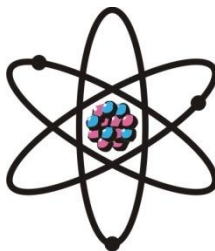


**ОТДЕЛЕНИЕ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ, ХИМИЧЕСКИХ,
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК**

Журнал основан
в январе 1952 г.



№ 1 (182)
2021 г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Х.Х.Муминов – главный редактор, академик, доктор физико-математических наук, профессор; **Г.И.Кохирова** – зам.главного редактора, член-корреспондент, доктор физико-математических наук; **С.Х.Абдулаева** – 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; **М.И.Илолов** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **С.А.Исхоков** – член-корреспондент, доктор физико-математических наук, профессор; **З.В.Кобулиев** – член-корреспондент, доктор технических наук, профессор; **У.М.Мирсаидов** – академик, доктор химических наук, профессор; **С.Х.Негматуллаев** – академик, доктор технических наук; **С.О.Одинаев** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **Н.Р.Раджабов** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **Ф.Рахими** – академик, доктор физико-математических наук, профессор; **З.Х.Рахмонов** – академик, 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; **Ф.Шокир** – кандидат физико-математических наук.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

Н.Раджабов, Х.Фирдавси. К теории одного класса суперсингулярного интегрального уравнения типа Вольтерра.....	7
К.Арабзода. О нётеровости и индексе одного модельного сингулярного интегрального оператора	24

АСТРОНОМИЯ

Г.И.Кохирова, А.М.Буриев, С.Н.Сафаров. Координаты и орбита потенциально опасного астероида 2003 SD220 по наблюдениям в Гиссарской астрономической обсерватории 32

ФИЗИКА

С.Одинаев, Д.М.Акдодов, Р.С.Махмадбегов. Исследование частотной дисперсии коэффициентов диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь водного раствора иодида цезия 39

И.Р.Рахмонов, Ю.М.Шукринов. Динамика магнитного момента в связанной системе длинного джозефсоновского перехода и наномагнита 50

З.Умар, Ф.Шокир, Ф.Рахими, М.Субхони, Т.Ямамото. Электронная структура фосфорных материалов SrZrO_3 и SrHfO_3 , легированных ионами Mn^{4+} 58

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Х.З.Карамбахшов, Ш.Р.Самихов, М.Г.Бобомуллов, З.А.Сафарова, Р.Саиди, А.Рахмони, А.М.Неъматов, Н.М.Джамолов, С.Ш.Сафаров. Методы химической очистки и консервации исторических медных изделий, найденных из археологических раскопок Мес Айнак (Афганистан) 68

Ё.Дж.Холов, И.Н.Ганиев, Дж.Х.Джайлоев, Н.И.Ганиева. Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с кальцием в твердом состоянии 75

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л.Солиев, М.Т.Жумаев, О.Р.Тураев, Н.В.Олимджонова, Х.Р.Махмадов. Растворимость системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 75 °С 82

А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода, М.М.Сангов, Б.Ф.Абдурахмонов, М.З.Ёдалиева. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом: устойчивость, термодинамические свойства, практическое приложение 90

Н.С.Бекназарова, Дж.О.Шоалифов. Координационные соединения рения (V) с 6-бинзоилтиохинолином 100

С.К.Насриддинов, А.Бадалов. Системный анализ термодинамических характеристик галогенидов 3d-элементов (II) и их моделирование 108

Ш.Б.Назаров, Ш.Х.Савзаева, З.С.Тураева, Б.Ш.Назаров. Получение криолита из алюминийсодержащего сырья 117

ПЕТРОХИМИЯ

М.М.Мамадвафоев, Д.А.Давлатшоев. О корреляционных связях между минералами интрузивных пород Кафандарского рудного поля (Восточный Гиссар) 126

ГЛЯЦИОЛОГИЯ

А.К.Каюмов. Оценка состояния оледенения верховья реки Сурхоб на примере бассейна реки Камаров в условиях изменения климата 140

ЭНЕРГЕТИКА

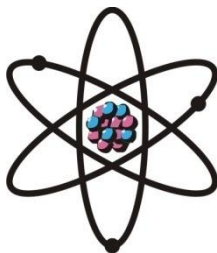
Г.Н.Петров, С.Расулов, Х.М.Ахмедов, М.Илолов, А.С.Кодиров, К.Раджабов. К вопросу строительства деривационной гидроэлектростанции на реке Каратаг 148

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

Е.М.Глазунова – яркий представитель химической науки Таджикистана (к 90-летию со дня рождения) 157

ШҮЪБАИ
ИЛМҲОИ ФИЗИКАЮ МАТЕМАТИКА,
ХИМИЯ, ГЕОЛОГИЯ ВА ТЕХНИКА

Маҷалла аз моҳи
январии соли 1952
нашр мешавад



№ 1 (182)
с. 2021

ХАЙАТИ ТАҲРИРИЯ:

Ҳ.Ҳ.Муминов – сармуҳаррир, академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **Кохирова Г.И.** – муовини сармуҳаррир, узви вобаста, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **С.Ҳ.Абдулоева** – котиби масъул; **Ҳ.М.Ахмедов** – академик, доктори илми химия; **П.Б.Бобочонов** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **И.Н.Ғаниев** – академик, доктори илми химия, профессор; **М.И.Илолов** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **С.А.Исхоков** – узви вобаста, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **З.В.Кобулиев** – узви вобаста, доктори илмҳои техника, профессор; **Ҷ.М.Мирсаидов** – академик, доктори илми химия, профессор; **С.Х.Неъматуллоев** – академик, доктори илмҳои техника; **С.О.Одинаев** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **Ф.Раҳимӣ** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **З.Ҳ.Раҳмонов** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **Н.Р.Раҷабов** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **З.Ҷ.Усмонов** – академик, доктори илмҳои физикаю математика, профессор; **А.Р.Ғайзиев** – узви вобаста, доктори илмҳои геология ва минералогия, профессор; **Ҷ.Х.Ҳолиқов** – академик, доктори илми химия, профессор; **Ф.Шоқир** – номзадӣ илмҳои физикаю математика.

МУНДАРИҶА

МАТЕМАТИКА

Н.Раҷабов, Х.Ғирдавси. Доир ба назарияи як синфи муодилаи интегралӣ суперсингулярии намуди Вольтерра 7
Қ.Арабзода. Оид ба нётеровӣ будан ва индекси як оператори интегралӣ сингулярии моделӣ 24

АСТРОНОМИЯ

Г.И.Кохирова, А.М.Буриев, С.Н.Сафаров. Координатаҳо ва мадори астероиди эҳтимолан хатарноки 2003 SD220 аз рӯи мушоҳидаҳои расадхонаи астрономии Ҳисор 32

ФИЗИКА

- С.Одинаев, Д.М.Ақдолов, Р.С.Маҳмадбегов.** Таҳқиқи дисперсияи басомади коэффитсиентҳои нуфузпазирии диэлектрикӣ ва талафшавии диэлектрикии маҳдули оби сезий ийод..... **39**
- И.Р.Раҳмонов, Ю.М.Шукринов.** Динамикаи моменти магнитӣ дар системаи пайвастаи гузариши дарози чозефсонӣ ва наномагнит..... **50**
- З.Умар, Ф.Шоқир, Ф.Раҳимӣ, М.Субҳонӣ, Т.Ямамото.** Сохтори электрони маводҳои фосфори SrZrO_3 ва SrHfO_3 бо ионҳои иловакардашудаи Mn^{4+} **58**

ХИМИЯИ ФИЗИКАВӢ

- Ҳ.З.Карамбахшов, Ш.Р.Самихов, М.Ғ.Бобомуллоев, З.А.Сафарова, Р.Саиди, А.Раҳмони, А.М.Неъматов, Н.М.Джамолов, С.Ш.Сафаров.** Усулҳои поккорию химиявии бозёфтҳои таърихии мисии аз ёдгории Миси Айнаки Афғонистон дарёфтшуда..... **68**
- Ё.Ҷ.Холов, И.Н.Ғаниев, Ҷ.Ҷ.Ҷайлоев, Н.И.Ғаниева.** Кинетикаи оксидшавии хӯлаи алюминийи нокилии E-AlMgSi (“алдрей”) бо калсий дар ҳолати сахт **75**

ХИМИЯИ ҒАЙРИОРГАНИКӢ

- Љ.Солиев, М.Т.Жумаев, О.Р.Тураев, Н.В.Олимҷонова, Ҳ.Р.Махмадов.** Ҳалшавандагии системаи $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ дар ҳарорати 75°C **82**
- А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода, М.М.Сангов, Б.Ф.Абдурахмонов, М.З.Ёдалиева.** Пайвастҳои комплекси нукра бо 1-метил-2- меркаптоимидазол: усутуворӣ, хосиятҳои термодинамикӣ, дар амал истифодабарӣ **90**
- Н.С.Бекназарова, Х.О.Шоалифов.** Пайвастагҳои координатсионии рений (V) бо 6-бинзоилтиохинолин **100**
- С.К.Насриддинов, А.Бадалов.** Таҳлили системавии характеристикаи термодинамикии галогенидҳои 3d-элементҳо ва моделикунони онҳо **108**
- Ш.Б.Назаров, Ш.Х.Савзаева, З.С.Тураева, Б.Ш.Назаров.** Ҳосил намудани криолит аз маъдани алюминийдор **117**

ПЕТРОХИМИЯ

- М.М.Мамадзафоев, Д.А.Давлатшоев.** Оид ба алоқаҳои коррелятсионӣ байни минералҳои чинсҳои интрузивии майдони маъдани Кафандар (Ҳисори Шарқӣ)..... **126**

ГЛЯЦИОЛОГИЯ

- А.К.Каюмов.** Арзёбии ҳолати пирихии болооби дарёи Сурхоб дар мисоли ҳавзаи дарёи Камароб дар шароити тағйирёбии иқлим **140**

