 \leq h \leq 17$, $-8 \leq k \leq 6$, $-8 \leq l \leq 10$. Размер кристаллов $0.49 \times 0.40 \times 0.20\text{ мм}$. Симметрия кристаллов орторомбическая, пространственная группа $P_{mn}21$. Параметры элементарной ячейки; $a=15.365(3)\text{Å}$, $\alpha=90^\circ$; $b=5.8900(12)\text{Å}$, $\beta=90^\circ$; $c=7.6905(15)\text{Å}$. $\gamma=90^\circ$. Объём: $696.0(2)\text{ см}^3$, $Z=2$. Рентгенографическая плотность 2.395 г/см^3 . Модель структуры для неводородных атомов определена прямым статистическим методом. В расчетах был использован комплекс программ SHELXTL [6]. Температуру плавления комплекса определяли на электротермическом приборе модели «JA-9100».

Синтез $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$. 1.32 г (11.00 ммоль) 4-метил-Н4,1,2,4-триазол-3-(5)-тиола растворяли в 50 мл метаноле, затем к этому раствору медленно добавляли 1.52 г (5.50 ммоль) HgCl_2 , растворенного в 20 мл метанола. Полученный раствор перемешивали в течение 30 мин при $40\text{-}45^\circ\text{C}$. После медленного испарения растворителя в течение одной недели в комнатных условиях образовались бесцветные кристаллы. Кристаллы отфильтровывали, промывали смесью ацетона с изооктаном. Выход комплекса 1.98 г (71.7%). Комплекс плавится при $170\text{-}175^\circ\text{C}$.

Найдено, %: Hg – 39.94; Cl – 14.15; C – 14.22; P – 1.96; N – 16.58; S – 12.68;

Для $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ вычислено, %: Hg – 40.01; Cl – 14.12; C – 14.36; H – 1.99; N – 16.74; S – 12.75.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены координаты (X, Y, Z) и тепловые факторы атомов (U_{eq}) в структуре $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$.

Таблица 1

Координаты ($\times 10^4$) и тепловые факторы атомов ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) в структуре $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$

Атом	x	y	z	U_{eq}	Атом	x	y	z	U_{eq}
C (1)	2087(6)	2590(20)	8933(17)	42(2)	H(2)	3773	51	8002	65
C (2)	3201(8)	520(20)	8170(20)	54(3)	H(3A)	3213	5130	10489	80
C (3)	3533(8)	4190(30)	9690(30)	67(6)	H(3B)	3767	5119	8777	80
N (1)	1846(7)	640(20)	8230(20)	56(3)	H(3C)	4000	3453	10298	80
N(2)	2543(7)	-600(20)	7710(30)	65(4)	H(2A)	2536	-1879	7175	78
N(3)	2965(6)	2523(17)	8965(12)	38(2)	Cl (1)	0	-851(7)	10535(7)	84(1)
S(1)	1461(2)	4747(4)	9751(5)	47(1)	Cl (2)	0	1465(1)	6114(8)	61(1)
Hg(1)	0	3344(1)	9277(1)	49(1)	—	—	—	—	—

Полученные экспериментальные результаты по определению межатомных расстояний (d) и валентных углов (ω) в структуре $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Межатомные расстояния d , \AA в структуре $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$

Связь	d , \AA	Связь	d , \AA	Связь	d , \AA
C(1)-N(1)	1.323(16)	C(1)-N(3)	1.351(13)	C(1)-S(1)	1.712(11)
C(2)-N(2)	1.258(19)	C(2)-N(3)	1.377(15)	C(2)-H(2)	0.9300
C(3)-N(3)	1.429(16)	C(3)-H(3A)	0.9600	C(3)-H(3B)	0.9600
C(3)-H(3C)	0.9600	N(1)-N(2)	1.356(15)	N(2)-H(2A)	0.8600
S(1)-Hg(1)	2.420(3)	Cl(1)-Hg(1)	2.653(4)	Cl(2)-Hg(1)	2.673(5)
Hg(1)-S(1)#1	2.420(3)	—	—	—	—

Таблица 3

Валентные углы ω в структуре $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
N(1)-C(1)-N(3)	105.1(10)	N(1)-C(1)-S(1)	129.6(8)	N(3)-C(1)-S(1)	125.3(9)
N(2)-C(2)-N(3)	111.2(11)	N(2)-C(2)-H(2)	124.4	N(3)-C(2)-H(2)	124.4
N(3)-C(3)-H(3A)	109.5	N(3)-C(3)-H(3B)	109.5	H(3A)-C(1)-N(3B)	109.5
N(3)-C(3)-H(3C)	109.5	H(3A)-C(3)-H(3C)	109.5	H(3B)-C(3)-H(3C)	109.5
C(1)-N(1)-N(2)	111.5(10)	C(2)-N(2)-N(1)	105.7(10)	C(2)-N(2)-H(2A)	127.2
N(1)-N(2)-H(2A)	127.2	C(1)-N(3)-C(2)	106.4(9)	C(1)-N(3)-C(3)	126.6(11)
C(1)-S(1)-Hg (1)	102.3(4)	S(1)-Hg (1)-S(1)#1	136.14(12)	S(1)-Hg(1)-Cl(1)	105.26(8)
S(1)#1-Hg(1)-Cl(1)	105.26(8)	S(1)-Hg (1)-Cl(2)	106.18(9)	S(1)#1-Hg(1)-Cl(2)	106.18(9)
Cl(1)-Hg(1)-Cl(2)	86.93(18)	—	—	—	—

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что в синтезированном комплексе $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ координационное число ртути (II) равно четырём, комплекс кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой $\text{Pmn}21$, в которой углы $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. В этом комплексе ион Hg^{2+} связан с двумя атомами хлора и двумя атомами серы. Длина двух связей Hg-S одинаковы и равны 2.420 \AA , тогда как длины двух связей Hg-Cl не одинаковы: Hg-Cl(1)=2.653, Hg-Cl(2)=2.673 \AA . Связь Hg-Cl(2) длиннее связи Hg-Cl(1) на 0.02 \AA . Угол связи вокруг Hg(II) изменяется от 86.93° до 136.14°. Наибольшим углом является угол S-Hg-S, который равен 136.14°, а наименьшим углом является угол

Cl-Hg-Cl, который оказался равным 86.93° . Это связано с тем, что атомы серы находятся на большем расстоянии друг от друга по сравнению с атомами хлора. В комплексе $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$, как показывают данные о его кристаллической структуре, атомы хлора по отношению друг к другу находятся в цис-положении.

В 1,2,4-триазолтиолах длина связи C-S равна $1.685(1) \text{ \AA}$, а длина связи C-N составляет $1.345(16) \text{ \AA}$. В полученном нами комплексе $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ происходит уменьшение длины связи C(1)—N(1) до $1.323(16) \text{ \AA}$, вместе с тем наблюдается возрастание длины связи C(1)—S(1) до $1.712(11) \text{ \AA}$. Этот экспериментальный факт, вероятно, связан с уменьшением электронной плотности в связи C-S и возрастанием электронной плотности в связи C-N в результате координации. В комплексе $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ угол связи C(1)-S(1)-Hg равно 102.3 , что является близким к углу тетраэдра (109.2°). Другими словами этот комплекс имеет строение искаженного тетраэдра.

Таким образом, на основе рентгеноструктурных исследований монокристаллов комплексу состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ соответствует структура, представленная на рис. 1.

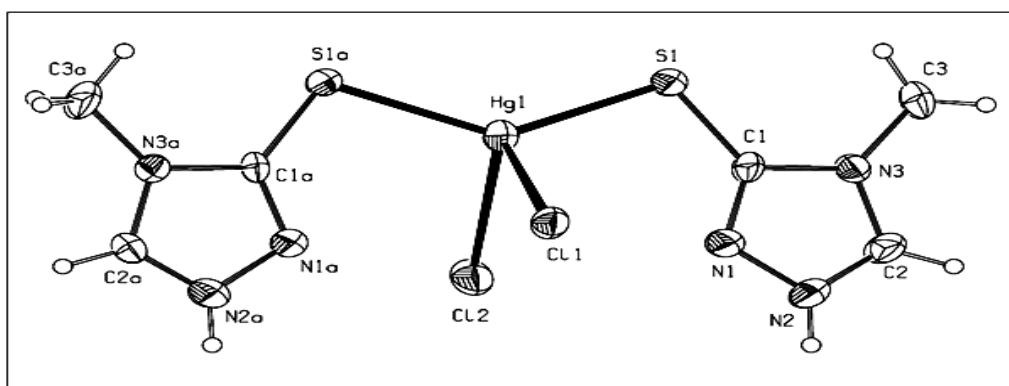


Рис.1. Структура комплекса $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$.

На рис.2 представлена схема образования межмолекулярных и водородных связей в комплексе.

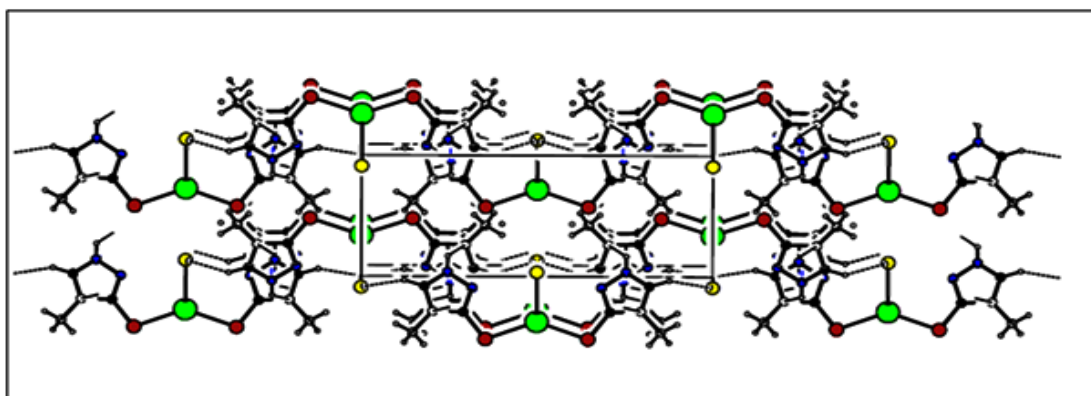


Рис.2. Проявление межмолекулярных и водородных связей в комплексе $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$.

Из данных рис. 2 следует, что отдельные частицы связаны друг с другом посредством водородных связей, например C-H ... Cl и C-H ... S.

В табл. 6 представлены некоторые сведения об образовании водородных и межмолекулярных связей в комплексе [HgL₂Cl₂].

Таблица 4

Сведения о водородных и межмолекулярных связях в комплексе [HgL₂Cl₂]

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A	Симметрия код
N2-H2A...N3	0.8600	2.6100	3.19(2)	126.00	1/2-x, -y, -1/2+z
C2-H2...C11	0.9300	2.7200	3.433(14)	135.00	1/2-x, -y, -1/2+z
C2-H2...C11	0.9300	2.7200	3.433(14)	135.00	1/2+x, -y, -1/2+z
C3-H3A...S1	0.9600	2.7600	3.201(13)	109.00	-

Данные табл. 4 показывают, что в комплексе [HgL₂Cl₂], существуют три типа водородных связей H2A... N3, H2... C11, H3A... S1, что их d(H...A) находятся между 2.6100 Å для H2A ...N3 и 2.7600 Å для H3A... S1. Угол D-H...A для комплекса изменяется от 109.00⁰ для C₃-H₃A... S1 до 135.00⁰ для C₂-H₂A...C11. Межмолекулярная связь N2-H2A...N3 имеет наименьшую величину, d (H...A) равную 2.61 Å, что свидетельствует о более высокой прочности этой связи, а связь C3-H3A...S1- наибольшую величину d (H...A) равную 2.76 Å. Последняя связь обладает наименьшей прочностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sengupta S.K., Sahni S.K., Kapoor R.N. – Indian J. chem., 1980, A. 19, №7, pp. 703-705.
2. Сафармамадов С.М. Комплексные соединения рения (V) с 4-метилтиосемикарбазидом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолм и их производными: Автореф. дисс... к.х.н. – Душанбе, 1994, 24 с.
3. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М. – Журн. неорганической химии, 1993, т.38, № 2, с. 291-295.
4. Аминджанов А.А. Сафармамадов С.М. – Изв. вузов, сер. химия и хим. технология, т.36, № 8, с. 34-38.
5. Kroger C.-F., Sattler W., Beyer H. – Liebigs. Ann. chem., 1961, bd. 643, pp. 128-135.
6. Sheldrick G.M. SHELXTL. User manual, revision 4, Nicolet XRD Corporation, USA Corporation, USA August 1983.

А.О.АМИНЧОНОВ, Д.САМИИПАГАЛЕ, Н.Г.КАБИРОВ

ТАВЛИФ ВА СОХТОРИ КОМПЛЕКСИ ХЛОРИДИИ СИМОБИ (II) БО 4-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛ

Донишгоҳи милли Тоҷикистон

Шароити мусоиди тавлифи комплекси хлоридии симоби (II) бо 4-метил-1,2,4-триазолтиол таҳия карда шудааст. Дар асоси таҳқиқоти рентгеноструктурӣ муайян шудааст, ки ба комплекси тавлифшуда сингонияи тетрагоналӣ бо гурӯҳи фазогии R_mn21 мувофиқат мекунад. Параметрҳои чашмакҳои элементарӣ муайян карда

шудаанд. Нишон дода шудааст, ки ба комплекси $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ сохти тетраэдри таҳрифшуда мувофиқат мекунад дар он дуто атомҳои хлор нисбати ҳамдигар дар сис-ҳолат ҷойгир шудаанд. Дарозиҳо ва кунҷҳои бандҳои мувофиқ ва бандҳои байнимолекулярӣ дар комплекс муайян карда шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: симоби (II) – 4-метил-1,2,4-триазолтиол – комплекс – сохтор.

A.A.AMINJONOV, D.SAMIEIPAGHALEH, N.G.KABIROV

**SYNTHESIS AND STRUCTURE COMPLEX OF MERCURY (II) CHLORIDE
WITH 4-METHYL-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIONE**

Tajik National University

We prepared complex HgL_2Cl_2 by the reaction HgCl_2 with ligand 4-methyl-1,2,4-triazole-3-thione in optimum conditions. Structure complex were determined by single-crystal X-ray diffraction that agree with tetragonal geometric and space group Pmn 21. Elements parameters showed for HgCl_2 complex structure deformed tetragonal that two Cl atoms have in relation to each other are in cis- position. Bond lengths, angles and intermolecular forces determined too.

Key words: mercury (II) – 4-methyl-1,2,4-triazole – complex – structure.

УДК 546.273

У.Х.УСМАНОВА, Н.А.АШУРОВ, Э.Д.МАМАТОВ, У.М.МИРСАИДОВ

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛОЖЕНИЯ ОБОЖЖЁННОГО
ИСХОДНОГО ДАНБУРИТА И ДАНБУРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА
СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ**

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

Поступила в редакцию 24.02.2012 г.

В статье дана сравнительная оценка разложения обожженного исходного данбурита и данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар Таджикистана соляной кислотой. Показано, что при разложении данбуритового концентрата степень извлечения полезных компонентов намного выше, чем руда-данбурит.

Ключевые слова: данбурит – переработка – соляная кислота – разложение – извлечение.

Как известно, в Таджикистане имеются борные месторождения, содержащие данбурит и являющиеся уникальными как по составу, так и по объёму. Поэтому разработка научных основ переработки борного сырья с выдачей рекомендаций по использованию продуктов переработки руд в различных отраслях является важной задачей.

Разработка комплексного использования борсодержащих руд месторождений Таджикистана позволит освоить новый вид борсодержащего сырья, а также заменить некоторые продукты, ввозимые из-за рубежа.

С целью комплексного использования боратных руд Таджикистана в настоящей работе изучено разложение обожженного данбурита и данбуритового концентрата соляной кислотой для получения полезных компонентов: B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и т.д.

В работах [1-4] изучено разложение данбурита месторождения Ак-Архар серной и азотной кислотами.

Кроме того, было изучено сернокислотное разложение данбурита с последующим обжигом [3].

Адрес для корреспонденции: Маматов Эргаш Джумаевич, Усмонова Умеда Хуршедовна. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, Институт химии АН РТ.
E-mail: ergash76@mail.ru / umeda0288@mail.ru

Как было показано [3], до 700°C данбурит практически не претерпевает никаких изменений. Выше этой температуры происходят изменения, связанные с удалением гидратированной воды и разложение карбонатов (900-1000°C). При этом данбурит не теряет кристаллической структуры.

Основные реакции, протекающие при разложении обожженного данбурита соляной кислотой, по-видимому, можно представить в следующем виде с учётом образования в растворе $AlCl_3$ и других хлоридных соединений:



Химический состав данбурита и данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар представлен в табл.

Таблица

Химический состав исходного данбурита и данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар (мас%)

Содержание данбурита	Компоненты												
	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Ппп.
Содержание данбурита	10.4	59.8	1.27	2.2	1.39	19.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	3.91
Содержание данбуритового концентрата	17.4	46.8	2.45	2.67	1.68	23.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	3.56

Изучено влияние температуры, концентрации кислоты и продолжительности процесса на степень извлечения компонентов. Размер частиц составил 0.1 мм.

Влияние температуры. Разложение данбурита и данбуритового концентрата с соляной кислотой изучено в интервале температур +20...+100°C при концентрации HCl 20 мас%. Данбурит обрабатывали стехиометрическим количеством HCl в течение 60 мин. Извлечение оксидов алюминия, кальция и бора в раствор с повышением температуры от 20 до 100°C практически не изменяется для данбурита (рис.1а). Для данбуритового концентрата степень извлечения с повышением температуры увеличивается. При 30°C

степень извлечения оксидов составила для данбурита/данбуритового концентрата: V_2O_5 – 19.6/22.06%; Fe_2O_3 – 34.6/37.6%; Al_2O_3 – 9.2/28.85%; CaO – 5.61/14.7% соответственно. При увеличении температуры до $95^\circ C$ степень извлечения оксидов составляет из данбурита/данбуритового концентрата, в %: V_2O_5 – 23.9/85.3; Fe_2O_3 – 53.4/96.5; Al_2O_3 – 16.1/83.7; CaO – 6.53/36.08 (рис. 1а, 2а).

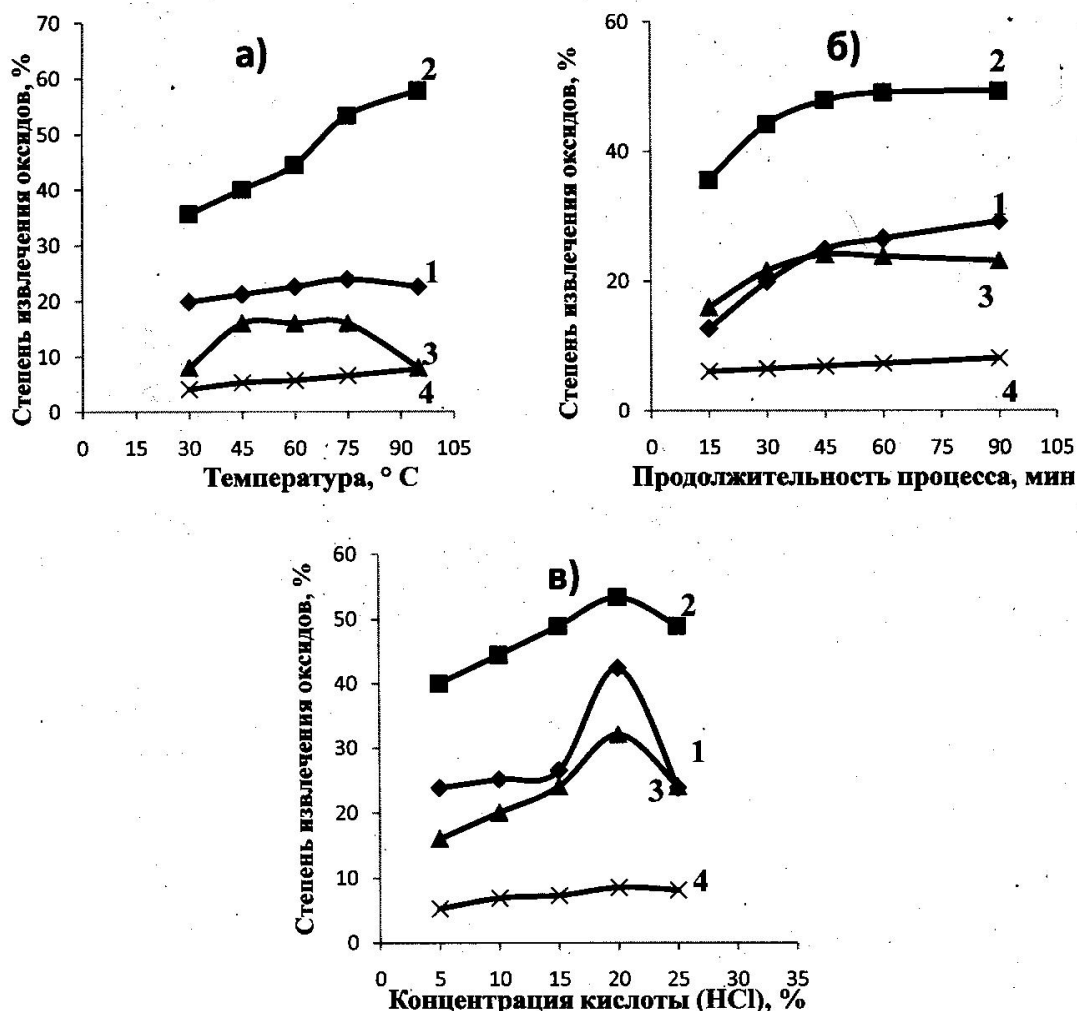


Рис.1. Зависимость степени извлечения оксидов из состава обожжённого исходного данбурита от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl. 1 – V_2O_5 ; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – Al_2O_3 ; 4 – CaO .

Продолжительность процесса. В следующих опытах изучено влияние продолжительности процесса на степень извлечения оксидов V_2O_5 , CaO , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , входящих в состав данбурита и данбуритового концентрата. Результаты опытов приведены на рис. 1б и 2б. Для данбурита степень разложения CaO практически не зависит от времени. Концентрация HCl – 20 мас% и температура $95^\circ C$. При продолжительности процесса 90 мин извлечение для данбурита/данбуритового концентрата составило, в %: V_2O_5 – 26.5/83.7;

Fe_2O_3 – 44.5/96.2; Al_2O_3 – 16.5/80.9; CaO – 7.94/41.2 соответственно. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не привело к существенным изменениям степени разложения оксидов.

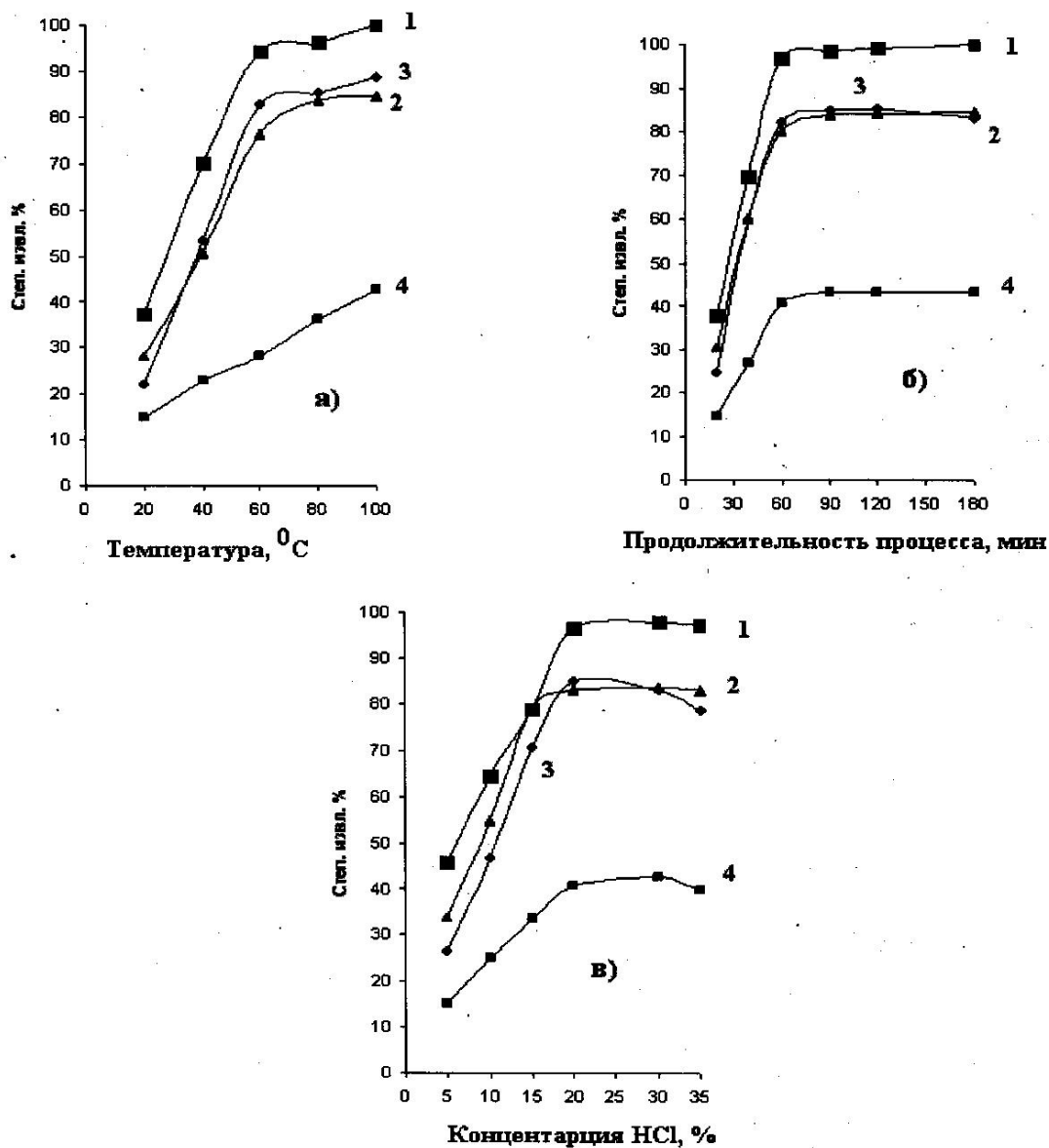


Рис.2. Зависимость степени извлечения оксидов из состава данбуритового концентрата от: а) температуры; б) продолжительности процесса; в) концентрации HCl. 1 – V_2O_5 ; 2 – Fe_2O_3 ; 3 – Al_2O_3 ; 4 – CaO .

Влияние концентрации HCl. С целью достижения наиболее полного разложения оксидов из состава данбурита изучена зависимость степени разложения оксидов от концентрации соляной кислоты (рис. 1в, 2в). Концентрация соляной кислоты изменялась от 5 до 30%. Как видно из рис. 1в, 2в, данбурит достаточно легко разлагается при концентрации 20 мас%. При этом максимальные значения разложения оксидов составили для дан-

бурита/данбуритового концентрата, в %: B_2O_3 – 42.4/86.7; Fe_2O_3 – 53.4/96.2; Al_2O_3 – 32.1/86.4; CaO – 8.57/43.7 соответственно.

При дальнейшем увеличении концентрации соляной кислоты степень разложения уменьшается для исходного обожжённого данбурита, а для концентрата данбурита практически не изменяется.

Таким образом, исходя из результатов проведенных опытов, можно рекомендовать следующие условия для солянокислотного разложения обожженного данбурита и данбуритового концентрата: температура – 90-95°C, продолжительность – 60 мин, концентрация HCl – 20 мас%.

Результаты разложения исходного обожжённого данбурита и данбуритового концентрата показывают, что при разложении концентрата достигается полное извлечение полезных компонентов. Так, например, извлечение B_2O_3 в концентрате почти в 2 раза больше, чем в обычной руде. Поэтому представляется целесообразным работать с предварительно обожжённым данбуритовым концентратом.

Данбуритовые концентраты, содержащие в своем составе около 17% оксида бора и другие полезные компоненты, представляются перспективными для разложения их минеральными кислотами. Это позволяет получать борную кислоту, борные удобрения, смешанные коагулянты ($FeCl_3+AlCl_3$) и другие полезные компоненты.

Сравнительная оценка разложения данбурита и данбуритового концентрата показывает, что при разложении предпочтительным является концентрат. Однако, если применить другие методы разложения, например, хлорирование, то предпочтительным может быть данбурит, потому что при непосредственном хлорировании легко можно получить летучий BCl_3 – ценный химический продукт для различных областей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ашуrow Н.А., Маматов Э.Д., Курбанов А.С., Ятимов П., Мирсаидов У. – ДАН РТ, 2008, т.51, №6, с.432 - 435.
2. Маматов Э.Д., Ашуrow Н.А., Курбанов А.С., Ятимов П., Мирсаидов У.М. - ДАН РТ, 2008, т.51, №4, с.271 - 274.
3. Ашуrow Н.А., Маматов Э.Д., Курбанов А., Ятимов п., Мирсаидов У. – ДАН РТ, 2008, т.51, №9, с.672 - 676.
4. Курбанов А.С., Маматов Э.Д., Маршалах Сулаймони Боруджерди А., Мирсаидов У.М. – ДАН РТ, 2010, т.53, №11, с.865 – 869.
5. Васильева И.Г. , Лалыкина В.М., Махарашвили Н.А. и др. Анализ бора и его неорганических соединений. – М.: Атомиздат, 1965, 268 с.
6. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. – М.: Химия, 1970, 360 с.

У.Х.УСМОНОВА, Н.А.АШУРОВ, Э.Д.МАМАТОВ, Ү.М.МИРСАИДОВ

БАҲОДИҲИИ МУҚОИСАВИИ ТАҶЗИЯИ ДАНБУРИТ ВА КОНСЕНТРАТИ ДАНБУРИТӢ ДАР КИСЛОТАИ ГИДРОГЕНХЛОРИД

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

Дар мақолаи мазкур баҳодихии муқоисавии таҷзияи данбурити сӯзонидашуда ва концентрати данбурити кони Ак-Архари Тоҷикистон дар кислотаи гидрогенхлорид гирд оварда шудааст. Нишон дода шудааст, ки ҳангоми таҷзияи концентрати данбурит дараҷаи ҷудошавии компонентҳои фоиданок нисбат ба маъдани данбурит зиёдтар аст.

Калимаҳои калидӣ: данбурит – коркард – кислотаи гидрогенхлорид – таҷзия – ҷудошавӣ.

U.KH.USMONOVA, N.A.ASHUROV, E.D.MAMATOV, U.M.MIRSAIDOV

COMPARATIVE EVALUATION OF DECOMPOSITION OF DANBURITE AND THE DANBURITE CONCENTRATE WITH HYDROCHLORIC ACID

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

Comparative assessment of burnt danburite and danburite concentrate decompositions by hydrochloric acid of Ak-Arkhar deposit, Tajikistan are presented in this article. It is revealed that extraction degree of useful components is considerably high during danburite concentrate decomposition rather than ore-danburite.

Key words: danburite – recycling – hydrochloric acid – decomposition.

Г.Ч.ХАМЗАЕВА*, Р.У.ВАХОБОВА, Д.Н.ПАЧАДЖАНОВ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cu, Bi, Sb, Cd, Pb
И Zn В РАССЕЯННОМ ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ
ОСАДОЧНЫХ ПОРОД**

**Таджикский национальный университет,
Институт химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан
Поступила в редакцию 16.01.2012 г.*

Физико-химическими методами - методом оксрeдметрии и вольтамперометрии, изучены процессы комплексообразования и концентрирования некоторых металлов (Cu, Bi, Sb, Cd, Pb и Zn) в семи фракциях, выделенных из рассеянного органического вещества осадочных пород.

Ключевые слова: комплексные соединения – окислительный потенциал – медь – щавелевая кислота – вольтамперометрия – тяжёлые металлы – осадочные породы.

Рассеянное органическое вещество в осадочных породах содержится в малых количествах и поэтому его изучение является трудной задачей – начиная с его выделения из пород, разделения на фракции, установления их состава, определения металлов-примесей, содержащихся в этих фракциях, а также установления состава комплексов, образующихся металлами-примесями и различными фракциями органического вещества. Решение этих вопросов потребовало разработки и использования высокочувствительного физико-химического, электрохимического методов определения малых концентраций металлов, оксрeдметрическое моделирование образующихся комплексов с целью установления их состава в рассеянном органическом веществе. Это имеет большое значение как начальный этап при выяснении состава комплексов металлов с органическим веществом в горючих сланцах и углях, также важно при их использовании в качестве комплексного минерального сырья с учётом экологических проблем.

Настоящая работа выполнена с целью исследования процессов комплексообразования в модельной системе меди в степенях окисления Cu^{2+} и Cu^0 со щавелевой кислотой в зависимости от влияния pH, концентрации щавелевой кислоты, концентрации меди и других параметров. Важной задачей исследования процессов комплексообразования ионов металлов, участвующих в растворах различных лигандов, является определение числа частиц, участвующих в ионном равновесии состава, и констант их образования.

Адрес для корреспонденции: Вахобова Ранохон Узбековна. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский государственный университет. E-mail: daler37@mail.ru

Одним из основных методов при изучении комплексообразования в растворах за последние годы стала окредметрия [1,2]. Методом окислительного потенциала (φ) с применением медного электрода изучены процессы комплексообразования в системе Cu (II)-Cu (0)-щавелевая кислота в области pH от 0 до 11 при 298 К и ионной силе (J) 0.1 и 1.0 моль/л. Значения окислительного потенциала находили измерением ЭДС следующего гальванического элемента: $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{O} // \text{AgCl} / \text{Ag}$.