ЭНЕРГЕТИКА

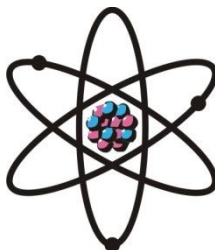
- Г.Н.Петров, С.Расулов, Ҳ.М.Ахмедов, М.Илолов, А.С.Кодиров, Қ.Рачабов.** Доир ба масъалаи сохтмони нерӯгоҳи дериватсионии барқи обӣ дар дарёи Қаратоғ **148**

ЁДБУДИ ОЛИМ

- Е.М.Глазунова**..... **157**

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

The journal was established
in January 1952



№ 1 (182)
2021

EDITORIAL BOARD

Prof. **Kh.Kh.Muminov**, Doctor of Physical and Mathematical, Editor-in-Chief; **G.I.Kokhirova**, Doctor of Physical and Mathematical, Deputy Editor-in-Chief; **S.H.Abdulaeva**, Secretary; **Kh.M.Akhmedov**, Doctor of Chemistry; Prof. **P.B.Babadzhanov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **A.R.Faysiev**, Doctor of Geology and Mineralogy; Prof. **M.I.Ilolov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **I.N.Ganiev**, Doctor of Chemistry; Prof. **D.Kh.Khalikov**, Doctor of Chemistry; Prof. **S.A.Iskhokov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **Z.V.Kobuliev**, Doctor of Engineering; Prof. **U.M.Mirsaidov**, Doctor of Chemistry; **S.Kh.Negmatullaev**, Doctor of Engineering; Prof. **S.O.Odinaev**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **N.R.Rajabov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **F.Rakhimi**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **Z.Kh.Rakhmonov**, Doctor of Physical and Mathematical; Prof. **Z.D.Usmanov**, Doctor of Physical and Mathematical; **F.Shokir**, Candidate of Physical and Mathematical.

CONTENTS

MATHEMATICS

- N.Rajabov, Kh.Firdavsi.** To theory of one class of supersingular Volterra-type integral equation 7
K.Arabzoda. On the noetherian and index of one model of singular integral operator 24

ASTRONOMY

- G.I.Kokhirova, A.M.Buriev, S.N.Safarov.** Coordinates and orbit of the potentially hazardous asteroid 2003 SD220 from observations in the Hissar astronomical observatory 32

PHYSICS

- S.Odinaev, D.M.Akdodov, R.S.Mahmadbegov.** Study of the frequency dispersion of the dielectric permeability coefficients and the dielectric losses of a water solution of cesium iodide 39
I.R.Rahmonov, Yu.M.Shukrinov. Dynamics of the magnetic moment in the coupled system of long josephson junction and nanomagnet 50
Z.Umar, F.Shokir, F.Rahimi, M.Subhoni, T.Yamamoto. The electronic structure of Mn⁴⁺ DOPED SrZrO₃ and SrHfO₃ phosphor materials 58

PHYSICAL CHEMISTRY

- H.Z.Karambakhov, Sh.R.Samihov, M.Gh.Bobomulloev, Z.A.Safarova, Saydy Rahila, Rahmani Abdulhalim, A.M.Nematov, N.M.Jamolov, S.Sh.Safarov.** Methods of chemical cleaning and conservation of historical copper materials, found from archaeological site Mes Aynak (Afghanistan).... **68**
- Y.J.Kholov, I.N.Ganiev, J.H.Jayloev, N.I.Ganieva.** Kinetics oxidation aluminum conductive of alloy E-AlMgSi (“aldrey”) with calcium in the solid state **75**

INORGANIC CHEMISTRY

- L.Soliev, M.T.Jumaev, R.O.Turaev, N.V.Olimdzonova, Kh.R.Makhmadov.** Solubility in the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 75°C temperature **82**
- A.S.Sodatdinova, S.M.Safarmamadzoda, M.M.Sangov, B.F.Abdurakhmonov, M.Z.Edalieva.** Silver complex compounds with 1-methyl-2-mercaptoimidazole: stability, thermodynamic properties, practical application..... **90**
- N.S.Beknazarova, J.O.Shoalifov.** Coordination compounds of rhenium (V) with 6-benzoylthiophene **100**
- S.K.Nasriddinov, A.Badalov.** System analysis of thermodynamic characteristics of halogenides of 3d-elements (II) and their modeling **108**
- Sh.B.Nazarov, Sh.Kh.Savzaeva, Z.S.Turaeva, B.Sh.Nazarov.** Obtaining cryolite from aluminum-containing raw materials **117**

PETROCHEMISTRY

- M.M.Mamadvafoev, D.A.Davlatshoev.** About correlation relationship between minerals of intrusive rocks of Kafandara ore field (Eastern Hissar)..... **126**

GLACIOLOGY

- A.K.Kayumov.** Assessment of the glaciation state of the upper river Surkhob on the example of the Kamarov river basin under climate change..... **140**

ENERGETICS

- G.N.Petrov, S.Rasulov, H.M.Akhmedov, M.Ilolov, A.S.Kodirov, K.Rajabov.** On the construction of a derivational hydroelectric power station on the Karatag river **148**

MEMORY OF SCIENTIST

- E.M.Glazunova **157**

УДК 517

Н.РАДЖАБОВ, Х.ФИРДАВСИ*

К ТЕОРИИ ОДНОГО КЛАССА СУПЕРСИНГУЛЯРНОГО
ИНТЕГРАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ТИПА ВОЛЬТЕРРА

Таджикский национальный университет

** Кулябский государственный университет им. А.Рудаки*

Поступила в редакцию 11.12.2020 г.

В работе для интегрального уравнения вида (5), которое является модельным для интегрального уравнения (1), в зависимости от корней характеристического уравнения (7), найдены общие интегральные представления решений через произвольные постоянные. Из интегрального представления следует, что для интегрального уравнения (5) существуют случаи, когда однородное интегральное уравнение (5) может иметь не нулевые решения, то есть теория этих интегральных уравнений существенно отличается от классической теории интегральных уравнений Вольтерра. Найдены условия на параметры интегрального уравнения (5), при выполнении которых неоднородное интегральное уравнение имеет единственное решение, то есть в этом случае теории этих интегральных уравнений совпадают с классической теорией интегральных уравнений Вольтерра.

Ключевые слова: представление общего решения, суперсингулярные ядра, общее решение, модельное уравнение, граничная фиксированная сингулярность, особое интегральное уравнение типа Вольтерра.

Пусть $\Gamma = \{x: a \prec x \prec b\}$ – множество точек на вещественной оси. На Γ рассмотрим интегральное уравнение

$$\varphi(x) + \sum_{j=1}^n \int_a^x \left[K_j(x,t) (\omega_a^\alpha(x) - \omega_a^\alpha(t))^{j-1} \right] \frac{\varphi(t)}{(t-a)^\alpha} = f(x), \quad (1)$$

Адрес для корреспонденции: Раджабов Нусрат. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: nusrat38@mail.ru.
Фирдавси Холмухаммад. 735360, Республика Таджикистан, г. Куляб, ул. С.Сафарова, 16, Кулябский государственный университет. E-mail: shm94fs94@gmail.com.

где $K_j(x, t)$ ($1 \leq j \leq n$) – заданные непрерывные функции в прямоугольнике

$\bar{R} = \{(x, t) : a \leq x \leq b, a \leq t \leq b\}$, $f(x)$ – заданная функция на \bar{G} , $\varphi(x)$ – искомая функция,

$$\omega_a^\alpha(x) = [(\alpha - 1)(x - a)^{\alpha - 1}]^{-1}, \alpha > 1.$$

Интегральное уравнение (1) будем исследовать, предполагая, что $K_j(a, a) \neq 0$ ($1 \leq j \leq n$)

Следуя [1], [2], решение интегрального уравнения (1) будем искать в классе функций $\varphi(x) \in C(\bar{G})$, $\varphi(a) = 0$ с асимптотическим поведением

$$\varphi(x) = o[(x - a)^{\gamma_1}], \gamma_1 > n(\alpha - 1) + 1 \text{ при } x \rightarrow a. \quad (2)$$

Интегральное уравнение (1) при $K_j(x, t) = 0, j = 1, 2, 3, \dots, n$ было исследовано в [1], [2].

Проблеме исследования одномерных и многомерных интегральных уравнений типа Вольтерра с неподвижными граничными и внутренними особыми точками и особыми областями в ядре посвящены работы [1-4]. Интегральное уравнение (1) при $n = 2$ и связанные с ним вырождающиеся обыкновенные дифференциальные уравнения были исследованы в [6]. Вырождающиеся обыкновенные дифференциальные уравнения, теснейшим образом связанные с модельным интегральным уравнением (1) в одном частном случае, были исследованы в [7]. Целью настоящей работы является исследование уравнения (1) при $n = 3$ в модельном случае во всех возможных случаях.

Интегральное уравнение (1) при $n = 3$ представим в следующем виде

$$\varphi(x) + \sum_{j=1}^3 \int_a^x [K_j(a, a)(\omega_a^\alpha(x) - \omega_a^\alpha(t))^{j-1}] \frac{\varphi(t)}{(t-a)^\alpha} = f_1(x), \quad (3)$$

$$f_1(x) = f(x) - \sum_{j=1}^3 \int_a^x [K_j(x, t) - K_j(a, a)(\omega_a^\alpha(x) - \omega_a^\alpha(t))^{j-1}] \frac{\varphi(t)}{(t-a)^\alpha}. \quad (4)$$

Интегральное уравнение (3) назовем характеристическим интегральным уравнением, соответствующим общему уравнению (1).

Таким образом, задача сводится к изучению следующего характеристического уравнения

$$\varphi(x) + \sum_{j=1}^3 \int_a^x [A_j(\omega_a^\alpha(x) - \omega_a^\alpha(t))^{j-1}] \frac{\varphi(t)}{(t-a)^\alpha} = f(x), \quad (5)$$

где A_j ($1 \leq j \leq 3$) – известные постоянные.

Уравнение (1) при $n = 2$ изучено в [6]. В частности, в [6] и [8] получено интегральное представление многообразия решений для вырождающегося обыкновенного дифференциального уравнения

$$\left(D_a^x\right)^2 \omega(x) + p\left(D_a^x\right) \omega(x) + q\omega(x) = \left(D_a^x\right)^2 f(x),$$

где p, q – заданные постоянные, $\left(D_a^x\right) = (x-a)^\alpha \frac{d}{dx}$, $f(x)$ – заданная функция. В зависимости от корней характеристического уравнения $\lambda^2 + p\lambda - q = 0$. Когда корни этого характеристического уравнения вещественные и разные, общее решение приведено в [8], а когда корни этого характеристического уравнения комплексно-сопряжённые или вещественные и равные, общее решение этого дифференциального уравнения получается из формулы, приведённой в [6].

Предположим, что решение интегрального уравнения (5) существует и принадлежит классу $C^3(\Gamma)$. Кроме того предположим что $f(x) \in C^3(\Gamma)$.

Дифференцируя обе части уравнения (5) 3 раза и каждый раз умножая на $(x-a)^\alpha$, приходим к решению следующего вырождающегося обыкновенного дифференциального уравнения 3-ого порядка

$$\left(D_a^x\right)^3 (\omega(x)) + A_1 \left(D_a^x\right)^2 (\omega(x)) - A_2 \left(D_a^x\right) (\omega(x)) + 2A_3 \omega(x) = \left(D_a^x\right)^3 (f(x)). \quad (6)$$

Решение однородного уравнения (6) как в [1]-[6] будем искать в виде $\varphi(x) = \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)]$. Тогда $\left(D_a^x\right)^j (\omega(x)) = \lambda^j \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)]$, ($1 \leq j \leq 3$).

Подставляя эти значения $\left(D_a^x\right)^j (\omega(x))$ ($1 \leq j \leq 3$) в однородное уравнение (6), после сокращения на $\exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)]$ приходим к решению следующего алгебраического уравнения

$$\lambda^3 + A_1 \lambda^2 - A_2 \lambda + 2A_3 = 0. \quad (7)$$

Пусть корни уравнения (7) вещественные и разные, тогда общее решение однородного уравнения (6) даётся формулой

$$\varphi(x) = C_1 \exp[-\lambda_1 \omega_a^\alpha(x)] + C_2 \exp[-\lambda_2 \omega_a^\alpha(x)] + C_3 \exp[-\lambda_3 \omega_a^\alpha(x)],$$

где C_1, C_2, C_3 – произвольные постоянные.

Решение неоднородного дифференциального уравнения (6) будем искать в виде

$$\varphi(x) = C_1(x)\varphi_1(x) + C_2(x)\varphi_2(x) + C_3(x)\varphi_3(x), \quad (8)$$

где $\varphi_j(x) = \exp[-\lambda_j \omega_a^\alpha(x)]$ ($1 \leq j \leq 3$) и $C_1(x), C_2(x), C_3(x)$ – неизвестные функции.

Дифференцируя равенство (8), после умножая обе стороны полученного равенства на $(x-a)^\alpha$, и вводя обозначение $(D_\alpha^x) = (x-a)^\alpha \frac{d}{dx}$, получим

$$\begin{aligned} (D_\alpha^x)(\varphi(x)) &= \lambda_1 C_1(x) \varphi_1(x) + \lambda_2 C_2(x) \varphi_2(x) + \lambda_3 C_3(x) \varphi_3(x) + \\ &+ \varphi_1(x) (D_\alpha^x)(C_1(x)) + \varphi_2(x) (D_\alpha^x)(C_2(x)) + \varphi_3(x) (D_\alpha^x)(C_3(x)). \end{aligned} \quad (9)$$

В силу произвольности функций $C_1(x), C_2(x), C_3(x)$, подберём их таким образом, чтобы выполнялось условие

$$\varphi_1(x) (D_\alpha^x)(C_1(x)) + \varphi_2(x) (D_\alpha^x)(C_2(x)) + \varphi_3(x) (D_\alpha^x)(C_3(x)) = 0.$$

Тогда (9) принимает следующий вид

$$(D_\alpha^x)(\varphi(x)) = \lambda_1 C_1(x) \varphi_1(x) + \lambda_2 C_2(x) \varphi_2(x) + \lambda_3 C_3(x) \varphi_3(x). \quad (10)$$

Дифференцируя выражение (10), после умножая обе стороны полученного равенства на $(x-a)^\alpha$, получим

$$\begin{aligned} (D_\alpha^x)^2(\varphi(x)) &= \lambda_1^2 C_1(x) \varphi_1(x) + \lambda_2^2 C_2(x) \varphi_2(x) + \lambda_3^2 C_3(x) \varphi_3(x) + \lambda_1 \varphi_1(x) (D_\alpha^x)(C_1(x)) + \\ &+ \lambda_2 \varphi_2(x) (D_\alpha^x)(C_2(x)) + \lambda_3 \varphi_3(x) (D_\alpha^x)(C_3(x)), \end{aligned} \quad (11)$$

так как

$$\lambda_1 \varphi_1(x) (D_\alpha^x)(C_1(x)) + \lambda_2 \varphi_2(x) (D_\alpha^x)(C_2(x)) + \lambda_3 \varphi_3(x) (D_\alpha^x)(C_3(x)) = 0.$$

Тогда равенство (11) принимает вид

$$(D_\alpha^x)^2(\varphi(x)) = \lambda_1^2 C_1(x) \varphi_1(x) + \lambda_2^2 C_2(x) \varphi_2(x) + \lambda_3^2 C_3(x) \varphi_3(x). \quad (12)$$

Повторяя схему рассуждений (8) и (10), можно получить следующее равенство

$$\begin{aligned} (D_\alpha^x)^3(\varphi(x)) &= \lambda_1^3 C_1(x) \varphi_1(x) + \lambda_2^3 C_2(x) \varphi_2(x) + \lambda_3^3 C_3(x) \varphi_3(x) + \lambda_1^2 \varphi_1(x) (D_\alpha^x)(C_1(x)) + \\ &+ \lambda_2^2 \varphi_2(x) (D_\alpha^x)(C_2(x)) + \lambda_3^2 \varphi_3(x) (D_\alpha^x)(C_3(x)). \end{aligned} \quad (13)$$

Подставляя вычисленные значения $(D_\alpha^x)^3(\varphi(x)), (D_\alpha^x)^2(\varphi(x)), (D_\alpha^x)(\varphi(x))$ и $\varphi(x)$ соответственно из формулы (13), (12) и (10) в (6) получим

$$\lambda_1^2 \varphi_1(x) (D_a^x)(C_1(x)) + \lambda_2^2 \varphi_2(x) (D_a^x)(C_2(x)) + \lambda_3^2 \varphi_3(x) (D_a^x)(C_3(x)) = (D_a^x)^3 (f(x)). \quad (14)$$

Таким образом, для нахождения неизвестных функций $C_1(x)$, $C_2(x)$ и $C_3(x)$ получили систему вырождающихся обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \varphi_1(x) (D_a^x)(C_1(x)) + \varphi_2(x) (D_a^x)(C_2(x)) + \varphi_3(x) (D_a^x)(C_3(x)) = 0 \\ \lambda_1 \varphi_1(x) (D_a^x)(C_1(x)) + \lambda_2 \varphi_2(x) (D_a^x)(C_2(x)) + \lambda_3 \varphi_3(x) (D_a^x)(C_3(x)) = 0 \\ \lambda_1^2 \varphi_1(x) (D_a^x)(C_1(x)) + \lambda_2^2 \varphi_2(x) (D_a^x)(C_2(x)) + \lambda_3^2 \varphi_3(x) (D_a^x)(C_3(x)) = (D_a^x)^3 (f(x)). \end{cases} \quad (15)$$

Решая систему (15) получим

$$(D_a^x)(C_1(x)) = \frac{\lambda_3 - \lambda_2}{\Delta} \exp[\lambda_1 \omega_a^\alpha(x)] (D_a^x)^3 (f(x))$$

$$(D_a^x)(C_2(x)) = \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{\Delta} \exp[\lambda_2 \omega_a^\alpha(x)] (D_a^x)^3 (f(x))$$

$$(D_a^x)(C_3(x)) = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\Delta} \exp[\lambda_3 \omega_a^\alpha(x)] (D_a^x)^3 (f(x))$$

Сокращая обе стороны первого равенства на $(x-a)^\alpha$, после, интегрируя, находим

$$C_1(x) = C_1 + \frac{\lambda_3 - \lambda_2}{\Delta} \int_a^x \exp[\lambda_1 \omega_a^\alpha(t)] \frac{d}{dt} (D_a^t)^2 (f(t)).$$

Интегрируя полученное выражение по частям, имеем

$$\begin{aligned} C_1(x) = C_1 + \frac{\lambda_3 - \lambda_2}{\Delta} \left[(D_a^x)^2 (f(x)) + \lambda_1 (D_a^x)(f(x)) + \lambda_1^2 f(x) \right] \exp[\lambda_1 \omega_a^\alpha(x)] + \\ + \frac{\lambda_1^3 (\lambda_3 - \lambda_2)}{\Delta} \int_a^x \exp[\lambda_1 \omega_a^\alpha(t)] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha}. \end{aligned}$$

Применяя вышеизложенную схему для функций $C_2(x)$ и $C_3(x)$, получим

$$C_2(x) = C_2 + \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{\Delta} \int_a^x \exp[\lambda_2 \omega_a^\alpha(t)] \frac{d}{dt} (D_a^t)^2 (f(t)),$$

$$C_3(x) = C_3 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\Delta} \int_a^x \exp[\lambda_3 \omega_a^\alpha(t)] \frac{d}{dt} (D_a^t)^2 (f(t)).$$