Согласно теории метода окислительного потенциала, для определения состава и областей образования координационных соединений необходимо получить экспериментальные кривые зависимости φ от одного из переменных pH, pC_L , pC_{ox} при постоянстве всех остальных. В указанных выше условиях эксперимента нами получены кривые зависимости окислительного потенциала от pH среды при трёх концентрациях меди и щавелевой кислоты. Все полученные кривые показывают постепенное уменьшение окислительного потенциала системы Cu (II)-Cu (0)- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2O и формирование прямолинейных участков с возрастанием pH, что, согласно теории метода окредметрии, указывает на формирование координационных соединений Cu(II) различного состава.

Расчёты величин угловых наклонов экспериментальных кривых зависимостей окислительного потенциала (φ) от концентрационных переменных системы Cu(II)-Cu(0)- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2O при T=298 К; J=1.0; $C_{\text{Cu(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$ и $C_L=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л позволили предположить состав следующих восьми комплексов типа $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$, $\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_4^0$, $\text{CuL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2^0$, $[\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^0\text{L}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$.

Таблица 1

Угловые наклоны экспериментальных кривых зависимостей окислительного потенциала (φ) от концентрационных переменных системы Cu (II)-Cu (0)- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2O при T = 298

K; J=1.0; $C_{\text{Cu(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$; $C_L=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Интервал pH	Угловые наклоны зависимостей			Предполагаемый состав комплекса	Обозначения констант
	φ -pH	φ - $pC_{\text{Cu}^{2+}}$	φ - pC_L		
0.8 – 1.0	0	0	v	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	χ_{1000}
1.2 – 1.8	-v	-v; 0	v	$\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_3^+$	β_{10110}
1.8 – 2.3	-2v	-v	2v	$\text{Cu}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$	β_{10220}
2.5 – 4.0	-v/2	-	2v; 0	$\text{Cu}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	β_{20220}
4.0 – 4.5	-v/2	-v; 0	v	$\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3^+$	β_{10001}
4.5 – 9.2	-v/2	-v; 0	v	$\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_4^0$	β_{20020}
9.2 – 10.2	-v	-v; 0	v	$\text{CuL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2^0$	β_{10011}
10.2-11.0	-v	-v; 0	v	$[\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^0\text{L}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	β_{11011}

На основании полученных экспериментальных данных и расчётов была составлена стехиометрическая матрица ионных равновесий системы Cu (II)-Cu (0)-H₂C₂O₄ -H₂O при C_{Cu(II)}=1·10⁻⁴ и C_{H₂L}=1·10⁻² моль/л. Стехиометрическая матрица позволяет определить предполагаемый состав комплексов и создать химическую модель существующих равновесий (табл. 2)

Таблица 2

Стехиометрическая матрица ионных равновесий системы Cu (II)-Cu (0)-H₂C₂O₄ - H₂O при T = 298 K; J=1.0; C_{Cu(II)}=1·10⁻⁴ и C_{H₂L}=1·10⁻² моль/л

Cu(II) (q)	Cu(o) (p)	S (H)	l (L)	k (OH)	Обозначения констант	Равновесия
0	0	2	1	0	k _a	H ₂ L
0	0	1	1	0	k ₁	H ₂ L ↔ H ⁺ + HL ⁻
0	0	0	1	0	k ₂	HL ⁻ ↔ H ⁺ + L ²⁻
1	0	1	1	0	β ₁₀₁₁₀	Cu(H ₂ O) ₄ ²⁺ + HL ⁻ ↔ CuHL(H ₂ O) ₃ + H ₂ O
1	0	2	2	0	β ₁₀₂₂₀	Cu(HL)(H ₂ O) ₃ ⁺ + HL ⁻ ↔ Cu(HL) ₂ (H ₂ O) ₂ ⁰ + H ₂ O
2	0	2	2	0	β ₂₀₂₂₀	Cu(HL) ₂ (H ₂ O) ₂ ⁰ + Cu(H ₂ O) ₄ ²⁺ ↔ Cu ₂ (HL) ₂ (H ₂ O) ₆ ²⁺
1	0	0	0	1	β ₁₀₀₀₁	Cu(H ₂ O) ₄ ²⁺ + OH ⁻ ↔ Cu(OH)(H ₂ O) ₃ ⁺ + H ₂ O
1	0	0	2	0	β ₁₀₀₂₀	Cu(H ₂ O) ₄ ²⁺ + 2L ⁻ ↔ CuL ₂ (H ₂ O) ₂ ²⁻ + 2H ₂ O
2	0	0	2	0	β ₂₀₀₂₀	CuL ₂ (H ₂ O) ₂ ²⁻ + Cu(H ₂ O) ₄ ²⁺ ↔ Cu ₂ L ₂ (H ₂ O) ₄ ⁰
1	0	0	1	1	β ₁₀₀₁₁	Cu(H ₂ O) ₄ ²⁺ + L ²⁻ + OH ⁻ ↔ CuL(OH)(H ₂ O) ₂ ⁰ + 2H ₂ O
1	1	0	1	1	β ₁₁₀₁₁	[Cu ²⁺ Cu ⁰ L(OH)(H ₂ O) ₂] ⁰

Расчёт равновесий комплексообразования с помощью окислительной функции З.Н.Юсупова [3] позволит рассчитать константы образования координационных соединений. Для этого были определены численные значения экспериментальной окислительной функции, вычисленные из результатов зависимости окислительного потенциала от pH с помощью уравнения (1)

$$f_y^i = \tilde{N}_r / C_o \cdot 10^{(\varphi - \varphi^0) n / \nu} \quad (1)$$

Полученные данные (табл.3) представлены в виде графиков зависимостей $\lg f_{y\ell\tilde{n}}^i$ и $\lg f_{\delta\hat{\alpha}\hat{\alpha}\hat{\delta}}^i$ от pH (рис.)

Таблица 3

Значения окислительного потенциала φ , экспериментальной ($f^0_{э}$) и ($f^0_{т}$) от рН для системы Cu (II)–Cu (0)–H₂C₂O₄– H₂O при $C_{Cu(II)}=1 \cdot 10^{-4}$, $C_L=1 \cdot 10^{-2}$, T =298 K, J=1.0 моль/л.

Значения кажущегося стандартного окислительного потенциала $\varphi^o = 128$ мВ

рН	φ , мВ	$f_{оэксп}$	$f_{отеор}$	Lg $f_{оэксп.}$	Lg $f_{отеор.}$
1.0	128	1	1	0	0
1.2	128	1	1	0	0
1.5	127	0.92	0.92	-0.036	-0.036
1.7	120	0.54	0.54	-0.267	-0.267
2.0	101	0.12	0.12	-0.921	-0.921
2.2	99	0.1	0.1	-1.0	-1.0
2.5	80	2.36E-02	2.38E-02	-1.627	-1.623
27	76	1.73E-02	1.73E-02	-1.762	-1.762
3.0	71	1.16E-02	1.16E-02	-1.936	-1.936
35	59	4.40E-03	4.48E-03	-2.360	-2.320
4.0	48	1.94E-03	1.93E-03	-2.713	-2.714
4.5	39	9.61E-04	9.50E-04	-3.018	-3.020
5.0	32	5.56E-04	5.60E-04	-3.255	-3.255
5.5	31	5.15E-04	5.15E-04	-3.289	-3.289
6.0	30	4.76E-04	4.76E-04	-3.323	-3.323
7.0	28	4.07E-04	4.07E-04	-3.391	-3.391
8.0	26	3.49E-04	3.49E-04	-3.458	-3.458
9.0	25	3.22E-04	3.22E-04	-3.493	-3.493
10.0	05	6.77E-05	6.77E-05	-4.170	-4.170
10.2	0	4.58E-05	4.58E-05	-4.340	-4.340

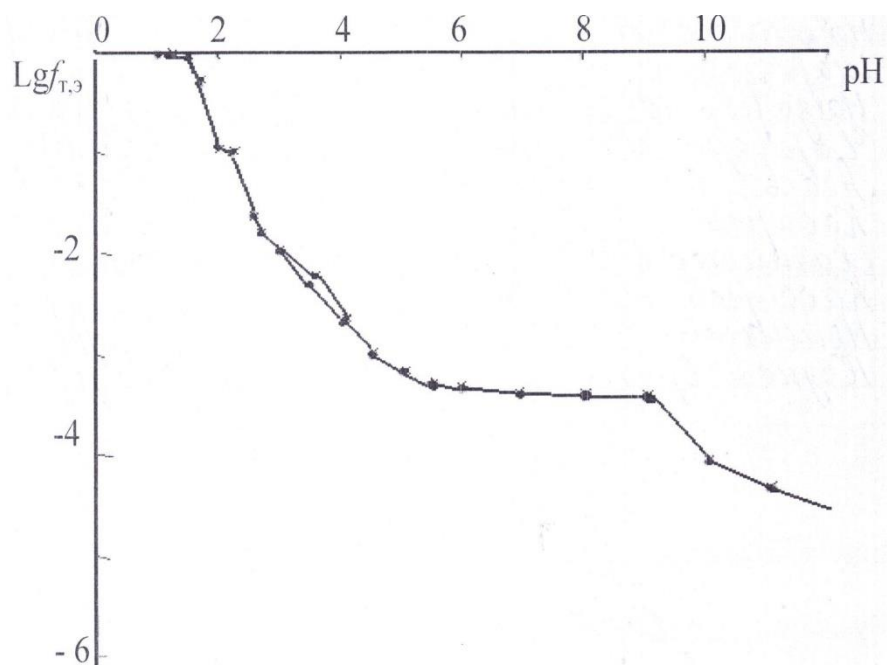


Рис. Зависимость логарифмов экспериментальной ($lgf^0_{э}$) и теоретической окислительной ($lgf^0_{т}$) функций от рН при T=298 K; J = 1.0; $C_{Cu^{2+}}=1 \cdot 10^{-4}$; $C_L=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Результаты по изучению образования комплексных соединений модельной системы Cu (II)-Cu (0)-щавелевая кислота-вода позволяют предполагать механизм концентрирования и других тяжёлых металлов (Bi, Sb, Pb, Cd, Zn) в рассеянном органическом веществе осадочных пород, то есть показана возможность применимости результатов модельного эксперимента к природным объектам. Рассчитаны и получены экспериментально методом инверсионной вольтамперометрии различные физические параметры: константа электролиза, степень истощения раствора, площадь ртутно-плёночного электрода, скорости изменения развёртки потенциала при анодном растворении концентратов MeHg. На основании найденных оптимальных условий, при которых регистрируется максимальный пик анодного электрорастворения концентрата, разработан высокочувствительный инверсионно-вольтамперометрический метод исследования и одновременного определения шести элементов (Cu, Bi, Sb, Cd, Pb и Zn), позволивший изучить их распределение в семи фракциях, выделенных из рассеянного органического вещества осадочных пород [4].

Таким образом, использование физико-химических методов исследования позволило определить сложный состав координационных соединений не только меди, но других металлов. Установлено, что различные фракции рассеянного органического вещества концентрируют тяжёлые металлы в органоминеральной, силикатной, сульфидной форме и в виде хелатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Пендин А.А., Якубов Х.М. Оксрeдметрия. – Л.: Химия, 1975, 304 с.
2. Раджабов У.Р. Термодинамическая характеристика реакций комплексобразования Fe (III), Fe (II) и Cu (II) с некоторыми азолами: Автореф. дисс. д.х.н., 2011, с. 10-25.
3. Хамзаева Г.Ч., Юсупов З.Н., Вахобова Р.У., Пачаджанов Д.Н. – Республ. конф. «Координационная химия и её значение в развитии народного хозяйства», посв. памяти д.х.н. проф. Юсуфова З.Н. Сб. статей по материалам докладов. – Душанбе.: ТНУ, 2011, с. 56-60.
4. Хамзаева Г.Ч., Вахобова Р.У., Пачаджанов Д.Н. – ДАН РТ, 2011, т.54, №7, с. 564-568.

Г.Ч.ҲАМЗАЕВА*, Р.У.ВАХОБОВА, Д.Н.ПОЧОЖОНОВ

ОМУҶИШИ РАВАНДҶОИ ФИЗИКО-ХИМИЯВИИ КОНСЕНТРОНИДАН ВА КОМПЛЕКСҶОСИЛКУНИИ Cu, Bi, Sb, Cd, Pb, ВА Zn ДАР МОДДАҶОИ ПАРОКАНДАИ ЧИНСҶОИ КҶҶҶ

**Донишгоҳи миллии Тоҷикистон,*

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

Раванди концентронидан ва комплексҳосилкунии баъзе металлҳо ба монанди Cu, Bi, Sb, Cd, Pb, ва Zn, ки дар ҳафт ҷузъҳо аз таркиби моддаҳои органикии

чинсҳои кӯҳии пароканда ҷудо карда шудаанд, бо усули оксидметрӣ ва волтамперометрӣ омӯхта шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: пайвастиҳои комплекси – потенциали оксидшавӣ – мис – кислотаи оксалат – волтамперометрӣ – металлҳои вазнин – чинсҳои кӯҳӣ.

G.CH.HAMZAEVA *, R.U.VAKHOBOVA, D.N.PACHADZHANOV

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE PROCESSES OF CONCENTRATION AND COMPLEX FORMATION OF Cu, Sb, Bi, Cd, Pb AND Zn IN DISPERSED ORGANIC SUBSTANCES IN SEDIMENTARY ROCKS

**Tajik National University,*

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

Physico-chemical methods- oxredmetry and voltamperometry method processes, complexes formation and concentration of some metals (Cu, Sb, Bi, Cd, Pb, and Zn) in the seven fractions from dispersed organic matter in sedimentary rocks was studied.

Key words: complex compounds – oxidation potential – copper – oxalic acid – voltamperometry – heavy metals – sedimentary rocks.

УДК 541.123

Ш.ГУЙЧИЕВ, Д.РАШИДОВ, Ш.АКНАЗАРОВА, Д.САЛОМОВ*, Д.ШЕРМАТОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ
НАНОУГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

Таджикский национальный университет,

**Агентство по ядерной и радиационной безопасности Республики Таджикистан*

Поступила в редакцию 27.12.2011 г.

Проведены сравнительные исследования по изучению влияния УФ- и гамма-облучения на структуру и радиационную стойкость наноклеродс одержащих полимеров. Светостойкость полимеров изучали в условиях фотостарения, а радиационную стойкость образцов изучали условиях статического радиационного старения. Показано, что внедрение наполнителей в полимеры и облучение их УФ-светом и гамма- лучами сопровождается изменениями механических и тепловых свойств нанокомпозиов, а также их светостойкости и радиационной стойкости. Наблюдаемые изменения свойств композиов объяснены конкурирующими влияниями процессов сшивания и де-струкции цепных молекул в полимерах и проявлением стабилизирующих свойств наполнителей.

Ключевые слова: наноклероновые материалы – структура – свойство полимер – прочность – де-формация – облучение.

Для улучшения эксплуатационных характеристик полимеров применяют различные методы физико-химического модифицирования, в том числе радиационный [1-8]. Особая ценность этого метода заключается в том, что он может быть использован для готовых изделий, как из исходных чистых, так и наполненных полимеров. Однако сведения о влиянии УФ- и гамма-облучения на структуру, механические и тепловые свойства полимерных композиов в литературе незначительны или вовсе отсутствуют. В качестве объектов исследования использовали ПЭНП, ПЭВП, ИПП, ПММА, ПС, ПВС, ПА-6, ПТФЭ. Наноклеродными наполнителями были фуллереновая сажа, фуллерен С60, многостенные нанотрубки, наноалмазы. Наноклеродитные плёнки получали из растворов в ароматических растворителях и из расплавов [3-6]. Концентрацию наполнителей в полимерах меняли в интервале С=0.1-10%.

Адрес корреспонденции: Гуйчиев Шарофиддин. 734025, Республика Таджикистан, г.Душанбе, пр.Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: tuichiev@mail.ru

Образцы облучали УФ-лучами с двух сторон от источников холодного свечения БУВ-30 с длиной волны $\lambda=254$ нм. Время облучения изменяли в пределах $t=0-200$ часов. Облучение образцов гамма-лучами производили на установке РХМ- γ -20 от источника ^{60}Co с энергией гамма-квантов 1.172 МэВ, дозу облучения варьировали в интервале $D=0-2000$ Мрад. Светостойкость и радиационную стойкость полимерных нанокомпозитов оценивали по отношению изменения разрывной прочности облучённых образцов σ_t к необлучённым образцам σ в зависимости как от времени t , так и дозы облучения D . Механические испытания проводили на разрывной машине РМ-1 со скоростью деформации 0.01c^{-1} ; тепловые испытания проводили на термоанализаторе DSC 204F Netzsch со скоростью нагрева и охлаждения $10^\circ/\text{мин}$. Большеугловые и малоугловые исследования осуществляли на стандартных установках ДРОН-2 и КРМ-1, использовали медное излучение ($\lambda=0.1542$ нм), фильтрованное никелем. Оптические наблюдения производили на поляризационном микроскопе МИН-8. Все исследования проводили при 20°C [7,8].