Интегрируя по частям правую часть обоих равенств по вышеприведенной схеме, получим:

$$C_2(x) = C_2 + \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{\Delta} \left[(D_a^x)^2 (f(x)) + \lambda_2 (D_a^x)(f(x)) + \lambda_2^2 f(x) \right] \exp[\lambda_1 \omega_a^\alpha(x)] + \\ + \frac{\lambda_2^3 (\lambda_1 - \lambda_3)}{\Delta} \int_a^x \exp[\lambda_1 \omega_a^\alpha(t)] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha},$$

$$C_3(x) = C_3 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\Delta} \left[(D_a^x)^2 (f(x)) + \lambda_3 (D_a^x)(f(x)) + \lambda_3^2 f(x) \right] \exp[\lambda_3 \omega_a^\alpha(x)] - \\ + \frac{\lambda_3^3 (\lambda_2 - \lambda_1)}{\Delta} \int_a^x \exp[\lambda_3 \omega_a^\alpha(t)] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha}.$$

Подставляя полученное значение $C_1(x), C_2(x)$ и $C_3(x)$ в равенство (8), далее сокращая соответствующие одинаковые слагаемые, получим

$$\varphi(x) = C_1 \exp[-\lambda_1 \omega_a^\alpha(x)] + C_2 \exp[-\lambda_2 \omega_a^\alpha(x)] + C_3 \exp[-\lambda_3 \omega_a^\alpha(x)] + f(x) - \\ + \frac{\lambda_1^3 (\lambda_3 - \lambda_2)}{\Delta} \int_a^x \exp[\lambda_1 ((\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x)))] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha} + \frac{\lambda_2^3 (\lambda_1 - \lambda_3)}{\Delta} \times \\ \times \int_a^x \exp[\lambda_2 ((\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x)))] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha} + \\ + \frac{\lambda_3^3 (\lambda_2 - \lambda_1)}{\Delta} \int_a^x \exp[\lambda_3 ((\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x)))] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha} \equiv K_1 [C_1, C_2, C_3, f(x)]. \quad (16)$$

Итак доказано:

Теорема 1. Пусть в уравнении (5) параметры A_j ($1 \leq j \leq 3$) такие, что корни характеристического уравнения (7) вещественные, разные и положительные. Функция $f(x) \in C(\bar{I})$, $f(a) = 0$ с асимптотическим поведением

$$f(x) = o \left[\exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] (x-a)^{\delta_1} \right], \quad (17) \\ \delta_1 > 2(\alpha - 1), \quad \lambda = \max(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \text{ при } x \rightarrow a.$$

Тогда интегральное уравнение (5) всегда разрешимо и его общее решение содержит 3 произвольных постоянных и дается при помощи формулы (16), где C_1, C_2, C_3 – произвольные постоянные,

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 \\ \lambda_1^2 & \lambda_2^2 & \lambda_3^2 \end{vmatrix}.$$

Теперь допустим, что параметры A_j ($1 \leq j \leq 3$) такие, что корни характеристического уравнения (7) $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ удовлетворяют следующим условиям: $\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0, \lambda_3 < 0$.

Функция $f(x) \in C(\bar{\Gamma}), f(a) = 0$ со следующим асимптотическим поведением

$$f(x) = o\left[\exp\left[-\lambda\omega_a^\alpha(x)\right](x-a)^{\delta_2}\right], \quad \delta_2 > \alpha - 1, \quad \text{при } x \rightarrow a. \quad (18)$$

Тогда интегральное уравнение (5) имеет единственное решение, которое даётся формулой

$$\varphi(x) = K_1[0, 0, 0, f(x)]. \quad (19)$$

Итак доказано:

Теорема 2. Пусть в интегральном уравнении (5) параметры A_j ($1 \leq j \leq 3$) такие, что корни характеристического уравнения (7) вещественные, разные и отрицательные. Функция $f(x) \in C(\bar{\Gamma}), f(a) = 0$ с асимптотическим поведением (21). Тогда интегральное уравнение (5) в классе $C(\bar{\Gamma})$, обращающееся в нуль в точке $x = a$, имеет единственное решение, которое дается при помощи формулы (19).

Замечание 1. Аналогичные результаты получены в случаях, когда два из корней характеристического уравнения (7) положительные и один из них отрицательный и в случаях, когда один из корней характеристического уравнения положительный и два из них отрицательные.

Пусть корни уравнения (7) вещественные и равные, то есть $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = \lambda > 0$, тогда общее решение однородного уравнения (6) даётся формулой

$$\varphi(x) = \left(C_1 + C_2\omega_a^\alpha(x) + C_3(\omega_a^\alpha(x))^2\right)\exp\left[-\lambda\omega_a^\alpha(x)\right], \quad (20)$$

где C_1, C_2, C_3 – произвольные постоянные.

Решение неоднородного дифференциального уравнения (6) будем искать в виде

$$\varphi(x) = \left(C_1(x) + C_2(x)\omega_a^\alpha(x) + C_3(x)(\omega_a^\alpha(x))^2\right)\exp\left[-\lambda\omega_a^\alpha(x)\right], \quad (21)$$

$C_1(x), C_2(x), C_3(x)$ – неизвестные функции.

Дифференцируя равенства (21), после умножая обе стороны полученного равенства на $(x-a)^\alpha$, и вводя обозначение $D_\alpha^x = (x-a)^\alpha \frac{d}{dx}$, получим

$$\begin{aligned}
(D_\alpha^x)(\varphi(x)) &= (\lambda C_1(x) + (\lambda \omega_a^\alpha(x) - 1)C_2(x) + (\lambda(\omega_a^\alpha(x))^2 - 2\omega_a^\alpha(x))C_3(x)) \times \\
&\quad \times \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] \times \\
&\quad \times \left((D_\alpha^x)(C_1(x)) + \omega_a^\alpha(x)(D_\alpha^x)(C_2(x)) + (\omega_a^\alpha(x))^2 (D_\alpha^x)(C_2(x)) \right).
\end{aligned} \tag{22}$$

В силу произвольности функций $C_1(x)$, $C_2(x)$, $C_3(x)$, подберём их таким образом, чтобы выполнялось условие

$$(D_\alpha^x)(C_1(x)) + \omega_a^\alpha(x)(D_\alpha^x)(C_2(x)) + (\omega_a^\alpha(x))^2 (D_\alpha^x)(C_2(x)) = 0.$$

Тогда (22) принимает следующий вид

$$\begin{aligned}
(D_\alpha^x)(\varphi(x)) &= [\lambda C_1(x) + (\lambda \omega_a^\alpha(x) - 1)C_2(x) + (\lambda(\omega_a^\alpha(x))^2 - \\
&\quad - 2\omega_a^\alpha(x))C_3(x)] \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)].
\end{aligned} \tag{23}$$

Дифференцируя полученное равенство, после умножая обе стороны на $(x-a)^\alpha$, приходим к равенству

$$\begin{aligned}
(D_\alpha^x)^2(\varphi(x)) &= (\lambda^2 C_1(x) + (\lambda^2 \omega_a^\alpha(x) - 2\lambda)C_2(x) + \\
&\quad + (\lambda^2(\omega_a^\alpha(x))^2 - 4\lambda \omega_a^\alpha(x) + 2)C_3(x)) \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \\
&\quad + \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] (\lambda (D_\alpha^x)(C_1(x)) + (\lambda \omega_a^\alpha(x) - 1)(D_\alpha^x)(C_2(x)) + \\
&\quad + (\lambda(\omega_a^\alpha(x))^2 - 2\omega_a^\alpha(x))(D_\alpha^x)(C_3(x))).
\end{aligned} \tag{24}$$

Функции $C_1(x)$, $C_2(x)$, $C_3(x)$, подберём их таким образом, чтобы выполнялось условие

$$\lambda (D_\alpha^x)(C_1(x)) + (\lambda \omega_a^\alpha(x) - 1)(D_\alpha^x)(C_2(x)) + (\lambda(\omega_a^\alpha(x))^2 - 2\omega_a^\alpha(x))(D_\alpha^x)(C_3(x)) = 0.$$

Тогда равенство (24) принимает следующий вид

$$\begin{aligned}
(D_\alpha^x)^2(\varphi(x)) &= (\lambda^2 C_1(x) + (\lambda^2 \omega_a^\alpha(x) - 2\lambda)C_2(x) + \\
&\quad + (\lambda^2(\omega_a^\alpha(x))^2 - 4\lambda \omega_a^\alpha(x) + 2)C_3(x)) \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)].
\end{aligned} \tag{25}$$

Дифференцируя полученное равенство, после умножая обе стороны на $(x-a)^\alpha$, можно прийти к следующему равенству

$$\begin{aligned}
& (D_a^x)^3(\varphi(x)) = \\
& = \left(\lambda^3 C_1(x) + (\lambda^3 \omega_a^\alpha(x) - 3\lambda^2) C_2(x) + (\lambda^3 (\omega_a^\alpha(x))^2 - 6\lambda^2 \omega_a^\alpha(x) + 6\lambda) C_3(x) \right) \times \\
& \quad \times \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \\
& \quad + \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] \left[\lambda^2 (D_a^x)(C_1(x)) + (\lambda_2 \omega_a^\alpha(x) - 2\lambda) (D_a^x)(C_2(x)) \right] + \\
& \quad + \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] \left(\lambda^2 (\omega_a^\alpha(x))^2 - 4\lambda \omega_a^\alpha(x) + 2 \right) (D_a^x)(C_3(x)). \tag{26}
\end{aligned}$$