Рентгенографическими и оптическими исследованиями установлено, что при УФ- и гамма-облучении, а также с увеличением концентрации нанокремниевых добавок происходят однотипные изменения в структуре композитов. Исходная надмолекулярная морфология полимеров ПЭНП, ПЭВП и ИПП является сферолитной. Согласно результатам структурных исследований, только малая часть из внедрённых наполнителей ($\sim 10\%$) проникает в межламелярные участки, а подавляющая их доля ($\sim 90\%$) располагается в межсферолитном аморфном пространстве [3]. Следует отметить, что только лишь в плёнках, полученных из растворов кристаллических полимеров в бромбензоле (БрБ) при концентрациях фуллерена $C=5-10\%$, образуются кристаллосольваты $C_{60}\cdot 2\text{BrB}$. Они проявляются на термограммах первого цикла ветви нагрева в интервале температур $70-90^\circ$; при повторном нагреве кристаллосольваты (КС) не проявляются. В аморфных полимерных композитах (ПММА, ПС), полученных из растворов в БрБ, кристаллосольваты отсутствуют, но образуются суперструктуры – сферолиты больших размеров [4]. Опыты показали, что внедрение нанокремниевых наполнителей сопровождается незначительным изменением температуры плавления и стеклования (размягчения) композитов.

При облучении образцов из кристаллических полимеров гамма-лучами до $D=1000$ Мрад происходит снижение температуры плавления на $\sim 10^\circ$ для ПЭНП и на 60° для ПТФЭ. Для нанокомпозитов этих же полимеров при облучении наблюдается тенденция замедления снижения температуры плавления.

Опыты показали, что фуллерен C_{60} и другие нанокремниевые материалы могут играть роль стабилизаторов полимеров в условиях фото- и радиационного старения [5-8]. На рис.1 представлены результаты исследований светостойкости композитов ПЭНП+ C_{60} и ПММА+ C_{60} . Видно, что по мере увеличения содержания наполнителя в полимере постепенно происходит увеличение его светостойкости до 50% по сравнению с исходным чистым образцом.

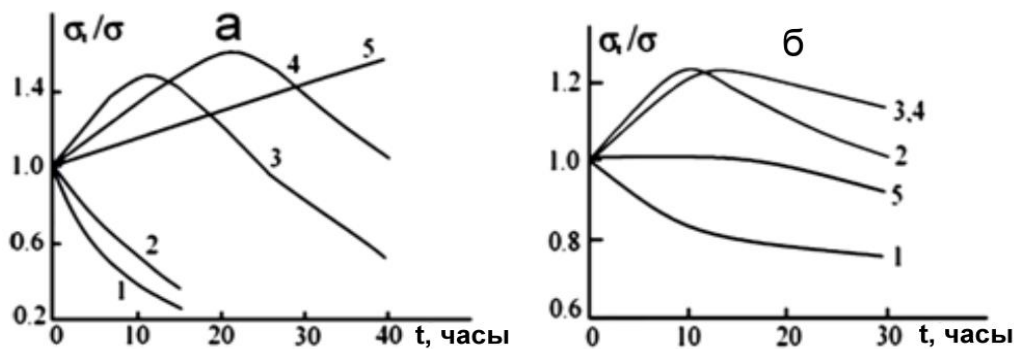


Рис.1. Зависимость светостойкости σ/σ_0 ПММА+С60 (а) и ПЭНП+С60 (б) от времени УФ-облучения: 1-С=0; 2-1; 3-3; 4-5; 5-10%С60.

Заметим, что изменение светостойкости композитов носит экстремальный характер. Вначале, при малых концентрациях добавки, происходит увеличение светостойкости, а затем её уменьшение при больших концентрациях наполнителя. Увеличение светостойкости композитов свидетельствует о происходящем процессе структурирования, а уменьшение светостойкости связано с деструкцией цепных молекул. Аналогичная картина изменения радиационной стойкости композитов наблюдается при гамма-облучении полимеров. Отметим, что только лишь при гамма-облучении ($D > 10$ Мрад) наблюдается исчезновение рефлексов КС на БР, которое свидетельствует о разрушении кристаллосольватов.

На рис.2 представлены деформационные кривые $\sigma(\epsilon)$ композита ПЭНП+НА(а) и ПЭНП+С60(б), полученных из расплава.

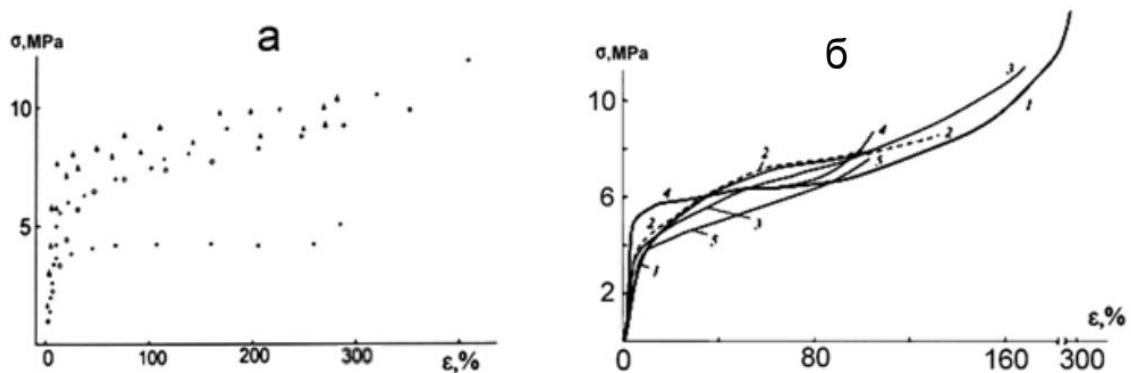


Рис.2. Деформационные кривые ПЭНП+НА(а) и ПЭНП+С60(б), полученных из расплава.
1-+ - исх., С=0; 2-○ - 1; 3-Δ - 3; 4-● - 5; 5-● - 10% наполнителя.

Видно, что в интервале концентраций наноалмазов $C=0-1\%$ наблюдается некоторое увеличение прочности и предела текучести при неизменности деформируемости, а при больших $C > 1\%$ происходит сохранение или медленный спад прочности, предела текучести и деформируемости относительно исходного образца. Необходимо отметить, что даже при сравнительно высоких концентрациях наноалмазов $C=5-10\%$ снижение деформации составляет 25-30% от деформации исходного образца, то есть композиты ПЭНП

еще достаточно эластичны. Сравнение механических свойств композитов ПЭНП+НА и ПЭНП+С₆₀ показывает, что при тождественных условиях получения и испытания образцов композит ПЭНП+С₆₀ теряет значительный ресурс механических свойств в сравнении с ПЭНП+НА.

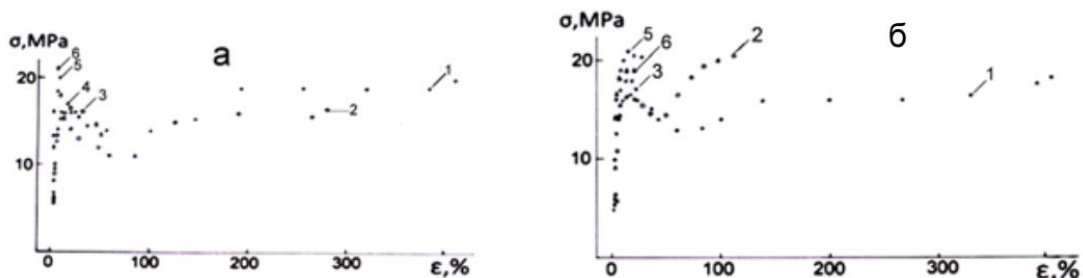


Рис.3. Кривые деформации чистого ПЭНП(а) и ПЭНП+НА(б) при УФ –облучении.
1 - t=0; 2 – 30; 3- 60; 4- 90; 5-140; 6-175 час.

На рис.3 приведены деформационные кривые ПЭНП+НА, полученных из растворов БрБ при УФ-облучении. При сравнении кривых деформации образцов можно заметить некоторые общие черты их изменений: во-первых, с ростом времени облучения в интервале t=0-175 ч наблюдается вначале увеличение прочности, предела текучести, а затем их некоторое снижение при резком уменьшении деформируемости; во-вторых, заметна тенденция сохранения предела текучести образцов с ростом концентрации наполнителя.

Практически аналогичная картина изменения механических свойств ПЭНП+НА, ПЭНП+С₆₀ и других композитов наблюдается при гамма-облучении. На рис.4 приведены изменения прочностных свойств композитов ПЭНП+С₆₀ и ПЭНП+НА с ростом как дозы гамма-облучения, так и с ростом концентрации наполнителей.

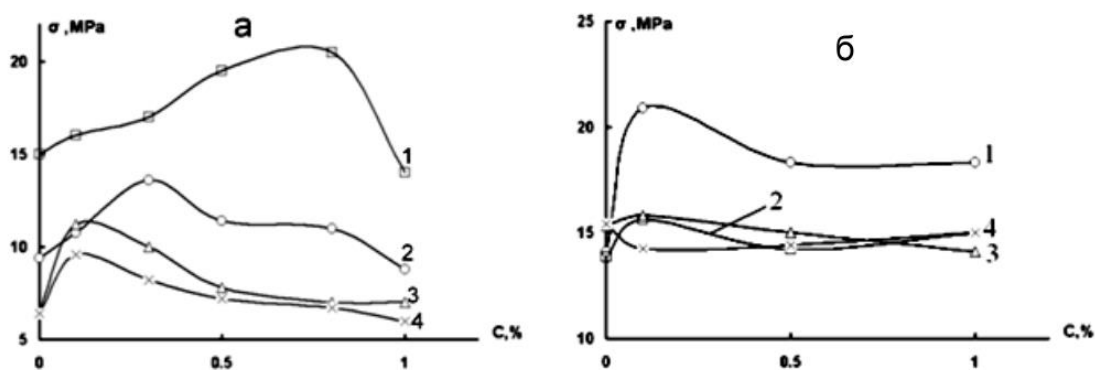


Рис.4. Зависимости прочности ПЭНП+С₆₀ (а) и ПЭНП+НА(б) от концентрации наполнителей и дозы гамма-облучения. 1- D=0; 2 - 30; 3 -100; 4- 200 Мрад.

Из сравнения полученных результатов следует, что отмеченные выше тенденции изменения механических свойств при облучении и допировании полимеров сохраняются и они носят единообразный характер. Анализ полученных результатов позволил заклю-

чить, что экстремальное изменение механических свойств, их сохранение или снижение обусловлено проявлением конкурирующего влияния стабилизирующих свойств наполнителей, процессов структурирования и деструкции цепных молекул в композитах.

Из сравнения результатов исследований свето- и радиационной стойкости полимерных композитов следует, что нанодиамазные наполнители по сравнению с другими наполнителями проявляют большую свето- и радиационную стойкость.

Работа выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Таджикского национального университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чарльзби А.. Ядерные излучения и полимеры. – М.: ИЛ. 1962, 522 с.
2. Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. – М.: ИЛ, 1959, 295 с.
3. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Рашидов Д. и др. – Высокомолекулярное соединение, сер.А, 2011, т.53, №6, с.883-896.
4. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С. и др. – Материалы международ. конф. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», Минск, 2011, с.117-121.
5. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С. и др. – Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн.н., 2007, №4 (129), с.68-72.
6. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С. и др. – ДАН РТ, 2007, т.50, №6, с.516-520.
7. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С. и др. – ДАН РТ, 2010, т.53, №6, с.474-478.
8. Туйчиев Ш., Рашидов Д., Табаров С. и др. – ДАН РТ, 2010, т.53, №8, с.627-633.

Ш.ТУЙЧИЕВ, Д.РАШИДОВ, Ш.АКНАЗАРОВА, Ч.САЛОМОВ*, Д.ШЕРМАТОВ

ТАДЖИКИ ТОБОВАРИИ РАДИАЦИОННИИ ПОЛИМЕРҲОИ НАНОКАРБОНДОШТА

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон,

**Оҷонсии амнияти радиационӣ ва ҳастаии*

Академияи Илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

Дар мақолаи мазкур таъсири нурбориши радиационӣ ба сохтор, хосиятҳои механикӣ ва гармии полимерҳо омӯхта шуданд. Нишон дода шудааст, ки воридаи ноҷизи маводҳои нанокarbonӣ тобоврии радиационии полимерҳоро афзун мекунад.

Калимаҳои калидӣ: маводҳои нанокarbonӣ – сохтор – хосият – полимер – мустаҳкамӣ – деформатсия – нурбориш.

SH.TUICHIEV, D.RASHIDOV, SH.AKNAZAROVA, J.SALOMOV*, D.SHERMATOV

**STUDY OF RADIATION RESISTANCE OF POLYMERS CONTAINING
NANOCARBON FILLERS**

Tajik National University,

**Nuclear and Radiation Safety Agency of the Academy of Sciences of Republic of Tajikistan*

In the work influence of nanocarbon materials and irradiation on structure, mechanical and thermal properties of polymers are studied. It is established, that nanocarbon materials in small quantities most of all increase of radiation resistance of polymers.

Key words: nanocarbon materials – structure – property – polymer – durability – deformation – irradiation.

УДК 547.962.4:547.458.88:554.773.32

О.ШАМСОРО, Х.И.ТЕШАЕВ, З.К.МУХИДИНОВ, С.Р.УСМАНОВА, З.Б.ШАРИФОВА,
Л.Ш.ЛИУ*

**МИКРОКАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА ПОДСОЛНЕЧНИКА И
КОНЦЕНТРАТА БЕЛКОВ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ**

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

** Восточный региональный центр Госдепартамента США по сельскому хозяйству,
Филадельфия, США*

Поступила в редакцию 12.12.2011 г.

Представлены результаты исследования процесса получения микрокапсул на основе низкометилированного пектина подсолнечника с концентратом белков молочной сыворотки в системе масло/вода. Показано, что на процесс образования устойчивых эмульсий и степень насыщения их лекарственным веществом влияют природа биополимеров, их соотношение, конформация пектиновой цепи, pH и ионная сила раствора. Микроскопическим методом с помощью программы Motis Advanced 3.2 определены размер и распределение частиц, их количество в единице объёма.

Ключевые слова: биополимеры – микрокапсулы – пектин подсолнечника – белки молочной сыворотки – эмульсия – пироксикам.

Известно, что высокометилированные (ВМ-) пектины из яблок [1], цитруса и сахарной свёклы [2] способны стабилизировать эмульсии «масло/ вода» (м/в). Пектины как биоразрушающиеся полимеры являются основой для создания носителей лекарственных веществ (ЛВ), так как они устойчивы к действиям ферментов верхней части желудочно-кишечного тракта и, попадая в толстую кишку, специфически распадаются на полезные для микрофлоры вещества – короткоцепные жирные кислоты [3].

В предыдущих работах [4,5] при получении эмульсионных микрокапсул из ВМ-яблочного и цитрусового, а также из низкометилированного (НМ) цитрусового пектинов с концентратом лактоглобулинов молочной сыворотки было показано, что они отличались

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

по объёму эмульсии, количеству микрочастиц в объёме и захвату активных ингредиентов в зависимости от соотношения биополимеров, pH и ионной силы среды.

Целью настоящего исследования является изучение пригодности НМ-пектина из подсолнечника для получения стабильной эмульсии в дисперсной системе м/в с концентратом белков молочной сыворотки (КБМС) и выяснение механизма получения микрокапсул на их основе.

Объектом исследования был НМ-пектин, экстрагированный из корзинки подсолнечника методом быстрого гидролиза (ПП 120-5-2М) [6], со степенью этерификации (СЭ) 35.5, содержанием галактуроновой кислоты (ГК) 82.0% и средней молекулярной массой 72600Д. КБМС был получен по методике, описанной в [7]; в качестве модельного лекарства использовали нестероидный противовоспалительный препарат пироксикам (РХ). Процесс формирования эмульсионных микрокапсул состоит из двух стадий: сначала получали первичную эмульсию растительного масла в водном растворе 0.2%-ного КБМС с добавлением 0.2%-ного спиртового раствора РХ при перемешивании на ультрагомогенизаторе ИКА Т-25 (ULTRA TURRAX, США) при скорости вращения 12000 об/мин в течение 15 мин и температуре 60°C. Затем в полученную эмульсию, не прекращая перемешивания при той же скорости, медленно в течение 10-15 мин добавляли 0.2%-ный водный раствор НМ-пектина подсолнечника. Перемешивание продолжали еще 20 минут. После охлаждения до комнатной температуры полученные эмульсии многократно промывали дистиллированной водой для удаления несвязанного ЛВ. Контроль промытого пироксикама проводился УФ-спектрофотометрически при длине волны 355 нм. По этой методике был получен ряд микрокапсул, отличающихся исходным весовым соотношением пектина и сывороточного белка молока (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика микрокапсул на основе НМ-пектина подсолнечника и КБМС в водной среде

Весовое соотношение КБМС/НМП, г/г	Молярное соотношение КБМС/пектин, моль/моль	Объём эмульсии, мл	Объём эмульсии через сутки, мл	Количество пироксикама в микрокапсулах, %
5:1	48	26	3.0	46.1
3:1	29	20	2.3	32.0
2:1	19	24	2.5	19.3
1:1	10	23	3.3	14.0
1:2	5	24	3.1	33.0
1:3	3	24	2.0	53.5
1:5	2	20	2.4	23.6

Из результатов, приведённых в табл. 1, видно, что объёмы эмульсий НМ-пектина подсолнечника нестабильны: находятся в пределах от 20 до 26 мл в начале и через сутки объёмы уменьшились до 2-3.3 мл, что в три раза меньше объёмов эмульсий НМ-

цитрусового пектина [4]. Эффективное внедрение ЛВ в микрокапсулы наблюдалось в системе, где имелось высокое соотношение как КБМС, так и пектина.