Подставляя вычисленные значения $(D_a^x)^3(\varphi(x))$, $(D_a^x)^2(\varphi(x))$ и $(D_a^x)(\varphi(x))$, соответственно, из формулы (26), (25) и (23) в (6) получим

$$\begin{aligned}
& \left[\lambda^2 (D_a^x)(C_1(x)) + (\lambda \omega_a^\alpha(x) - 2\lambda) (D_a^x)(C_2(x)) + \left(\lambda^2 (\omega_a^\alpha(x))^2 - \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - 4\lambda \omega_a^\alpha(x) + 2 (D_a^x) \right) (C_3(x)) \right] \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] = (D_a^x)^3(f(x)).
\end{aligned}$$

Таким образом, для нахождения неизвестных функций $C_1(x)$, $C_2(x)$ и $C_3(x)$ получили систему вырождающихся обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned}
& (D_a^x)(C_1(x)) + \omega_a^\alpha(x) (D_a^x)(C_2(x)) + (\omega_a^\alpha(x))^2 (D_a^x)(C_2(x)) = 0 \\
& \lambda (D_a^x)(C_1(x)) + (\lambda \omega_a^\alpha(x) - 1) (D_a^x)(C_2(x)) + \\
& + \left(\lambda (\omega_a^\alpha(x))^2 - 2\omega_a^\alpha(x) \right) (D_a^x)(C_3(x)) = 0, \\
& \lambda^2 (D_a^x)(C_1(x)) + (\lambda \omega_a^\alpha(x) - 2\lambda) (D_a^x)(C_2(x)) + \\
& + \left(\lambda^2 (\omega_a^\alpha(x))^2 - 4\lambda \omega_a^\alpha(x) + 2 \right) (D_a^x)(C_3(x)) = \exp[\lambda \omega_a^\alpha(x)] (D_a^x)^3(f(x)).
\end{aligned} \right. \tag{27}$$

Решая систему (27) получаем

$$\begin{aligned}
C_1(x) = & C_1 + \frac{1}{2} \left[(\omega_a^\alpha(x))^2 (D_a^x)^2(f(x)) + \left(\lambda (\omega_a^\alpha(x))^2 + 2\omega_a^\alpha(x) \right) (D_a^x)(f(x)) + \right. \\
& \left. + \left(\lambda^2 (\omega_a^\alpha(x))^2 + 4\lambda \omega_a^\alpha(x) + 2 \right) f(x) \right] \times \\
& \times \exp[\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \frac{1}{2} \int_a^x \left(\lambda^3 (\omega_a^\alpha(t))^2 + 6\lambda^2 \omega_a^\alpha(t) + 6\lambda \right) \exp[\lambda \omega_a^\alpha(t)] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha},
\end{aligned}$$

$$C_2(x) = C_2 - \left[\omega_a^\alpha(x) (D_a^\alpha)^2 (f(x)) + (\lambda (\omega_a^\alpha(x)) + 1) (D_a^\alpha) (f(x)) + (\lambda^2 \omega_a^\alpha(x) + 2\lambda) f(x) \right] \times \\ \times \exp[\lambda \omega_a^\alpha(x)] - \int_a^x (\lambda^3 \omega_a^\alpha(t) + 3\lambda^2) \exp[\lambda \omega_a^\alpha(t)] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha},$$

$$C_3(x) = C_3 + \frac{1}{2} \left[(D_a^\alpha)^2 (f(x)) + \lambda (D_a^\alpha) (f(x)) + \lambda^2 f(x) \right] \times \\ \times \exp[\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \frac{1}{2} \int_a^x \lambda^3 \exp[\lambda \omega_a^\alpha(t)] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha}.$$

Подставляя значения функций $C_1(x)$, $C_2(x)$ и $C_3(x)$ в (21) и сокращая одинаковые слагаемые, имеем

$$\varphi(x) = (C_1 + C_2 \omega_a^\alpha(x) + C_3 (\omega_a^\alpha(x))^2) \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + f(x) + \\ + \frac{1}{2} \int_a^x \left(\lambda^3 (\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x))^2 + 6\lambda^2 (\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x)) + 6\lambda \right) \exp[\lambda (\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x))] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha}. \quad (28)$$

Теорема 3. Пусть в интегральном уравнении (5) параметры A_j ($1 \leq j \leq 3$) такие, что корни характеристического уравнения (7) вещественные, равные и положительные. Функция $f(x) \in C(\bar{\Gamma})$, $f(a) = 0$ с асимптотическим поведением

$$f(x) = o \left[\exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] (x-a)^{\delta_3} \right], \quad \delta_3 \succ 3(\alpha-1), \quad \lambda = \max \text{ при } x \rightarrow a. \quad (29)$$

Тогда интегральное уравнение (5) всегда разрешимо и его общее решение дается при помощи формулы (28), где C_1, C_2, C_3 – произвольные постоянные.

Теорема 4. Пусть в интегральном уравнении (5) параметры A_j ($1 \leq j \leq 3$) такие, что корни характеристического уравнения (7) вещественные, равные и отрицательные. Функция $f(x) \in C(\bar{\Gamma})$, $f(a) = 0$ с асимптотическим поведением

$$f(x) = o \left[\exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] (x-a)^{\delta_4} \right], \quad \delta_4 \succ 3(\alpha-1), \quad \lambda = \min \text{ при } x \rightarrow a. \quad (30)$$

Тогда интегральное уравнение (1.5) в классе $C(\bar{\Gamma})$ имеет единственное решение, которое дается при помощи формулы

$$\varphi(x) = f(x) + \\ + \frac{1}{2} \int_a^x \left(\lambda^3 (\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x))^2 + 6\lambda^2 (\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x)) + 6\lambda \right) \exp[\lambda (\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x))] \frac{f(t) dt}{(t-a)^\alpha}. \quad (31)$$

Пусть корни уравнения (7) такие, что один из них вещественный и два остальных комплексно-сопряженные, то есть $\lambda_1 = \lambda, \lambda_2 = A + iB$ и $\lambda_3 = A - iB$, тогда общее решение однородного уравнения (6) даётся формулой

$$\varphi(x) = C_1 \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \exp[-A \omega_a^\alpha(x)] \left(C_2 \cos(B \omega_a^\alpha(x)) + C_3 \sin(B \omega_a^\alpha(x)) \right). \quad (32)$$

Тогда решение неоднородного дифференциального уравнения (6) будем искать в виде

$$\begin{aligned} \varphi(x) = & C_1(x) \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \exp[-A \omega_a^\alpha(x)] \times \\ & \times \left(C_2(x) \cos(B \omega_a^\alpha(x)) + C_3(x) \sin(B \omega_a^\alpha(x)) \right). \end{aligned} \quad (33)$$

Дифференцируя равенство (33), после умножая обе стороны полученного равенства на $(x-a)^\alpha$, и вводя обозначение $D_a^x = (x-a)^\alpha \frac{d}{dx}$, получим

$$\begin{aligned} (D_a^x)(\varphi(x)) = & \lambda C_1(x) \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \\ & + C_2(x) \left(A \cos(B \omega_a^\alpha(x)) + B \sin(B \omega_a^\alpha(x)) \right) \exp[-A \omega_a^\alpha(x)] + \\ & + C_3(x) \left(A \sin(B \omega_a^\alpha(x)) - B \cos(B \omega_a^\alpha(x)) \right) \times \\ & \times \exp[-A \omega_a^\alpha(x)] + \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] (D_a^x)(C_1(x)) + \\ & + \exp[-A \omega_a^\alpha(x)] \left(\cos(B \omega_a^\alpha(x)) (D_a^x)(C_2(x)) + \sin(B \omega_a^\alpha(x)) (D_a^x)(C_3(x)) \right). \end{aligned} \quad (34)$$

В силу произвольности функций $C_1(x), C_2(x), C_3(x)$, подберём их таким образом, чтобы выполнялось условие

$$\begin{aligned} & \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] (D_a^x)(C_1(x)) + \\ & + \exp[-A \omega_a^\alpha(x)] \left(\cos(B \omega_a^\alpha(x)) (D_a^x)(C_2(x)) + \sin(B \omega_a^\alpha(x)) (D_a^x)(C_3(x)) \right) = 0. \end{aligned}$$

Тогда (34) принимает следующий вид

$$\begin{aligned} (D_a^x)(\varphi(x)) = & \lambda C_1(x) \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \\ & + C_2(x) \left(A \cos(B \omega_a^\alpha(x)) + B \sin(B \omega_a^\alpha(x)) \right) \exp[-A \omega_a^\alpha(x)] + \\ & + C_3(x) \left(A \sin(B \omega_a^\alpha(x)) - B \cos(B \omega_a^\alpha(x)) \right) \exp[-A \omega_a^\alpha(x)]. \end{aligned} \quad (35)$$

Дифференцируя полученное равенство, после умножая обе стороны полученного равенства на $(x-a)^\alpha$, имеем

$$\begin{aligned}
& (D_a^x)^2(\varphi(x)) = \lambda^2 C_1(x) \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \\
& + C_2(x) \left((A^2 - B^2) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + 2AB \sin(B\omega_a^\alpha(x)) \right) \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] + \\
& + C_3(x) \left((A^2 - B^2) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - 2AB \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) \times \\
& \times \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] + \lambda \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] (D_a^x)(C_1(x)) + \\
& + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \left((A \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + B \sin(B\omega_a^\alpha(x))) (D_a^x)(C_2(x)) \right) + \\
& + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \left(A \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - B \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) (D_a^x)(C_3(x)). \quad (36)
\end{aligned}$$

Подберём $C_1(x), C_2(x), C_3(x)$, таким образом, чтобы выполнялось условие

$$\begin{aligned}
& \lambda \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] (D_a^x)(C_1(x)) + \\
& + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \left(A \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + B \sin(B\omega_a^\alpha(x)) \right) (D_a^x)(C_2(x)) + \\
& + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \left(A \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - B \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) (D_a^x)(C_3(x)) = 0.
\end{aligned}$$

После этого (36) принимает следующий вид

$$\begin{aligned}
& (D_a^x)^2(\varphi(x)) = \lambda^2 C_1(x) \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \\
& + C_2(x) \left((A^2 - B^2) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + 2AB \sin(B\omega_a^\alpha(x)) \right) \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] + \\
& + C_3(x) \left((A^2 - B^2) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - 2AB \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) \exp[-A\omega_a^\alpha(x)]. \quad (37)
\end{aligned}$$

Дифференцируя полученное равенство, имеем

$$\begin{aligned}
& (D_a^x)^3(\varphi(x)) = \\
& = \left[\lambda^3 C_1(x) + C_2(x) \left((A^3 - 3AB^2) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + (3A^2B - B^3) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) \right) \right] \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \\
& + \left[C_3(x) \left((A^3 - 3AB^2) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - (3A^2B - B^3) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) \right] \exp[-\lambda \omega_a^\alpha(x)] + \\
& + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \times \\
& \times \left[\lambda^2 (D_a^x)(C_1(x)) + \left((A^2 - B^2) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + 2AB \sin(B\omega_a^\alpha(x)) \right) (D_a^x)(C_2(x)) \right] + \\
& + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \left[\left((A^2 - B^2) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - 2AB \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) (D_a^x)(C_3(x)) \right]. \quad (38)
\end{aligned}$$

Подставляя вычисленные значения $(D_a^x)^3(\varphi(x))$, $(D_a^x)^2(\varphi(x))$ и $(D_a^x)(\varphi(x))$ соответственно из формулы (38), (37) и (35) в (6) получим

$$\begin{aligned} & \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \times \\ & \times \left[\lambda^2 (D_a^x)(C_1(x)) + \left((A^2 - B^2) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + 2AB \sin(B\omega_a^\alpha(x)) \right) (D_a^x)(C_2(x)) \right] + \\ & + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \left[\left((A^2 - B^2) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - 2AB \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) (D_a^x)(C_3(x)) \right] = \\ & = (D_a^x)^3(f(x)). \end{aligned}$$

Таким образом, для нахождения неизвестных функций $C_1(x)$, $C_2(x)$ и $C_3(x)$ получили систему вырождающихся обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} & \exp[-\lambda\omega_a^\alpha(x)](D_a^x)(C_1(x)) + \\ & + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \left(\cos(B\omega_a^\alpha(x))(D_a^x)(C_2(x)) + \sin(B\omega_a^\alpha(x))(D_a^x)(C_3(x)) \right) = 0, \\ & \lambda \exp[-\lambda\omega_a^\alpha(x)](D_a^x)(C_1(x)) + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \times \\ & \times \left(A \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + B \sin(B\omega_a^\alpha(x)) \right) (D_a^x)(C_2(x)) + \\ & + \left(A \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - B \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) (D_a^x)(C_3(x)) = 0, \\ & \lambda^2 \exp[-\lambda\omega_a^\alpha(x)](D_a^x)(C_1(x)) + \\ & + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] \left(\left((A^2 - B^2) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) + 2AB \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) \times \right. \\ & \left. \times (D_a^x)(C_2(x)) + \left((A^2 - B^2) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - 2AB \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) (D_a^x)(C_3(x)) \right) = \\ & = (D_a^x)^3(f(x)). \end{aligned} \right. \quad (39)$$

Решая систему (39), имеем

$$\begin{aligned} & C_1(x) = \\ & = C_1 + \frac{1}{A^2 - 2A\lambda + \lambda^2 + B^2} \left[(D_a^x)^2(f(x)) + \lambda (D_a^x)(f(x)) + \lambda^2 f(x) \right] \exp[\lambda\omega_a^\alpha(x)] + \\ & + \frac{\lambda^3}{A^2 - 2A\lambda + \lambda^2 + B^2} \int_a^x \exp[\lambda\omega_a^\alpha(t)] \frac{f(t)dt}{(t-a)^\alpha}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_2(x) = & \\
C_2 + \frac{1}{(A^2 - 2A\lambda + \lambda^2 + B^2)B} & \left[((A - \lambda) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - B \cos(B\omega_a^\alpha(x))) (D_\alpha^x)^2 (f(x)) + \right. \\
& + (A^2 - A\lambda + B^2) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) - B\lambda \cos(B\omega_a^\alpha(x)) (D_\alpha^x) (f(x)) + \\
& + (A^3 - A^2\lambda + B^2\lambda + AB^2) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) + (A^2B + B^3 - 2AB\lambda) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \left. \right] f(x) + \\
& + \int_a^x \left((A^4 - A^3\lambda + 3AB^2\lambda - B^4) \sin(B\omega_a^\alpha(t)) + \right. \\
& \left. + (2AB^3 + 2A^3B + B^3\lambda - 3A^2B\lambda) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) \right) \exp[\lambda\omega_a^\alpha(x)] \frac{f(t)dt}{(t-a)^\alpha},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_3(x) = C_3 - \frac{1}{(A^2 - 2A\lambda + \lambda^2 + B^2)B} & \times \\
& \times \left[((A - \lambda) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + B \sin(B\omega_a^\alpha(x))) (D_\alpha^x)^2 (f(x)) + \right. \\
& + (A^2 - A\lambda + B^2) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + B\lambda \sin(B\omega_a^\alpha(x)) (D_\alpha^x) (f(x)) + \\
& + (A^3 - A^2\lambda + B^2\lambda + AB^2) \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + (2AB\lambda - A^2B - B^3) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) \left. \right] f(x) + \\
& + \int_a^x \left((A^4 - A^3\lambda + 3AB^2\lambda - B^4) \cos(B\omega_a^\alpha(t)) - \right. \\
& \left. - (2AB^3 + 2A^3B + B^3\lambda - 3A^2B\lambda) \sin(B\omega_a^\alpha(x)) \right) \exp[\lambda\omega_a^\alpha(x)] \frac{f(t)dt}{(t-a)^\alpha}.
\end{aligned}$$

Подставляя значения функций $C_1(x)$, $C_2(x)$ и $C_3(x)$ в (33) и сокращая одинаковые слагаемые, имеем

$$\begin{aligned}
\varphi(x) = C_1 \exp[-\lambda\omega_a^\alpha(x)] + \exp[-A\omega_a^\alpha(x)] & \left(C_2 \cos(B\omega_a^\alpha(x)) + C_3 \sin(B\omega_a^\alpha(x)) \right) + f(x) + \\
& + \frac{\lambda^3}{A^2 - 2A\lambda + \lambda^2 + B^2} \int_a^x \exp[\lambda(\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x))] \frac{f(t)dt}{(t-a)^\alpha} + \\
& + \frac{1}{(A^2 - 2A\lambda + \lambda^2 + B^2)B} \left[\int_a^x (A^4 - A^3\lambda + 3AB^2\lambda - B^4) \sin B(\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x)) + \right. \\
& + (2AB^3 + 2A^3B + B^3\lambda - 3A^2B\lambda) \cos B(\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x)) \times \\
& \left. \times \exp\left[A(\omega_a^\alpha(t) - \omega_a^\alpha(x)) \right] \frac{f(t)dt}{(t-a)^\alpha} \right] \equiv \\
& \equiv K_2[C_1, C_2, C_3, f(x)].
\end{aligned} \tag{40}$$

Таким образом доказано:

Теорема 5. Пусть в уравнении (5) параметры A_j ($1 \leq j \leq 3$) такие, что один из корней характеристического уравнения (7) вещественный и положительный и два остальных комплексно-сопряженные с положительной вещественной частью. Функция $f(x) \in C(\bar{\Gamma})$, $f(a) = 0$ с асимптотическим поведением

$$f(x) = o\left[\exp\left[-\mu\omega_a^\alpha(x)\right](x-a)^{\delta_5}\right], \delta_5 > 2(\alpha-1), \mu = \max(\lambda, A) \text{ при } x \rightarrow a. \quad (41)$$

Тогда интегральное уравнение (5) всегда разрешимо и его общее решение дается при помощи формулы (40), где C_1, C_2, C_3 – произвольные постоянные.

Аналогично можно рассмотреть случай, когда

- 1) $\lambda < 0, A > 0$, 2) $\lambda < 0, A < 0$, 3) $\lambda > 0, A > 0$.

Теорема 6. Пусть в уравнении (5) параметры A_j ($1 \leq j \leq 3$) такие, что один из корней характеристического уравнения (7) вещественный и отрицательный и два остальных комплексно-сопряженные с положительной вещественной частью. Функция $f(x) \in C(\bar{\Gamma})$, $f(a) = 0$ с асимптотическим поведением

$$f(x) = o\left[\exp\left[-\lambda\omega_a^\alpha(x)\right](x-a)^{\delta_6}\right], \delta_6 > 2(\alpha-1), \text{ при } x \rightarrow a. \quad (42)$$

Тогда интегральное уравнение (5) всегда разрешимо и его общее решение дается при помощи формулы

$$\varphi(x) \equiv K_2[0, C_2, C_3, f(x)]. \quad (43)$$

Теорема 7. Пусть в уравнении (5) параметры A_j ($1 \leq j \leq 3$) такие, что один из корней характеристического уравнения (7) вещественный и положительный и два остальных комплексно-сопряженные с отрицательной вещественной частью. Функция $f(x) \in C(\bar{\Gamma})$, $f(a) = 0$ с асимптотическим поведением

$$f(x) = o\left[\exp\left[-A\omega_a^\alpha(x)\right](x-a)^{\delta_7}\right], \delta_7 > 2(\alpha-1), \text{ при } x \rightarrow a. \quad (44)$$