Основной движущей силой для адсорбции белка на каплях первичной эмульсии является гидрофобное взаимодействие белков с маслом, а на вторичном слое между заряженными группами на пектине и противоположно заряженными группами на белке коллоидной частицы [8,9]. Степень адсорбции пектиновой макромолекулы на заряженной поверхности масляных частиц, покрытых белковыми глобулами, зависит от конформации цепи пектина, размера частиц первичной эмульсии [10] и условий среды [11]. Различие в способности пектиновой цепочки образовывать эффективный вторичный слой на протеиновых молекулах вокруг масляной капли зависит от молекулярной массы и степени агрегации пектинов [12].

Данные [8,9] о последовательном расположении протеина и пектина на поверхности масляных капель позволяют предположить, что в используемых условиях неустойчивые эмульсии в основном образуются на вторичном слое. Эффективный стабилизатор адсорбируется на поверхности между непрерывной и дисперсной фазами, формируя подвижную оболочку вокруг дисперсной фазы. Эта плёнка предотвращает прилипание частиц НМ-пектина, находящихся в виде агрегированных клубков [3], не способна оградить капельки, и они при столкновении слипаются друг с другом, всплывая вверх. Следовательно, для конструирования высоконабухшего пектинового клубка в линейную форму необходимо присутствие противоионов, способствующих принятию пектиновыми цепочками полужёсткой формы. Это удалось путём увеличения рН и контролированием ионной силы вторичной эмульсии.

Как и в предыдущем случае с НМ цитрусовым пектином, здесь мы также изменили способ приготовления вторичной эмульсии, путем растворения пектинов в растворе 0.1 М NaCl, для увеличения ионной силы, а также для предотвращения полиэлектролитного набухания пектиновых цепей. Эмульсии были приготовлены при рН ниже изоэлектрической точки β -Lg (5.2), которые составляют около 90% КБМС [7]. Все эксперименты были проведены трижды с использованием свежеприготовленных эмульсий, и результаты были представлены как средние и стандартные вычисленные (табл. 2).

Объём эмульсии КБМС/НМПП при мольном соотношении 30 увеличился более чем в 10 раз, а при соотношении КБМС/НМПП 49 в 7 раз в сравнении с эмульсиями, приготовленными в начальных условиях. Устойчивость эмульсии, вследствие добавления соли натрия, вероятно, усилила эффективность длины пектиновой цепи, соответствующей поверхности частиц путём уменьшения полиэлектролитного набухания полимерных цепей и образования плотного центра покрытой поверхности.

Таблица 2

Характеристика микрокапсул, полученных в среде 0.1 М NaCl, pH=3.5

Весовое соотношение КБМС /НМПП, г/г	Молярное соотношение КБМС/ пектин, моль/моль	Объёмы эмульсии (капсул) через сутки, мл	Количество пироксикама в микрокапсулах, %
3:1	30	24.2	51.0
5:1	49	21.0	40.9
10:1	97	17.6	50.3

Присутствие натриевых противоионов в системе также может привести к экранированию чистого заряда, предотвращающего образование коацерватов между пектином на поверхности эмульсионных частиц и свободным пектином. Однако полное экранирование избытка отрицательных зарядов на поверхности вторичной эмульсии одновременно приводит к флокуляции (прилипание) частиц.

Для характеристики устойчивости микрокапсул они были суспендированы в воде на гомогенизаторе при 9000 об/мин. Количество микрочастиц и их размеры были определены на микроскопе Motic type 102 М с помощью программы Motic Image Advanced 3.2. На рис.1 представлен график распределения частиц для эмульсий изученных систем соотношений белок/ пектин.

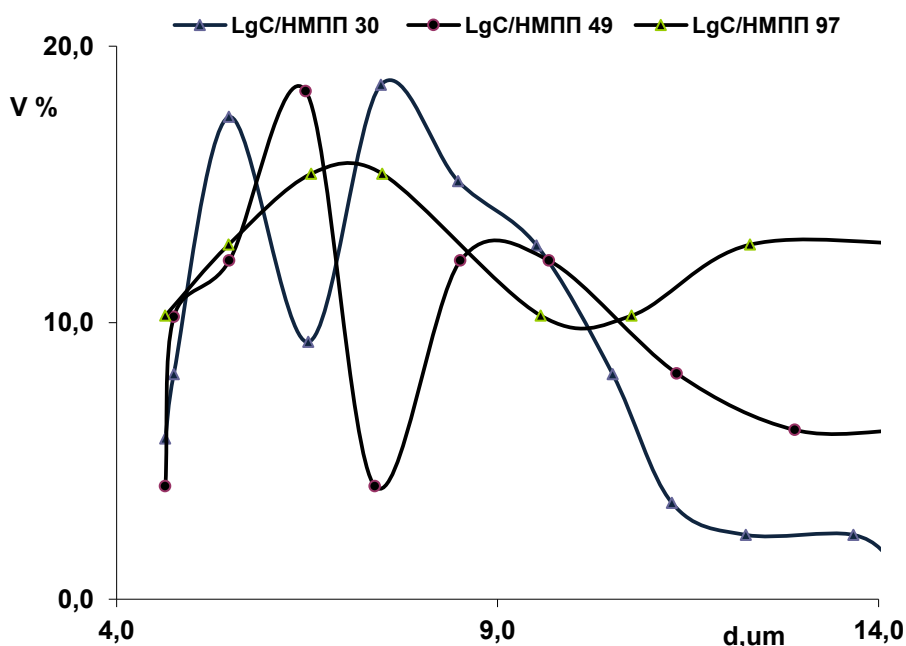


Рис.1. Кривые распределения микрочастиц в эмульсионной системе концентрата лактоглобулина и НМ-пектина подсолнечника.

Как видно из рис.1, бимодальное распределение частиц с возрастанием соотношения КБМС/НМПП постепенно переходит в мономодальное распределение. При соотношении биополимеров, равном 30, наблюдается две популяции микрочастиц. В точке максимума

симумов средние размеры частиц составляют 5.5 и 7.5 мкм, причём доля второй популяции больше, чем первой. При увеличении соотношения КБМС/НМПП размер частиц у обнаруженных популяций микрокапсул несколько выше и составляет 6.5 и 9.0 мкм соответственно. А при максимально изученном соотношении биополимеров наблюдается одна популяция микрокапсул с максимальным средним размером 7.2 мкм. Как было показано ранее [4,5,12], причиной увеличения среднего размера частиц от оптимального соотношения биополимеров является агрегация частиц вследствие компенсации отрицательного заряда на поверхности вторичного слоя, образованными пектиновыми цепями на поверхности лактоглобулинов.

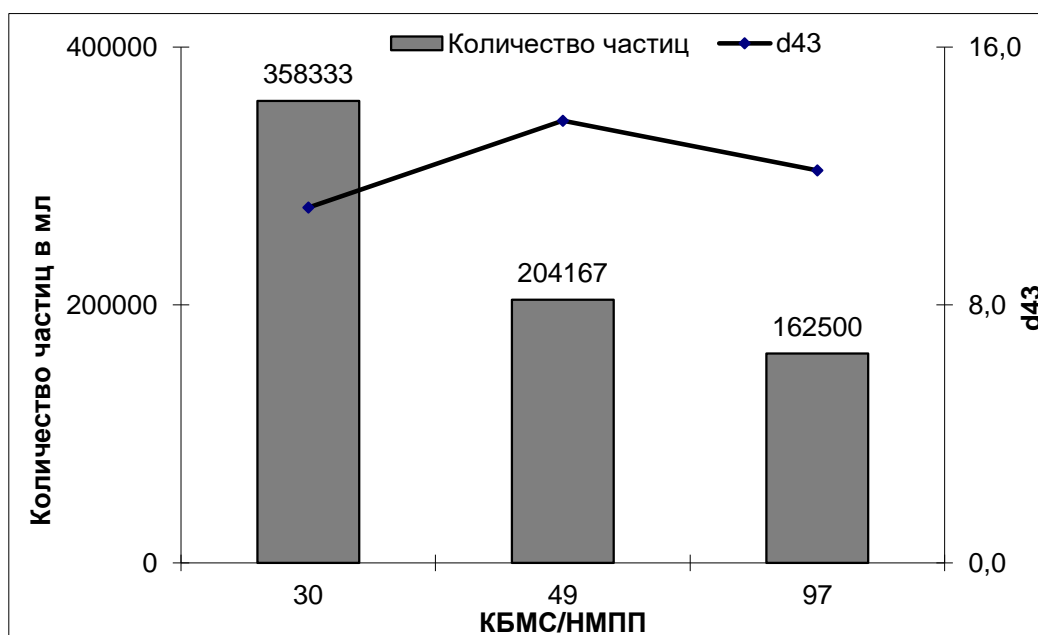


Рис.2. Число частиц в одном мл и средний диаметр микрокапсул в зависимости от соотношения белок/пектин.

Рассчитанные с помощью компьютерной программы Motic Image Advanced 3.2 число частиц в одном мл и средний диаметр микрокапсул в зависимости от соотношения белок/пектин продемонстрированы на рис. 2. Высокое количество частиц с минимальным средним диаметром было обнаружено в системе КБМС/НМПП пектина при молярном соотношении 30. Увеличение фракции белка приводит к уменьшению количества частиц и увеличению среднего диаметра капли. В результате средний диаметр частицы увеличивается, а общее количество частиц резко снижается от 358333 до 204167 и 16500 соответственно для эмульсионных микрокапсул КБМС НМПП молярного соотношения 49 и 97.

Такая закономерность была обнаружена также для пектинов из яблок (с максимальным количеством 1379167 и наименьшим диаметром частиц 6.5) при молярном соотношении КБМС/ВМЯП (с максимальным количеством 497829 и наименьшим диаметром

частиц 5.8) равной 22 [5] и у цитрусовых при молярном соотношении КБМС/ВМЦП 20 [6].

Хотя у эмульсий, полученных с использованием пектина подсолнечника количество частиц с наименьшим диаметром было меньше, чем других пектинов, наблюдение за полученными системами доставки в виде эмульсий в течение месяца показало их высокую устойчивость.

Кроме того, при добавлении достаточного количества пектина к эмульсии предполагалось, что заряд образующихся частиц перейдет постепенно от положительного к отрицательному и могут быть получены кинетически устойчивые эмульсии, содержащие отрицательно заряженные (анионные) капли, как это было показано для других типов эмульсионных систем [8,13]. Однако здесь с увеличением количества пектина, видимо, происходила агрегация молекул НМПП на поверхности слоя частиц, что привело к уменьшению количества частиц и росту их размера.

Таким образом, в данной работе найдено оптимальное условие получения стабильных микрокапсул в эмульсионной системе масло/вода КБМС/НМПП, имеющих минимальные средние размеры, максимальное количество частиц в единице объёма, эффективно захватывающих лекарственное вещество. Показано, что условия для получения стабильной эмульсии с высоким захватом ЛВ зависят от типа пектина, его молекулярной массы, условий среды (рН и ионная сила), соотношения белок/пектин и также степенью их агрегации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Восточного регионального центра Госдепартамента США по сельскому хозяйству, Филадельфия, США и проекта Международного научно-технического центра T-1419.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stang M., Schröder V. et al. – LVT, 1998, v. 1, №43, pp.11-15.
2. Leroux J., Langendorff V. et al. – J. Food Hydrocolloids, 2003, v. 17 (4), pp. 455-462.
3. Мухидинов З.К., Халиков Д.Х. Пектин – лечебно-профилактический продукт для здоровых и больных. Обзор. информ.// НПИЦентр. – Душанбе, 2005, 60 с.
4. Шарифова З.Б., Усманова С.Р. и др. – Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим. геол. и тех. наук, 2009, №2 (135), с.72-77.
5. Мухидинов З.К., Усманова С.Р. и др. – Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и тех. наук, 2010, №2 (139), с.68-73.
6. Мухидинов З.К., Джонмуродов А.С. и др. – Здравоохранение Таджикистана, 2009, №5, с.44-49.
7. Патент РТ ТЖ 290/ Тадж.НПИЦентр. – 2010. Бюл. № 57 (1)
8. Dickinson E. – Soft Matter, 2008, v.4, pp. 932-942.
9. McClements, D.J. Food – Emulsions: Principles, Practice and Techniques; CRC Press, Boca Raton, FL, 1999.
10. Jonsson.M., Linse P. – Journal of Chemical Physics, 2001, v. 115, pp.3406–3418.
11. Chodanowski P., Stoll S. – Journal of Chemical Physics, 2001, v. 115, pp.4951–4960.
12. Muhidinov Z.K., Fishman M.L. et al. – Polymer Sciences Journal, Series A, 2010, v.52, № 12, pp. 1257-1263.

13. Magdassi S., Bach U. et al. – J .Microencaps, 1997, v. 14, pp. 189-195.

О.ШАМСОРО, Х.И.ТЕШАЕВ, З.Қ.МУҲИДИНОВ, С.Р.УСМОНОВА,
З.Б.ШАРИФОВА, Л.Ш.ЛИУ*

МИКРОКАПСУЛАҲО ДАР АСОСИ ПЕКТИНИ ОФТОБПАРАСТ ВА ЛАКТОГЛОБУЛИНИ ЗАРДОБИ ШИР

*Институти химияи ба номи В.И.Никитини Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон,
*Маркази илмии Департаменти давлатии ИМА оид ба хоҷагии қишлоқ, Филадельфия,
ИМА*

Натиҷаҳои тадқиқи раванди ба даст овардани микрокапсулаҳо дар асоси пектини пастметири офтобпараст бо концентрати лактоглобулин дар системаи рағған/об пешниҳод шудаанд. Нишон дода шудааст, ки ба раванди ҳосилшавии эмулсияҳои қавӣ ва дараҷаи ғунҷоиши маводи доруворӣ дар онҳо табиати биополимерҳо, таносуби онҳо, конформатсияи силсилаи молекулаи пектин, рН ва қувваи ионии маҳлул таъсир мерасонанд. Бо усули микроскопӣ ва истифодаи барномаи Motic Advanced 3.2 андоза, тақсимшавии зарраҳо ва миқдори онҳо дар воҳиди ҳаҷм муайян карда шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: биополимерҳо – микрокапсулаҳо – пектини офтобпараст–сафедаҳои зардоби шир – эмулсия – пироксикам.

O.SHAMSARA, KH.I.TESHAEV, Z.K.MUHIDINIV, S.R.USMANOVA, Z.B.SHARIFOVA,
L.S.LIU*

MICROCAPSULES FROM SUNFLOWER PECTIN AND WHEY LACTOGLOBULINS

*V.I.Nikitin Institute of Chemistry, Academy of Sciences of the Republik Tajikistan,
Eastern Regional Research Center ARS U.S. Department of Agriculture, Philadelphia, USA.

The process for microcapsule formation through interfacial reaction of sunflower pectin and whey lactoglobulin in oil/water emulsion are presented. It's shown that the formation of stable emulsion and efficiency of Piroxicam encapsulation depend on biopolymers nature, it's ratio, a pectin chain conformation, pH and ionic strength. The particle size, distribution and it's quantity in volume unit were determined using biological microscope using Motic Advanced 3.2 software.

Key words: biopolymers – microcapsule – sunflower pectin – whey protein concentrate – emulsion – piroxicam.

УДК 662.66

М.М.ВОХИДОВ*, А.МУРОДИЁН, Б.С.АЗИЗОВ, П.МУРОДИЁН, А.Г.САФАРОВ*

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНТРАЦИТОВ РАЗЛИЧНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ИЗМЕНЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКЕ**

*Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт металлургии»
Государственного унитарного предприятия «Таджикская алюминиевая компания»,
Физико-технический институт им. С.У.Умарова АН Республики Таджикистан

Поступила в редакцию 17.04.2012 г.

Анализ свойств антрацитов и результаты исследования показывают, что Назар-Айлокский антрацит как местное сырье можно использовать при производстве холодноабивной подовой массы для набойки катодных межблочных швов подины электролизеров.

Ключевые слова: антрацит – Назар-Айлокское месторождение – сравнительная характеристика – холодноабивная подовая масса – алюминиевый электролизёр.

Как известно, антрацит является основным компонентом для производства угольных футеровочных материалов, применяется в производстве электродной продукции, а также для изготовления углеграфитовых масс для набойки межблочных швов подины алюминиевых электролизёров.

В странах СНГ антрациты встречаются на Украине (Донецкий бассейн), России (Горловский, Колыванский, Ургунский бассейны), в Таджикистане месторождения «Назар-Айлок» и др. Из стран дальнего зарубежья, антрациты которых очень похожи на антрацит «Назар-Айлока», следует назвать месторождение «Ха-Ту» (Вьетнам).