Тогда интегральное уравнение (5) всегда разрешимо и его общее решение дается при помощи формулы

$$\varphi(x) \equiv K_2[C_1, 0, 0, f(x)]. \quad (45)$$

Теорема 8. Пусть в уравнении (5) параметры A_j ($1 \leq j \leq 3$) такие, что один из корней характеристического уравнения (7) вещественный и отрицательный и два ос-

тальных комплексно-сопряженные с отрицательной вещественной частью. Функция $f(x) \in C(\overline{\Gamma})$, $f(a) = 0$ с асимптотическим поведением

$$f(x) = o\left[\exp\left[-\mu_1 \omega_a^\alpha(x)\right](x-a)^{\delta_8}\right], \quad \delta_8 > 2(\alpha-1), \quad \mu = \min(\lambda, A) \quad \text{при } x \rightarrow a. \quad (46)$$

Тогда интегральное уравнение (5) имеет единственное решение, которое дается при помощи формулы

$$\varphi(x) \equiv K_2[0, 0, 0, f(x)]. \quad (47)$$

Замечание 2. Общее решение также найдено и в случае, когда все корни характеристического уравнения (7) вещественные и два из них между собой равные, то есть когда $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ и λ_3 – произвольные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раджабов Н. Интегральные уравнения типа Вольтерра с фиксированными граничными и внутренним и сингулярными и сверхсингулярными ядрами и их приложения. – Душанбе, 2007, 222 с.
2. Rajabov N. Volterra Type Integral Equation with Boundary and Interior Fixed Singularity and Super-singularity Kernels and Their Application. LAP LAMBERT Academic Publishing. – Germany, 2011. 282 p.
3. Rajabov N. Volterra Type Integral Equations with Super-singularity Kernels. Functional Analysis in Interdisciplinary Applications, Astana, Kazakhstan, October 2017, Springer Proceedings in Mathematics and Statistics, volume 216, pp. 333-340
4. Раджабов Н., Раджабова Л. Введение в теорию многомерных интегральных уравнений типа Вольтерра с фиксированными сингулярными и сверхсингулярными ядрами и их приложения. LAP LAMBERT Academic Publishing. – Germany, 2012, 502 p.
5. Rajabov N. About New Class of Volterra Type Integral Equations with Boundary Singularity in Kernels. In books “Advances in Applied Mathematics and Approximation Theory”. – Springer, USA, pp. 41-60
6. Раджабов Н. Об одном классе модельного сверхсингулярного интегрального уравнения, обобщающего одномерное интегральное уравнение Вольтерра с левой граничной сверхсингулярной точкой в ядре. Proceedings VII International Scientific Conference, Aktobe, 8-9 October, 2015, pp. 202-205.
7. Раджабов Н., Кадилов Г.М., Сагторов А. К теории одного класса вырождающегося обыкновенного дифференциального уравнения высших порядков. – Душанбе: Вестник Таджикского национального университета, 2014, № 1/1(126), с. 3-5.
8. Раджабов Н., Кадилов Г. К теории одного класса обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка с левой граничной сверхсингулярной точкой. Труды международной научной конференции по “Дифференциальным и интегральным уравнениям с сингулярными коэффициентами”. – Душанбе, 2003, с. 128-130.

Н.РАҶАБОВ, Х.ФИРДАВСИ

ДОИР БА НАЗАРИЯИ ЯК СИНФИ МУОДИЛАИ ИНТЕГРАЛИИ СУПЕРСИНГУЛЯРИИ НАМУДИ ВОЛЬТЕРРА

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Донишгоҳи давлатии Кӯлоб ба номи Абӯабдуллоҳи Рӯдакӣ

Дар мақола барои муодилаи интегралӣ намуди (5), ки барои муодилаи интегралӣ намуди (1) моделӣ мебошад, вобаста аз решаҳои муодилаи хarakterистикии (7) тасвирҳои умумии интегралӣ ба воситаи доимҳои ихтиёрӣ ёфта шудааст. Аз тасвирҳои интегралӣ дида мешаванд, ки барои муодилаи (5) ҳолатҳои мавҷуданд, ки барои онҳо муодилаи якҷинса метавонад ҳалли ғайринулӣ дошта бошад, яъне назарияи чунин муодилаҳои интегралӣ аз назарияи муодилаҳои интегралӣ классикии Вольтерра фарқ мекунад. Шартҳои нисбатан ба параметрҳои муодилаи интегралӣ (5) ёфта шудаанд, ки дар вақти иҷро шудани онҳо муодилаи ғайриякҷинсаи (5) ҳалли ягона дорад, яъне дар ҳолати хусусӣ назарияи ингуна муодилаҳо бо назарияи муодилаҳои классикии Вольтерра ҳамчун шуда метавонанд.

Калимаҳои калидӣ: тасвири умумии ҳал, ядроҳои супер-сингулярӣ, ҳалҳои умумӣ, муодилаҳои моделӣ, махсусияти қайдкардашудаи сарҳадӣ, ҳалҳои ғайринулии муодилаи якҷинса, муодилаи интегралӣ Вольтерра.

N.RAJABOV, Kh.FIRDAVSI

TO THEORY OF ONE CLASS OF SUPERSINGULAR VOLTERRA-TYPE INTEGRAL EQUATION

Tajik National University

Kulob State University named after Abuabdulloh Rudaki

In this paper, for a class of a supersingular integral equation of the Volterra-type, a variety of a general solution is obtained, via arbitrary constants. For integral equation, which is model integral equation for integral equation (1), in depend of the roots of characteristic equation (7), integral repetition manifold solution is obtained, by arbitrary constants. From obtained integral representation is folios, that in other cassis, homogeneous equation (5) has non zero solution, that is in this case theory this integral equation does not match with theory classic Volterra-type integral equation. Found condition too parameters equation (5), at fulfillment its, non homogeneous integral equation is has unique solution, that is in this case theory integral equation (5) matches whis theory classical Volterra-type integral equation

Key words: representation manifold solution, supersingular kernels, general solution, model equation, boundary fixed singularity, Volterra-type singular integral equation.

УДК 517.968.2

К. АРАБЗОДА

О НЁТЕРОВОСТИ И ИНДЕКСЕ ОДНОГО МОДЕЛЬНОГО
СИНГУЛЯРНОГО ИНТЕГРАЛЬНОГО ОПЕРАТОРА

Таджикский национальный университет

В работе исследуется вопрос о нётеровости и индексе одного модельного сингулярного интегрального оператора и вычислен его индекс.

Ключевые слова: сингулярные интегральные операторы, нётеровость оператора, символ оператора, индекс оператора.

В единичном круге $|z| < 1$ рассмотрим следующее интегральное уравнение

$$a_0 f(z) + b_0 \overline{f(z)} - \frac{a_1}{\pi} \frac{z}{z} \iint_{|\zeta| < 1} \frac{f(\zeta) ds_\zeta}{(\zeta - z)^2} - \frac{b_1}{\pi} \frac{\bar{z}}{z} \iint_{|\zeta| < 1} \frac{\overline{f(\zeta)} ds_\zeta}{(\zeta - z)^2} = g(z), \quad |z| < 1, \quad (1)$$

где $z = x + iy = r \exp(i\varphi)$, $\zeta = \xi + i\eta = \rho \exp(i\alpha)$, a_0, b_0, a_1, b_1 – произвольные комплексные числа, ds_ζ – элемент площади, а интеграл понимается в смысле главного значения по Коши. Комплекснозначные непрерывные функции $g(z)$ и $f(z)$ соответственно задаются и ищутся в пространстве $L^p_{\beta-\frac{2}{p}}(|z| < 1)$, $0 < \beta < 2$, $1 < p < \infty$:

$$L^p_{\beta-\frac{2}{p}} = \left\{ f(z) : |z|^{\beta-\frac{2}{p}} f(z) = F(z) \in L^p, \|f\|_{L^p_{\beta-\frac{2}{p}}} = \|F\|_{L^p} \right\}.$$

Уравнение (1) в случае $b_0 \equiv a_1 \equiv 0$ изучено в работе [1] (см. также [2]). Переходя в (1) к комплексно-сопряжённым уравнениям и присоединяя к (1) полученное уравнение, имеем

Адрес для корреспонденции: Арабзода Кадриддин. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: kadridinarabov@gmail.com

$$\begin{cases} a_0 f(z) + b_0 \overline{f(z)} - \frac{a_1}{\pi} \frac{z}{z} \iint_{|\zeta|<1} \frac{f(z) ds_\zeta}{(\zeta - z)^2} - \frac{b_1}{\pi} \frac{\bar{z}}{z} \iint_{|\zeta|<1} \frac{\overline{f(z)} ds_\zeta}{(\zeta - \bar{z})^2} = g(z), \\ \overline{a_0 f(z) + b_0 \overline{f(z)}} - \frac{\bar{a}_1}{\pi} \frac{\bar{z}}{z} \iint_{|\zeta|<1} \frac{\overline{f(z)} ds_\zeta}{(\zeta - \bar{z})^2} - \frac{\bar{b}_1}{\pi} \frac{z}{z} \iint_{|\zeta|<1} \frac{f(z) ds_\zeta}{(\zeta - z)^2} = \overline{g(z)}. \end{cases} \quad (2)$$

Случай 1. Умножая первое уравнение системы (2) на \bar{a}_0 , а второе на b_0 , после их сложения получим следующее уравнение

$$\Delta_1 f(z) - \lambda \frac{z}{z} \iint_{|\zeta|<1} \frac{f(z)}{(\zeta - z)^2} - \mu \frac{\bar{z}}{z} \iint_{|\zeta|<1} \frac{\overline{f(z)} ds_\zeta}{(\zeta - \bar{z})^2} = q_1(z), \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= |a_0|^2 - |b_0|^2, & \lambda &= \bar{a}_0 a_1 - b_0 \bar{b}_1, \\ \mu &= \bar{a}_0 b_1 - b_0 \bar{a}_1, & q_1(z) &= \bar{a}_0 g(z) + b_0 \overline{g(z)}. \end{aligned}$$