Антрациты разных месторождений отличаются как по петрографическому составу, так и по степени метаморфизма. Например, по данным петрографических исследований, антрациты Донецкого бассейна содержат преимущественно компоненты группы витринита (70-80%), антрациты же Горловского бассейна характеризуются большим содержанием компонентов группы фюзинита (55-60%) и представлены, в основном, кларендиуреновыми и дуреновыми литотипами [1]. В антрацитах месторождения «Назар-

Адрес для корреспонденции: Вохидов Миробид Мирвохидович. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1, Физико-технический Институт АН РТ. E-mail: supergold84@mail.ru

Айлок» в вещественном составе органической массы преобладает витринит, что указывает на клареновый и ультраклареновый характер угля [2].

Данное месторождение приурочено к нерасчленённой нижнесреднеюрской угленосной формации, распространённой на небольшой площади среднепалеозойских осадочно-метаморфических образований Раштского хребта [3]. По составу угли пластов IV и VI месторождения «Назар-Айлок» близки к уникальным по техническому качеству антрацитам Вьетнамского месторождения «Ха-Ту».

Сравнительная оценка исходных материалов показывает, что антрациты Назар-Айлока и Ха-Ту заметно отличаются от антрацитов Донецкого и Горловского бассейнов (табл. 1). У Назар-Айлоцкого антрацита пониженная плотность, несравненно большой выход летучих веществ и низкая отражательная способность. Подобная картина наблюдается с антрацитом Ха-Ту. Эти антрациты отличаются благоприятным сочетанием свойств: низким содержанием серы и золы.

Таблица 1

Сравнительная характеристика свойств исходных антрацитов разных месторождений [4-6]

Показатели	Назар-Айлок	Вьетнам, Ха-Ту [4].	Донецкий бассейн*[2].	Горловский бассейн**[1].
Кажущаяся плотность, г/см ³	1.42	1.42	1.71	1.66
Выход летучих веществ, мл/г	290.00	280.00	75.00	117.50
Содержание золы, %	2.30	2.60	3.40	3.95
Содержание серы, %	0.19	0.57	1.14	0.26
Отражательная способность, %	3.11	4.00	5.95	4.80
Электросопротивление, Ом·мм ² /м	1.5·10 ⁶	-	1.0·10 ⁵	1.0·10 ⁷

Примечание: * - соответствуют антрацитам шахты № 66, 67 и «Красный партизан»; ** - соответствуют антрацитам «Колыванский» и «Листвянский» (величины усреднены).

Наблюдаются и характерные различия в изменении свойств антрацитов в процессе термообработки. Термическая обработка антрацита месторождения «Назар-Айлок» производилась в печи сопротивления при температуре в среднем 1200°C. Интервалы термообработки от 100 до 1200°C со скоростью нагрева 5°C в мин и выдержкой 2 ч при максимальной температуре. Следует отметить, что по мере повышения температуры происходит уплотнение углеродного материала антрацита и увеличение истинной плотности, особенно у антрацитов Назар-Айлока и Ха-Ту. Представляло интересным сравнить показатели качества при определённой температуре, например при температуре 1000°C (см. табл.2).

Как видно из табл.2, содержание золы, серы, кажущаяся и истинная плотности термообработанных антрацитов Назар-Айлока меньше по сравнению с антрацитами Горловского и Донецкого бассейнов.

Таблица 2

Сравнительная характеристика угольной продукции, изготовленной из различающихся по составу антрацитов

Антрацит	Показатели:					
	Зола, %	Сера, %	Прочность при сжатии, кг/см ²	Электросопротивление, Ом·мм ² /м	Кажущ. плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³
Горловский бассейн [1]	4.60	0.60	300.00	2850.00	1.54	1.70
Донецкий бассейн [2]	3.00	0.50	270.00	1770.00	1.54	1.80
Ха-Ту [4]	3.60	0.18	-	1800.00	-	-
Назар-Айлок	3.22	0.20	310.00	1200.00	1.40	1.74

Эти факты свидетельствуют о высоком качестве и низком метаморфизме антрацита Назар-Айлока. Изготовленные образцы на основе антрацита Украины и России имеют чуть большую кажущуюся и истинную плотности. Это свидетельствует о раннем возрасте антрацитов и что, кроме витринита, в вещественном составе органической массы присутствует фюзинит. По механической прочности на первом месте стоит антрацит Назар-Айлока.

Таблица 3

Результаты лабораторных испытаний по приготовлению холоднотавивной антрацитовой подовой массы (Назар-Айлок)

Связующее	Показатели качества						
	Зольность, %	Усадка, %	Мех. прочность, кг/см ²	Пористость, %	Уплотняемость, сек	Объемная плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³
1	2	3	4	5	6	7	8
12.0	3.50	0.100	368	20.8	4	1.39	1.74
12.5	3.52	0.108	365	21.0	5	1.40	1.75
13.0	3.51	0.106	368	20.1	4	1.39	1.73
13.5	3.50	0.114	364	20.3	7	1.40	1.76
14.0	3.48	0.105	365	21.0	8	1.38	1.73
12.0	3.45	0.100	368	21.2	2	1.39	1.72
12.5	3.43	0.122	365	21.6	2	1.38	1.72
1	2	3	4	5	6	7	8
13.0	3.56	0.132	368	21.5	4	1.39	1.73
13.5	3.58	0.155	340	23.2	5	1.35	1.76
14.0	3.60	0.175	321	23.1	8	1.33	1.76
12.0	3.40	0.110	326	22.0	3	1.35	1.72
12.5	3.45	0.130	368	23.0	2	1.35	1.71
13.0	3.48	0.134	344	22.8	3	1.33	1.72
13.5	3.51	0.170	344	23.0	6	1.33	1.72
14.0	3.53	0.174	358	23.2	6	1.33	1.71
12.0	3.41	0.142	368	21.8	2	1.36	1.73
12.5	3.41	0.150	372	21.6	3	1.37	1.74
13.0	3.46	0.167	359	22.5	3	1.35	1.72
13.5	3.50	0.182	344	21.8	10	1.33	1.74
14.0	3.52	0.185	356	22.7	7	1.33	1.74

С целью комплексной оценки и определения пригодности антрацита месторождения «Назар-айлок» в качестве сырья для изготовления угольной продукции, производилось технологическое опробование на образцах угольной продукции. Для этого пробы антрацита подвергались дроблению, рассеву и по рецепту изготовления холоднонабивной подовой массы (ХНПМ) для алюминиевых электролизёров методом прессования готовились образцы диаметром 60 мм. Спрессованные образцы обжигались в лабораторной обжиговой печи по графику обжига в течение 24 ч. Максимальная температура обжига составляла 1000°С.

Обожжённые образцы анализировались с определением ряда технологических характеристик. Результаты исследования приведены в табл. 3 и сравнивались с другими антрацитами, например Донецкого бассейна, из которого были изготовлены ХНПМ (см. табл. 4).

Как видно из табл. 4, все показатели качества ХНПМ соответствуют техническому условию ТУ 1913-109-021-99 «Приготовление массы антрацитов подовой холоднонабивной».

Таблица 4

Результаты лабораторных испытаний по приготовлению холоднонабивной подовой массы на основе украинского антрацита

Связующее	Показатели качества						
	Общее содержание, %	Зольность, %	Усадка, %	Мех. прочность, кг/см ²	Пористость, %	Уплотняемость, сек	Объемная плотность, г/см ³
12.0	3.78	0.105	307	23.3	3	1.43	1.82
12.5	3.70	0.108	336	24.0	9	1.44	1.81
13.0	3.77	0.110	316	24.0	4	1.43	1.83
13.5	3.75	0.112	304	24.2	2	1.44	1.80
14.0	3.55	0.115	299	24.5	4	1.42	1.79
12.0	3.72	0.009	355	22.0	4	1.45	1.81
12.5	3.68	0.100	337	22.5	2	1.45	1.80
13.0	3.67	0.105	323	23.0	3	1.45	1.82
13.5	3.80	0.110	335	23.2	4	1.45	1.83
14.0	3.68	0.115	304	24.5	6	1.44	1.80
12.0	3.67	0.102	347	21.0	5	1.44	1.82
12.5	3.80	0.105	309	23.8	3	1.42	1.83
13.0	3.82	0.110	310	24.8	4	1.47	1.84
13.5	3.78	0.112	323	21.5	6	1.45	1.83
14.0	3.66	0.116	343	22.1	3	1.44	1.81
12.0	3.69	0.008	312	24.2	4	1.44	1.82
12.5	3.70	0.010	313	23.5	5	1.43	1.80
13.0	3.72	0.108	322	23.7	5	1.45	1.80
13.5	3.68	0.110	297	23.9	4	1.42	1.81
14.0	3.80	0.120	302	24.3	7	1.44	1.82

Таким образом, на основе приведённых сравнительных характеристик антрацитов различных месторождений и полученных экспериментальных результатов можно реко-

мендовать антрацит Назар-Айлоцкого месторождения для производства холоднонабивной подовой массы с целью набойки межблочных швов подины алюминиевых электролизёров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочкарева К.И., Осташевская Н.С. и др. – Исследование каменных углей Сибири. – Новосибирск: СО Наука, 1974.
2. Кудрявцев В.Н., Нестеров В.Н. и др. – Уголь, 1988, № 3, с. 4.
3. Валиев Ю.А., Гофен Г.И., Пачаджанов Д.Н. – Геохимия, 1993, № 2, с. 243-251.
4. Горбанева Л.В., Бекасова В.Н., Кондрашенкова Н.Ф. – Сб. научных трудов производства углеродных материалов. – М.: НИИ графит 1980, с 54-61.
5. Бекасова В.Н., Горбанева Л.В. – Сб. научных трудов «Сырьевые материалы электродного производства» ГосНИИЭП. – М.: НИИ графит, 1986, с. 39-45.
6. Атманский А.И., Кондрашенкова Н.Ф. и др. – Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции. Сб. научных трудов ГосНИИЭП, вып. 7, 1974, с. 133-140.

М.М.ВОҲИДОВ*, А.МУРОДИЁН, Б.С.АЗИЗОВ, П.МУРОДИЁН, А.Г.САФАРОВ*

МУҚОИСАИ ХАРАКТЕРИСТИКИИ АНТРАСИТҲОИ ГУНОГУНМАЪДАН ВА ТАҒЙИРЁБИИ ХОСИЯТҲОИ ОНҲО ҲАНГО- МИ КОРГАРДИ ҲАРОРАТӢ

*Муассисаи давлатии «Пажӯҳишгоҳи илмию таҳқиқоти металлургия» - и
Корхонаи воҳиди давлатии «Ширкати Алюминийи Тоҷик»,
*Институту физикаю техникаи ба номи С.У.Умарови
Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон*

Таҳлили хосиятҳои антрацитҳо ва натиҷаи таҷрибаҳо нишон доданд, ки антрацити маъдани Назар-Айлоқ ҳамчун маводи ватанӣ дар тайёр намудани хамираи сарди углеграфитӣ, ки ба воситаи он тарқишҳои байни блокҳои катодиро пур мекунад, истифода бурдан мумкин аст.

Калимаҳои калидӣ: антрацити Назар-Айлоқ – муқоисаи характеристикӣ – хамираи сарди шифтӣ (ХСШ) – электролизёри алюминий.

M.M.VOHIDOV*, A.MURODIYON, B.S.AZIZOV, P.MURODIYON, A.G.SAFAROV*

**THE COMPARATIVE CHARACTERISTIC OF ANTHRACITES VARIOUS
DEPOSITS AND CHANGES OF THEIR PROPERTIES AT THERMAL PRO-
CESSING**

*State Enterprise «Research Institute of Metallurgy»,
State Unitary Enterprise «Tajik Aluminum Company»,*

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

The comparative characteristic of anthracites and the results of experiments have shown, that the anthracite of Nazar-Aylok deposit as a native raw material it is possible to use in preparing cold carbon graphite mass by means of which used to full the holes between cathodic blocks.

Key words: anthracite of Nazar-Aylok – the comparative characteristic – cold carbon – aluminium cell.

УДК 669.054:669.071

Н.П.МУХАМЕДИЕВ, ДЖ.Р.РУЗИЕВ, З.Т.ШУКУРОВА, Б.С.АЗИЗОВ, Х.САФИЕВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЖИГОВОГО СПОСОБА
ПОЛУЧЕНИЯ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЁМНОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ШЛАМА
ГАЗООЧИСТКИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА
АЛЮМИНИЯ**

Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт металлургии»

ГУП «ТАЛКО»

Поступила в редакцию 17.02.2012 г.

В данной статье на основе расчетов термодинамических показателей проведён анализ возможности протекания ряда химических реакций при обжиговом способе получения криолит-глинозёмного концентрата из шлама газоочистки электролизного производства алюминия. Научно обоснованы изменения химического и минералогического составов исходного сырья при производстве криолит-глинозёмного концентрата.

Ключевые слова: отходы шламовых полей – криолит-глинозёмный концентрат – обжиг – энтальпия – энтропия – свободная энергия Гиббса – константа равновесия.

Электролитическое производство алюминия характеризуется образованием значительных объемов разнообразных отходов, занимающих большие производственные площади и оказывающих негативное влияние на окружающую среду.

Утилизация отходов и возврат в производство их ценных компонентов является глобальной проблемой алюминиевого производства.

Одним из вариантов решения данной проблемы является разработанный в ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО» обжиговый способ получения криолит-глинозёмного концентрата (КГК) из твёрдых отходов шламовых полей [1].

Сравнение химических и минералогических составов шлама и КГК показывает, что в результате высокотемпературного обжига (800-850°C) и взаимодействия компонен-

Адрес для корреспонденции: Сафиев Хайдар. 734003. Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Х.Хакимадзе, 17, Государственное учреждение «Научно-исследовательский институт металлургии» ГУП «ТАЛКО». E-mail: inmet.talco@mail.ru, h.safiev@mail.ru.

тов происходят существенные изменения в составах исходного сырья и конечного продукта (табл. 1).

Таблица 1

Химический и минералогический составы шлама и криолит-глинозёмного концентрата, мас.%

№	Наименование компонентов	Химический состав		Наименование компонентов	Минералогический состав	
		шлам	КГК		шлам	КГК
1	Al	17.99	25.3	Al ₂ O ₃	25.36	41.2
2	Na	17.08	21.76	Na ₃ AlF ₆	26.9	27.72
3	F	23.76	19.77	Na ₂ SO ₄	8.4	2.8
4	SO ₄ ²⁻	5.67	1.89	+NaHCO ₃	6.1	0
5	CO ₃ ²⁻	2.45	0	C	27.3	1.1
6	HCO ₃ ⁻	1.45	0	NaF	3.8	10.45
7	C	27.3	1.1	SiO ₂	0.7	1.1
8	Fe	0.56	0.84	Fe ₂ O ₃	0.8	1.2
9	Si	0.32	0.51	Na ₂ O	0	10.6
10	H ₂ O	2.5	0	H ₂ O	2.5	0
	Итого:	99.08	71.17	Итого:	101.86	96.17

Наблюдаемый рост содержания Al, Na, F, Fe и Si в КГК, очевидно, связан с уменьшением в нём доли SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, C и H₂O. Учитывая, что выход КГК из шлама составляет примерно 70%, коэффициент роста содержания этих элементов должен быть равным 1.4, что и наблюдается для Al, Na, Fe и Si. Меньшее значение этого коэффициента (1.2), по-видимому, связано с частичными потерями фтора в ходе обжига. Рассчитанный на основе разработанных нами формул [2] состав КГК показывает значительный рост Al₂O₃, NaF и Na₂O, сравнительно низкий рост Na₃AlF₆, а также падение содержания Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaHCO₃ и C. Эти изменения можно связать с протеканием нижеследующих возможных реакций.

1. $Na_3AlF_6 + 1,5Na_2CO_3 \rightarrow 6NaF + 0,5Al_2O_3 + 1,5CO_2$
2. $2/3Na_3AlF_6 + H_2O \rightarrow 1/3Al_2O_3 + 2NaF + 2HF$
3. $Na_3AlF_6 + 1,5Na_2SO_4 + 0,75C \rightarrow 6NaF + 0,5Al_2O_3 + 1,5SO_2 + 0,75CO_2$
4. $Na_3AlF_6 + 3NaHCO_3 \rightarrow 3NaF + 1,5Na_2O + 0,5Al_2O_3 + 3CO_2 + 3HF$
5. $C + 0,5O_2 \rightarrow CO$
6. $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
7. $2Na_2SO_4 + C \rightarrow 2Na_2O + CO_2 + 2SO_2$
8. $Na_2SO_4 + Al_2O_3 + C \rightarrow 2NaAlO_2 + SO_2 + CO$
9. $Na_3AlF_6 + 2Al_2O_3 \rightarrow 3NaAlO_2 + 2AlF_3$
10. $6NaF + Al_2O_3 \rightarrow 2AlF_3 + 3Na_2O$
11. $2Na_3AlF_6 + 3Na_2O \rightarrow 12NaF + Al_2O_3$
12. $Al_2O_3 + 1,5NaF \rightarrow 1,5NaAlO_2 + 0,5AlF_3$
13. $2NaF + H_2O \rightarrow Na_2O + 2HF$
14. $Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$
15. $2NaHCO_3 \rightarrow Na_2O + 2CO_2 + H_2O$

Таблица 2

Термодинамические величины исследуемых реакций при различных температурах

№ реакции	Т _{нач. прог.} , К	Т=298 К				Т=500 К		Т=700 К		Т=900 К		Т=1000 К		Т=1100 К		Т=1300 К	
		ΔH° , кДж/моль	ΔS , кДж/ (моль·град)	ΔG_{298} , кДж/моль	Кр	ΔG , кДж/моль	Кр	ΔG , кДж/моль	Кр	ΔG , кДж/моль	Кр	ΔG , кДж/моль	Кр	ΔG , кДж/моль	Кр	ΔG , кДж/моль	Кр
1.	607	127.55	0.21	64.97	0	22.55	0	-19.45	1.21	-61.45	2.11	-82.45	2.29	-103.45	2.43	-145.45	2.60
2.	995	238.75	0.24	182.35	0	118.35	0	70.75	0	25.45	0	1.75	0	-21.95	0.88	-73.25	1.91
3.	1058	359.82	0.34	258.50	0	189.82	0	121.82	0	53.71	0	19.82	0	-14.18	0.44	-82.18	2.03
4.	1050	945.10	0.90	676.30	0	495.10	0	315.10	0	133.30	0	43.10	0	-47.10	1.64	-224.50	3.03
5.	-1228	-110.50	0.09	-137.32	4.01	-155.50	3.62	-173.50	3.39	-191.50	3.24	-200.50	3.18	-209.50	3.13	-227.50	3.05
6.	3330	-566.02	-0.17	-515.36	5.37	-481.02	4.75	-447.02	4.34	-413.02	4.01	-396.02	3.86	-396.02	3.77	-345.02	3.46
7.	1672	919.49	0.55	755.59	0	644.49	0	534.49	0	424.49	0	369.49	0	314.49	0	204.49	0
8.	1015	385.60	0.38	272.06	0	195.60	0	119.60	0	43.60	0	5.60	0	-32.40	1.26	-108.4	2.31
9.	25850	258.50	0.01	255.52	0	253.50	0	251.50	0	249.50	0	248.50	0	247.50	0	245.50	0
10.	82900	829.00	0.01	826.02	0	824.00	0	822.00	0	820.00	0	819.00	0	818.00	0	816.00	0
11.	32990	-659.80	-0.02	-653.84	5.57	-648.80	5.05	-645.80	4.71	-641.80	4.45	-639.80	4.34	-637.80	4.25	-633.80	4.07
12.	8686	86.86	0.01	83.88	0	81.86	0	79.86	0	77.86	0	76.86	0	75.86	0	73.86	0
13.	1835	458.62	0.25	384.12	0	333.62	0	283.62	0	233.62	0	208.62	0	183.62	0	133.62	0
14.	2540	304.90	0.12	269.14	0	244.90	0	220.90	0	196.90	0	184.90	0	172.90	0	148.90	0
15.	457	164.50	0.36	57.22	0	-15.50	1.32	-87.50	2.71	-159.50	3.06	-195.50	3.16	-231.50	3.23	-303.50	3.36

Снижение доли Na_3AlF_6 , в том числе, вероятно, связано с протеканием реакций 1-4, доли Na_2SO_4 – реакций 3, 7 и 8, доли Na_2CO_3 – реакций 1, 14, доли NaHCO_3 – реакций 4,15, доли С – реакций 3,5,7,8, а повышение доли Al_2O_3 связано с протеканием реакций 1-4, доли Na_2O – реакций 4,7,10,13-15, доли NaF – реакций 1-4,11 и т.д.

Для выяснения механизма протекания этих изменений был осуществлён термодинамический анализ протекания этих реакций в интервале температур 298-1300 К. С этой целью, без учета изменения теплоемкости от температуры и теплоты фазовых превращений реагирующих веществ, на основе стандартных значений термодинамических функций [3] были рассчитаны изменения энтальпии, энтропии, свободной энергии Гиббса, констант равновесия и начальные температуры протекания этих реакций.

Как видно из табл. 2 в исследуемом интервале температур термодинамически вероятно протекание следующих реакций: 1-5, 8 и 15, которые и оказывают влияние на изменение содержания веществ в составе КГК.

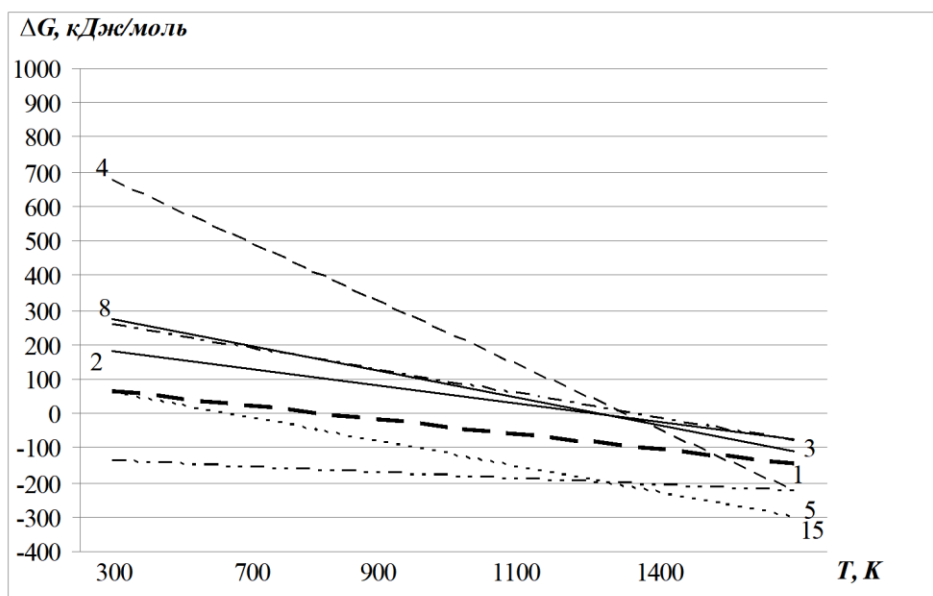


Рис. Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры.

На графике зависимости ΔG от T (рис. 1) можно наблюдать температурную область и энергетическую эффективность протекания этих реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евразийский патент №015635, 31.10.2011. Способ переработки отходов производства алюминия / Сафиев Х., Азизов Б.С., Мухамедиев Н.П. и др.
2. Мухамедиев Н.П., Азизов Б.С., Рузиев Дж.Р., Сафиев Х. – ДАН РТ, 2012, т.55, № 3, с.239-244.
3. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 7-е, испр. Под ред. К.П.Мищенко и А.А.Ранделя. – Л.: «Химия», 1974, 200 с.

Н.П.МУХАМЕДИЕВ, Ч.Р.РУЗИЕВ, З.Т.ШУКУРОВА, Б.С.АЗИЗОВ, Ҳ.САФИЕВ

**АСОСҶОИ ТЕРМОДИНАМИКИИ ҲОСИЛ НАМУДАНИ
КОНСЕНТРАТИ КРИОЛИТУ ГИЛҲОҚДОР АЗ ПАРТОВҶОИ
ГАЗТОЗАКУНАҚҶОИ ИСТЕҲСОЛИ ЭЛЕКТРОЛИТИИ АЛЮМИНИЙ
БО УСУЛИ ПУХТАН**

*Муассисаи Давлатии «Пажӯҳишгоҳи илмию таҳқиқотии металлургия»-и
КВД «Ширкати Алуминийи Тоҷик»*

Дар мақолаи мазкур дар асоси ҳисоботи нишондиҳандаҳои термодинамикӣ имконияти гузариши як қатор реаксияҳои химиявие, ки ҳангоми ҳосил намудани концентрати криолиту гилҳокдор аз партовҳои газтозакунақҳои истеҳсоли электролитии алюминий бо усули пухтан ҷой дошта метавонанд, таҳлил гаштааст. Тағйиротҳои таркиби химиявӣ ва минералогии ашёи хоми аввала дар рафти истеҳсоли концентрати криолиту гилҳокдор илмӣ асоснок карда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: партовҳои майдонҳои шламӣ – концентрати криолиту гилҳокдор – пухтан – энталпия – энтропия – энергияи озоди Гиббс – константаи доимии мувозинат.

N.P.MUHAMEDIEV, J.R.RUZIEV, Z.T.SHUKUROVA, B.S.AZIZOV, H.SAFIEV

**THERMODYNAMIC BASIS FIRING PROCESS FOR PREPARING
CRYOLITE-ALUMINA CONCENTRATE FROM SLUDGE PRODUCTION
OF ALUMINUM ELECTROLYTIC GAS PURIFICATION**

State Enterprise «Research institute of metallurgy» SUE “TALCO”

In this paper, based on calculations of the thermodynamic parameters analyzed the possibility of a series of chemical reactions in the annealing process for the preparation of cryolite-alumina slurry concentrate of gas purification electrolysis aluminum production. Scientifically based changes in the chemical and mineralogical compositions of the feedstock in the manufacture of cryolite-alumina concentrate.

Key words: waste sludge fields – cryolite-alumina concentrate – roasting – enthalpy – entropy – Gibbs free energy – the equilibrium constant.

ЮБИЛЕЙ УЧЁНОГО

АКАДЕМИК М.Ш.ШАБОЗОВ – ОСНОВАТЕЛЬ ШКОЛЫ
ПО ТЕОРИИ ПРИБЛИЖЕНИЙ В ТАДЖИКИСТАНЕ



26 июня 2012 года исполняется 60 лет со дня рождения доктора физико-математических наук, академика Академии наук Республики Таджикистан, профессора Мирганда Шабозовича Шабозова.

Мирганд Шабозович родился в селе Нишусп Шугнанского района ГБАО Таджикской ССР. В 1959 г. поступил в среднюю школу №1 им. Гагарина Шугнанского района, которую закончил с медалью в 1969 г. В том же году поступил на механико-математический факультет Таджикского государственного университета им. В.И.Ленина (ТГУ), который закончил в 1974 г. Он был одним из наиболее способных студентов на своём курсе и был оставлен в качестве ассистента кафедры математического анализа и

теории функций. В то время этой кафедрой руководил известный специалист по теории чисел и тауберовым теоремам профессор Магалим Акрамович Субханкулов. В ноябре 1976 г. после поступления в очную аспирантуру Мирганд Шабозович был направлен в Институт математики Академии наук Украины в г. Киев для работы над кандидатской диссертацией. Ему посчастливилось начинать свой путь в науке под руководством замечательного человека и большого учёного Николая Павловича Корнейчука.

Лауреат Государственной премии СССР, обладатель золотой медали им. П.Л.Чебышёва, академик Н.П.Корнейчук в то время был в зените своей славы. Широкую известность ему принесло решение проблемы Фавара – нахождения точной константы в неравенстве Джексона о равномерном приближении непрерывных периодических функций тригонометрическими полиномами. Он, наравне с американским ученым И.Дж.Шенбергом, по праву считается одним из создателей теории сплайн-функций. Став учеником Н.П.Корнейчука, М.Ш.Шабозов со свойственным ему огромным трудолюбием

и хорошими математическими способностями усердно работал над кандидатской диссертацией. По окончании аспирантуры М.Ш.Шабозов возвращается на кафедру математического анализа и теории функций ТГУ, где начинает работать в качестве ассистента, а в октябре 1980 г. в Институте математики АН Украины защищает кандидатскую диссертацию на тему "Экстремальные свойства многомерных сплайнов и оценки погрешности кубатурных формул".

С 1981 по 1993 гг. М.Ш.Шабозов работал ассистентом, старшим преподавателем, доцентом в ТГУ на кафедре математического анализа и теории функций. В этот период он постоянно вел научно-педагогическую и научно-исследовательскую работу и активно участвовал в подготовке педагогических кадров по математике для нужд республики. В 1993 г. он поступает в докторантуру ТГНУ и снова прикрепляется к Институту математики Национальной академии наук Украины, где 21-го января 1997 года защищает докторскую диссертацию на тему "Приближение функций двух переменных и задачи восстановления значений операторов и функционалов".

В настоящее время Мирганд Шабозов является известным учёным в области математического анализа, теории функций и теории квадратур. Его исследования охватывают следующие экстремальные проблемы теории функций и функционального анализа: получение точных констант в задачах наилучших приближений в различных нормированных пространствах, нахождение наилучших линейных методов приближения функций, оптимальные квадратурные формулы вычисления регулярных и сингулярных интегралов, восстановление значений линейных операторов и функционалов по неполной информации об их значениях в фиксированных системах точек.

Найденные им оптимальные квадратурные формулы для сингулярных интегралов различных классов функций являются наиболее простыми и экономичными с точки зрения реализации на современных компьютерах.

Цикл работ М.Ш.Шабозова посвящен вопросам аппроксимации функций многих переменных сплайнами, нахождению наилучших оценок погрешности аппроксимации на классах функций с указанием точных констант в неравенствах типа Джексона-Стечкина. Решение этих задач позволило учёному подсчитать точные значения различных поперечников (в случае приближения классов периодических дифференцируемых функций одной переменной) и квазипоперечников (в случае приближения классов периодических дифференцируемых функций многих переменных). Многие из указанных результатов были применены в приближённом вычислении многомерного сингулярного интеграла Гильберта.

Наиболее крупным научным достижением М.Ш.Шабозова являются найденные им в последние годы точные значения различных n -поперечников классов аналитических в единичном круге функций в весовых пространствах Бергмана, частными случаями которых являются пространства Харди, Ромберга, Дюрена и Шилдса. При этом следует особо отметить, что впервые точные значения серии поперечников наиболее важных

классов аналитических функций в указанных пространствах подсчитаны в работах М.Ш.Шабозова, опубликованных в последние годы в журналах "Доклады Российской академии наук", "Математические заметки", "Математический сборник", "Сибирский математический журнал", "Украинский математический журнал", "Analysis Mathematica", "East Journal on Approximations", "Journal of Approximation Theory" и академических журналах Республики Таджикистан.

Следует отметить, что до сих пор наилучшие линейные методы приближения и вычисление точных значений линейных n -поперечников классов аналитических в круге функций известны в небольшом числе случаев. В этой связи результаты, полученные М.Ш.Шабозовым и С.Б.Вакарчуком в статье "О поперечниках классов функций, аналитических в круге", опубликованной в "Математическом сборнике" (2010, т.201, №8, с.3-22), внесли существенный вклад в эту тематику в весовых пространствах Бергмана. В этой работе построены наилучшие линейные методы приближения классов аналитических функций с естественными ограничениями поведения заданной мажоранты. Указанные достижения дополняют и развивают известные результаты и методы в соответствующей области экстремальных задач теории приближения функций, полученные А.Н.Колмогоровым, В.М.Тихомировым, К.И.Бабенко, Н.П.Корнейчуком, Л.В.Тайковым, А.Пинкусом и другими математиками.

Миргандом Шабозовичем опубликовано свыше 120 научных работ в отечественной и зарубежной печати. Научные результаты М.Ш.Шабозова неоднократно докладывались им на различных международных научных конференциях, конгрессах и научных съездах: на международном научном конгрессе в Германии (Берлин, 1998 г.); на Европейском математическом конгрессе в Испании (Барселона, 2000 г.); на международном конгрессе Индийского субконтинента (Амритсар, 2001 г.); на Иранской конференции математиков (Мешхед, 2002 г.); на международных конференциях "Теории приближения функций" (Киев-1992, 1994 гг., Москва-1995, 2000, 2005 гг.).

Опубликованные им работы получили высокую оценку коллег по профессиональной деятельности и характеризуют его как прекрасного специалиста в своей области.

В 1998-2005 годах Мирганд Шабозов был ректором Хорогского госуниверситета и вёл большую работу по подготовке высококвалифицированных специалистов. Непрерывно занимаясь педагогической деятельностью, в течение многих лет он преподавал "Курс математического анализа", "Теорию функций комплексного переменного", а также спецкурсы "Экстремальные задачи теории приближения функций", "Экстремальные задачи теории сплайн-аппроксимации". Он воспитал целую плеяду молодых ученых, очень чутко относится к студентам, является их научным наставником. Он подготовил 12 кандидатов наук и одного доктора наук, в настоящее время является научным руководителем 5 аспирантов, 5 соискателей и консультантом двух докторантов. В деле подготовки кадров высшей квалификации Мирганд Шабозов участвует в качестве официального оппонента при защите кандидатских и докторских диссертаций, он также является членом диссертаци-

онного совета ДМ 047.007.01 по специальности 01.01.01 – вещественный, комплексный и функциональный анализ при Институте математики АН Республики Таджикистан.

В 2005-2010 гг. М.Ш.Шабозов был Председателем Госкомстата Республики Таджикистан и внедрял математические методы в современную статистику. В этом направлении упомянем его работу, опубликованную во французском журнале "Statistical Journal", JNSEE, Paris, 2006, №1, p.12-30 под названием "Poverty Estimation in the Republic of Tajikistan According to Selective Surveys" ("Оценка бедности в Таджикистане по данным выборочных обследований").

С 2010 г. Мирганд Шабозович является народным депутатом, избран заместителем Маджлиси Намояндагон Маджлиси Оли Республики Таджикистан, является куратором Комитета по науке, образованию, работе с молодежью и Комитета по социальным вопросам, семьи и здравоохранения нижней палаты Парламента Республики Таджикистан. Несмотря на загруженность, он успешно занимается наукой и подготовкой научных кадров для нужд республики.

В 2001 г. М.Ш.Шабозов был избран членом-корреспондентом АН Республики Таджикистан, а в 2008 г. – академиком АН Республики Таджикистан. За большие заслуги в деле подготовки научно-педагогических кадров М.Ш.Шабозову в 2002 г. присвоено звание "Заслуженный работник науки Таджикистана", а в 2006 г. "Государственный советник Республики Таджикистана".

Мы поздравляем Мирганда Шабозовича Шабозова с юбилеем, желаем ему крепкого здоровья и больших творческих успехов на благо нашей Родины.

М.Илолов, Л.Г.Михайлов, З.Х.Рахмонов,
Н.Р.Раджабов, С.Б.Вакарчук, Г.А.Юсупов

ПАМЯТИ УЧЁНОГО

ЗЕБУНИСО БАЗАРОВНА ШАРИФОВА

(21.11.1946 – 19.06.2011)



19 июня 2011 года на 65 году жизни скоропостижно скончалась известный ученый, кандидат химических наук, лауреат Государственной премии РТ в области науки и техники им. Абуали ибн Сино, учёный секретарь Института химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан Зебунисо Базаровна Шарифова.

З.Б.Шарифова родилась 21 ноября 1946 г. в г. Кулябе Таджикской ССР. После окончания школы в 1964 г. поступила на химический факультет Таджикского государственного университета им. В.И.Ленина, который успешно окончила в 1969 г. С 1971 по 1975 гг. там же прохо-

дила обучение в аспирантуре по специальности органическая химия.

С 1975 по 1978 гг. работала экспертом в области химии, биологии и медицине в редакции энциклопедии Таджикистана.

В 1979 году была принята на работу в лабораторию Волокнообразующих полимеров (ныне лаборатория химии высокомолекулярных соединений) Института химии им. В.И.Никитина АН РТ на должность младшего научного сотрудника. С этого момента под руководством д.х.н, академика АН РТ, профессора Джурабоя Халиковича Халикова началась основная научная деятельность Зебунисо Базаровны.

Область её научных интересов охватывала изучение линейных, привитых и сетчатых полимеров на основе мономеров этинилпиперида. Кандидатскую диссертацию она защитила на тему: «Синтез сетчатых сополимеров производных этинилпиперида и их взаимодействие с сывороточным альбумином» по специальности химия высокомолекулярных соединений.

При участии Зебунисо Базаровны синтезированы сетчатые сополимеры, обладающие гемостатическими, антимикробными и антигепариновыми свойствами, получены высокоэффективные гемосорбенты-гидрогели для удаления билирубина, токсических

олигопептидов и микробных липополисахаридов из крови и лимфы. Синтезированы стимулчувствительные гидрогели на основе сетчатых полимеров этинилпиперида.

В 1996 г. Зебунисо Базаровна удостоена Государственной премии РТ в области науки и техники им. Абуали ибн Сино.

С 2008 г. Зебунисо Базаровна участвовала в партнерском проекте МНТЦ Т-1419. При её участии разработаны новые системы доставки лекарственных веществ в форме эмульсий на основе пектина и белков молочной сыворотки.

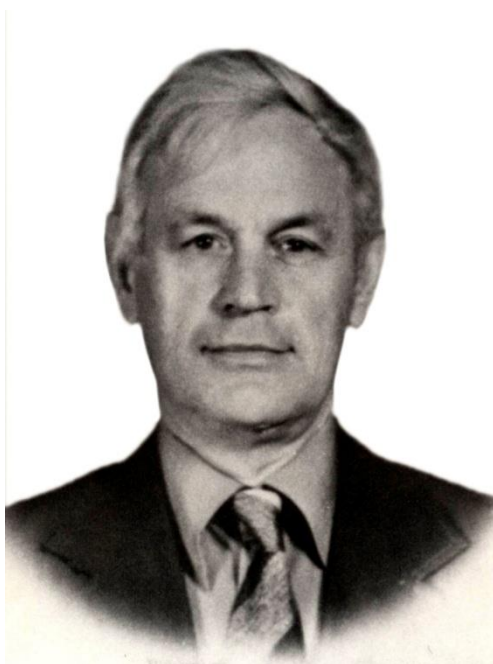
Зебунисо Базаровна была не только выдающимся ученым, но и прекрасным человеком. Она была душой коллектива, находила общий язык с представителями всех поколений, умела сглаживать конфликты и недоразумения. Зебунисо Базаровна пользовалась заслуженным уважением и доверием среди ученых республики и стран ближнего и дальнего зарубежья.

Светлая и вечная память о Зебунисо Базаровне Шарифовой навсегда останется в сердцах коллег, друзей, родных и близких, а также всех, кто её знал.

*Д.Х.Халиков, З.К.Мухидинов, Р.М.Горшкова,
Г.Ф.Касымова, М.Н.Абдусалямова, Л.Д.Насырова и др.*

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

ВИКТОР ИВАНОВИЧ ДРОНОВ
(К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)



В нашей памяти Виктор Иванович Дронов остался как видный учёный-геолог, самозабвенно любивший геологию и Памир, внёсший большой вклад в геологическое изучение Памира и Афганистана. А в жизни это был скромный труженик, жизнелюбивый оптимист, который никогда не унывал, любил юмор и напоминал молодым: «Памирские геологи никогда не унывают и всё могут!» Такое настроение и беззаветная любовь к Памиру передавались многим, особенно тем, кто начинал работать под его руководством.

Виктор Иванович Дронов родился 29 февраля 1932 г. в многодетной крестьянской семье в Воронежской области. В 1939 г. семья переехала в г.Самарканд, где он после окончания школы в 1950 г. поступил в Узбекский государственный университет на геолого-географический факультет. На последнем курсе он был переведён в САГУ (г.Ташкент) и в 1955 г. с отличием закончил обучение в университете. Получив диплом инженера-геолога и направление в Таджикское геологическое управление, В.И.Дронов в 1956 г. приехал на работу в г.Сталинабад (ныне г.Душанбе).

1956 год был началом организации по Государственной геологической съёмке масштаба 1:200000. Была создана Горно-Бадахшанская стратиграфическая партия, в задачу которой входила разработка стратиграфической части легенд к этой съёмке. Начальником партии был назначен В.И.Дронов, старшим геологом - его однокурсник по САГУ Э.Я.Левен.

Решением поставленной задачи В.И.Дронов вместе с коллективом партии занимался все последующие годы, вплоть до 1969 г., проводя на Памире по пять-шесть месяцев полевых работ, изучая все регионы Памира. Работал Виктор Иванович увлеченно, самозабвенно, раскрывая много нового в геологии Памира.

В итоге, по всем системам фанерозоя были составлены стратиграфические колонки, корреляционные биостратиграфические таблицы, палеогеографические схемы. Были собраны многочисленные коллекции фауны и флоры, определения и монографические описания которых позволили уточнить, изменить или пересмотреть существующие представления о возрасте ряда старых и вновь выделенных стратиграфических подразделений Памира.

С учётом особенностей стратиграфических разрезов по всем субрегионам Памира были разработаны схемы структурно-фациальной зональности территорий. К началу 1969 г. была составлена «Тектоническая схема Памира масштаба 1:1 000000 с объяснительной запиской к ней» (авторы В.И.Дронов, А.Х.Кафарский, К.Т.Буданова).

С созданием Геологической карты Памира масштаба 1:300000 и Тектонической схемы Памира масштаба 1:1000000 были подведены итоги 13-летней деятельности Горно-Бадахшанской партии по разработке стратиграфической и тектонической основ Государственных геологических карт Памира масштаба 1:200000. В большинстве листов Государственной геологической карты Памира есть частица труда В.И.Дронова и возглавляемого им коллектива стратиграфической партии, в составе которой в разные годы работали Т.Ф.Андреева, Б.М.Гущин, М.С.Дюфур, Б.К.Кушлин, А.Х.Кафарский, С.С.Карапетов, И.Н.Матвеева, В.Е.Минаев, Б.Р.Пашков и др.

За период 1956-1969 гг. В.И.Дроновым, самостоятельно и в соавторстве с коллегами, было опубликовано более 40 научных статей по различным проблемам стратиграфии, тектоники и региональной геологии Памира, представлены доклады на Люксембургском Коллоквиуме и 22 сессии Международного Геологического Конгресса (Нью-Дели, 1964 г.), в работе которой В.И.Дронов принимал участие в составе советской делегации.

По линии технического содействия СССР развивающимся странам В.И.Дронов дважды командировался Министерством геологии СССР в Афганистан. В период первой командировки (апрель 1969 г. – январь 1974 г.) он занимался геологической съёмкой и поисками полезных ископаемых сначала в должности руководителя Гератской партии, а затем – руководителя работ по написанию сводного отчета Гельмендской и Гератской партий по территории Центрального и Юго-Западного Афганистана, общей площадью более 200 тыс. кв.км (авторы – В.И.Дронов, С.С.Карапетов, С.М.Калимулин, А.Я.Кочетков, И.И.Сонин, К.Ф.Стажило-Алексеев и др.).

Одновременно, совместно с другими сотрудниками группы советских геологов в Афганистане В.И.Дронов участвовал в составлении сводных общеафганских карт масштаба 1:1000000: Геологической карты, Тектонической карты, Карты магматических комплексов, Карты полезных ископаемых. Эти карты демонстрировались на Международном Геологическом Конгрессе в Канаде (Оттава, 1972 г.).

Во вторую командировку в Афганистан (сентябрь 1975 г. – июнь 1977 г.) В.И.Дронов продолжил работу в должности руководителя партии обобщения по подготовке к изданию общеафганских карт масштаба 1:500000 в цветном варианте.

Всего за время работы в Афганистане В.И.Дронов, как самостоятельно, так и в соавторстве, опубликовал более 50 работ: карт, схем, статей, тезисов, докладов, в том числе в трудах Гималайского геологического семинара (Нью-Дели, 1976 г.) были опубликованы Геологическая и Тектоническая карты Афганистана масштаба 1:2500000.

Вернувшись из Кабула, уже будучи сотрудником Института геологии АН Таджикской ССР, куда он был зачислен переводом из Памирской экспедиции в 1979 г., В.И.Дронов занялся подготовкой к изданию фундаментального труда по геологии Афганистана. В 1980 г. в Москве в издательстве «Недра» вышла в свет двухтомная коллективная монография «Геология и полезные ископаемые Афганистана», соавтором и редактором первого тома «Геология» является В.И.Дронов.

По завершению 11-летней «афганской» эпопеи В.И.Дронов, теперь уже в составе лаборатории палеонтологии и стратиграфии Института геологии АН РТ, продолжил исследования по памирской тематике, участвуя в разработке темы: «Осадочные и вулканогенно-осадочные формации позднего палеозоя – раннего мезозоя Памира». В связи с пересмотром альпийской Международной стратиграфической шкалы триаса и уточнением в ней возраста ряда аммонитовых зон, ранее созданная схема триаса Памира требовала ревизии. Полевые работы на Юго-Восточном Памире в 1980-1981 гг. позволили В.И.Дронову собрать новые многочисленные коллекции различных комплексов триасовой фауны и уточнить стратиграфические разрезы. Определения остатков фауны, выполненные ведущими палеонтологами Душанбе, Москвы, Ленинграда, Новосибирска, позволили детализировать уточнённую биостратиграфическую схему триасовых отложений Юго-Восточного Памира.

В последующие годы, вплоть до 1994 г., Виктор Иванович продолжил регионально-геологические, стратиграфические и тектонические исследования на Памире. Большое внимание он уделял изучению выделенной им в качестве самостоятельной Рушанско-Пшартской зоны, расположенной между Центральным и Юго-Восточным Памиром. Особой спецификой этой территории является широкое развитие в ней пермо-триасовых основных–ультраосновных вулканитов, что позволило сначала считать эту территорию эвгеосинклинальной зоной, а теперь, в аспекте плейттектоники - реликтом рифтовой структуры в пределах активных континентальных окраин.

Виктор Иванович продолжил изучение выявленных и откартированных им триасовых вулканогенных отложений по периферии Юго-Восточного Памира, ранее никем не выделявшихся, но имеющих большое значение для понимания истории геологического развития этого региона в предъюрское время.

В эти же годы были также уточнены стратиграфия, возраст и структурная позиция палеогеновых вулканогенно-осадочных красноцветных отложений Кызылрабат-Салангурского района Юго-Восточного Памира, определена их формационная принадлежность. В юго-восточной части Центрального Памира были составлены детальные разрезы пермских и триасовых отложений. В пермских слоях на нескольких стратиграфиче-

ских уровнях обнаружены следы кор выветривания и бокситоносных пород. Определена палеогеографическая, палеонтологическая и геодинамическая обстановка формирования пермских и триасовых толщ.

В 1994 г. В.И.Дронов защитил докторскую диссертацию «Стратиграфия, конседиментационная зональность и основные этапы геологического развития Юго-Восточного и Рушан-Пшартского Памира в мезозое и раннем кайнозое».

Во второй половине 90-х годов В.И.Дроновым, совместно с коллегами лаборатории палеонтологии и стратиграфии Института геологии АН РТ и ведущими палеонтологами России был завершён фундаментальный коллективный труд «Атлас триасовых беспозвоночных Памира», опубликованный в Москве в издательстве «Наука» в 2001 г.

Было завершено создание фундаментального коллективного труда, основным автором которого был Виктор Иванович Дронов. Это – «Стратиграфический словарь Памира», который подвел итог почти векового изучения этого края.

За период 1981-2001гг. В.И.Дронов опубликовал более 100 научных работ. Он также был одним из составителей памирской и афганской частей Геологической карты Таджикской ССР и прилегающих территорий масштаба 1:500000, опубликованной в 1998 г.

В период 2000-2005 гг. В.И.Дронов ежегодно проводил свои полевые исследования, уточняя и детализируя всё, что касалось бартангских вулканитов и их взаимоотношений с подстилающими толщами.

В.И.Дронов, занимаясь выявлением стратиграфии и возраста бартангских вулканитов, установил что эти вулканиты повсеместно залегают с размывом, но без углового несогласия на верхнемеловых рудистовых известняках маастрихтского возраста. Это стало основанием считать возраст бартангских вулканитов палеогеновым, скорее – палеоценовым, а в низах, возможно, маастрихтским. Следует заметить, что с мнением В.И.Дронова согласились многие исследователи Памира из Геологического института РАН (г. Москва), ВСЕГЕИ (г.Ленинград), Института геологии и геофизики СО РАН (г. Новосибирск), которые приняли палеогеновый возраст бартангских вулканитов.

В 2003 г. В.И.Дронов возглавил Таджикско-Швейцарско-Российскую экспедицию на Юго-Восточный Памир с целью литолого-палеонтологического изучения триасовых толщ и уточнения их палеофациальной корреляции. В 2004 г. В.И.Дронов и В.Е.Минаев сопровождали Таджикско-Немецкую экспедицию на Юго-Восточный Памир с целью сборов материалов по геодинамическим проблемам Памира.

Большая часть жизни Виктора Ивановича Дронова прошла в горах Памира и Афганистана. По его признанию, с самого начала его многолетних полевых исследований на Памире и в Афганистане примером для него были геологи-первопроходцы Памирских экспедиций 20-30-х годов XX-го столетия, в тяжелейших условиях высокогорья и абсолютного бездорожья изучавшие эту трудную, но прекрасную своим геологическим разнообразием горную страну. И Виктор Иванович был верен традициям первых геологов –

исследователей Памира. Благодаря его мужеству, твёрдости и целеустремленности проведены сложные высокогорные маршруты, в результате которых решены многие проблемы стратиграфии, региональной геологии и тектоники.

Жизнь Виктора Ивановича Дронова оборвалась в одном из таких маршрутов на Западном Памире, в Рушанском хребте, в районе ледовика Чадегив на высоте 3800 м. Сердце его остановилось 10 сентября 2005 г. Целью маршрута были по-прежнему бартангские вулканиды. Он похоронен в устье р. Бартанг, где прошли многие годы его земной жизни. Там он и остался для жизни вечной.

Память о Викторе Ивановиче Дронове, неутомимом исследователе геологии Памира и Афганистана, отдавшем жизнь науке, светлом, прекрасном Человеке навсегда сохранится в сердцах коллег, друзей, родных, близких – всех, кто знал, ценил и уважал его.

*М.И.Илолов, А.О.Одинаев, Р.Д.Бахтдавятлов,
И.А.Бардашев, М.А.Бурханова, Ю.М.Мамаджанов,
Г.К.Мельникова, В.Е.Минаев, Н.К.Оспанова,
М.З.Пулатова, Г.Д.Пулатова, А.А.Сабиров*

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.*