Решение уравнения (3) ищется в виде следующего ряда Фурье

$$f(z) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} f_k(r) e^{ik\varphi}, \quad f_k(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^r f(z) e^{-ir\varphi} d\varphi. \quad (4)$$

Умножая уравнение (3) на $\frac{1}{2\pi} e^{-ik\varphi}$, затем интегрируя по φ от 0 до 2π для нахождения коэффициентов Фурье искомой функции по аргументу φ , получим следующую систему одномерных интегральных уравнений с ядрами, однородными порядка (-1).

$$\begin{cases} (\Delta_1 + \lambda) f_k(r) + \mu \overline{f_{-k}(r)} - 2\lambda \int_r^1 \frac{k-1}{r} \left(\frac{r}{\rho}\right)^{k-1} f_k(\rho) d\rho - \\ - 2\mu \int_0^r \frac{k+1}{r} \left(\frac{\rho}{r}\right)^{k+1} \overline{f_{-k}(\rho)} d\rho = q_k(r), \\ \overline{\mu f_k(r) + (\Delta_1 + \bar{\lambda}) \overline{f_{-k}(r)}} - 2\bar{\mu} \int_r^1 \frac{k-1}{r} \left(\frac{r}{\rho}\right)^{k-1} f_k(\rho) d\rho - \\ - 2\bar{\lambda} \int_0^r \frac{k+1}{r} \left(\frac{\rho}{r}\right)^{k+1} \overline{f_{-k}(\rho)} d\rho = \overline{q_{-k}(r)}, \quad k \geq 0. \end{cases} \quad (5)$$

Введя новые неизвестные функции

$$\begin{cases} (\Delta_1 + \lambda) f_k(r) + \mu \overline{f_{-k}(r)} = u_k(r), \\ \overline{\mu f_k(r) + (\Delta_1 + \bar{\lambda}) \overline{f_{-k}(r)}} = \mathfrak{g}_k(r), \end{cases}$$

$$D_1 = |\Delta_1 + \lambda|^2 - |\mu|^2,$$

$$f_k(r) = \frac{(\Delta_1 + \lambda)u_k(r) - \mu g_k(r)}{D_1},$$

$$\overline{f_{-k}(r)} = \frac{(\Delta_1 + \lambda)g_k(r) - \bar{\mu}u_k(r)}{D_1}, \quad \text{при } D_1 \neq 0,$$

получим нормальную систему одномерных интегральных уравнений с ядрами, однородными порядка (-1).

$$\begin{cases} u_k(r) - \frac{2}{D_1} \left[\int_0^1 \frac{1}{r} \theta_{11}\left(\frac{\rho}{r}\right) u_k(\rho) d\rho + \int_0^1 \frac{1}{r} \theta_{12}\left(\frac{\rho}{r}\right) g_k(\rho) d\rho \right] = q_k(r), \\ g_k(r) - \frac{2}{D_1} \left[\int_0^1 \frac{1}{r} \theta_{21}\left(\frac{\rho}{r}\right) u_k(\rho) d\rho + \int_0^1 \frac{1}{r} \theta_{22}\left(\frac{\rho}{r}\right) g_k(\rho) d\rho \right] = \overline{q_{-k}(r)}, \end{cases} \quad (6)$$

где

$$\theta_{11}\left(\frac{\rho}{r}\right) = \begin{cases} -|\mu|^2 (k+1) \left(\frac{\rho}{r}\right)^{k+1}, & \text{если } 0 < \rho < r, \\ \lambda(\Delta_1 + \bar{\lambda})(k-1) \left(\frac{r}{\rho}\right)^{k-1}, & \text{если } r < \rho < 1, \end{cases}$$

$$\theta_{12}\left(\frac{\rho}{r}\right) = \begin{cases} |\mu|(\Delta_1 + \lambda)(k+1) \left(\frac{\rho}{r}\right)^{k+1}, & \text{если } 0 < \rho < r, \\ -\lambda\mu(k-1) \left(\frac{r}{\rho}\right)^{k-1}, & \text{если } r < \rho < 1, \end{cases}$$

$$\theta_{21}\left(\frac{\rho}{r}\right) = \begin{cases} \bar{\lambda}\bar{\mu}(k+1) \left(\frac{\rho}{r}\right)^{k+1}, & \text{если } 0 < \rho < r, \\ -\bar{\mu}(\Delta_1 + \bar{\lambda})(k-1) \left(\frac{r}{\rho}\right)^{k-1}, & \text{если } r < \rho < 1, \end{cases}$$

$$\theta_{22}\left(\frac{\rho}{r}\right) = \begin{cases} \bar{\lambda}(\Delta_1 + \lambda)(k+1) \left(\frac{\rho}{r}\right)^{k+1}, & \text{если } 0 < \rho < r, \\ -|\mu|^2 (k-1) \left(\frac{r}{\rho}\right)^{k-1}, & \text{если } r < \rho < 1, \end{cases}$$

$k = 0, \pm 1, \dots$

В соответствии с исходным пространством $L^p_{\beta-\frac{2}{p}}(|z|<1)$, системы (6) должны рассматриваться в пространстве $L^p_{\beta-\frac{1}{p}}[0,1]$. Ядро этих систем уравнений, несмотря на

несуммируемость ядра уравнения (1) (интегралы в (1) являются сингулярными интегралами), удовлетворяют надлежащим условиям суммируемости и поэтому к каждому из них применимы результаты работ Л.Г.Михайлова [3] и Б.М.Бильмана [4].

В связи с тем, что ядра интегралов в (1) несуммируемы, нетрудно показать, что нормы интегральных операторов в системах (6) не стремятся к нулю при $|k| \rightarrow \infty$. Это обстоятельство при обосновании обратного перехода от системы уравнений (6) к исходному уравнению (1) не позволяет оценить решение системы (6) через свободные члены, что препятствует использованию общих рассуждений из работ [5], [6], обосновывающих переход от одномерных уравнений к исходному. Но зато частный вид системы (6) позволяет в случае их разрешимости выписать явные формулы для решений и показать непосредственно, что они образуют систему коэффициентов Фурье по полярному углу некоторой функции из рассматриваемого пространства, которая удовлетворяет уравнению (1). Одним словом, найдётся такое большое число N , что при $|k| > N$ норма матричных операторов из (6) при $|k| \rightarrow \infty$ стремится к нулю. Поэтому на разрешимость исходного оператора (1) системы уравнений (6) с номерами $|k| > N$ не влияют. Таким образом, нетрудно проверить, что ядра уравнений (6) удовлетворяют условию суммируемости с показателем β .

$$H_k(\beta, ix) = \begin{vmatrix} 1 - \int_0^{\infty} \theta_{11}(\tau) \tau^{-\beta+ix} d\tau & \int_0^{\infty} \theta_{12}(\tau) \tau^{-\beta+ix} d\tau \\ \int_0^{\infty} \theta_{21}(\tau) \tau^{-\beta+ix} d\tau & 1 - \int_0^{\infty} \theta_{22}(\tau) \tau^{-\beta+ix} d\tau \end{vmatrix} \neq 0 \quad (7)$$

$$-\infty < x < +\infty, \quad 0 < \beta < 2,$$

где

$$\theta_{11}(\tau) = \begin{cases} -|\mu|^2 (k+1) \tau^{k+1}, & \text{если } 0 < \tau < 1, \\ \lambda(\Delta_1 + \bar{\lambda})(k-1) \tau^{-k+1}, & \text{если } 1 < \tau < \frac{1}{\tau}, \end{cases}$$

$$\theta_{12}(\tau) = \begin{cases} \mu(\Delta_1 + \lambda)(k+1) \tau^{k+1}, & \text{если } 0 < \tau < 1, \\ -\lambda\mu(k-1) \tau^{-k+1}, & \text{если } 1 < \tau < \frac{1}{\tau}, \end{cases}$$

$$\theta_{21}(\tau) = \begin{cases} \bar{\lambda}\bar{\mu}(k+1)\tau^{k+1}, & \text{если } 0 < \tau < 1, \\ -\bar{\mu}(\Delta_1 + \bar{\lambda})(k-1)\tau^{-k+1}, & \text{если } 1 < \tau < \frac{1}{\tau}, \end{cases}$$

$$\theta_{22}(\tau) = \begin{cases} \bar{\lambda}(\Delta_1 + \bar{\lambda})(k+1)\tau^{k+1}, & \text{если } 0 < \tau < 1, \\ -|\mu|^2(k-1)\tau^{-k+1}, & \text{если } 1 < \tau < \frac{1}{\tau}. \end{cases}$$

Согласно результатам [3] и [4], условием нормальности системы (6) при $1 \leq k \leq N$ будет

$$\det H_k(\beta, ix) \neq 0, \quad -\infty < x < \infty.$$

Итак, доказана следующая:

Теорема 1. Для нётеровости уравнения (1) в пространстве $L^p_{\beta-\frac{2}{p}}(|z| < 1)$ ($0 < \beta < 2, 1 < p < \infty$) в случае $|\Delta_1| > |\lambda| + |\mu|$ необходимо и достаточно, чтобы

$$\det H_k(\beta, ix) \neq 0, \quad 0 \leq k < N.$$

При этом индекс оператора равен

$$\varkappa = \sum_{k=0}^N \varkappa_k, \quad \varkappa_k = \text{Ind} H_{k(0 \leq k < N)}.$$

Случай 2. Умножая первое уравнение системы (2) на \bar{b}_1 , а второе уравнение на a_1 , затем после их сложения получаем следующее уравнение

$$\bar{\mu}f(z) - \bar{\lambda}\overline{f(z)} - \Delta_2 \frac{\bar{z}}{z} \iint_{|\zeta| < 1} \frac{\overline{f(\zeta)} ds_{\zeta}}{(\zeta - z)^2} = q_2(z), \quad (8)$$

где $\Delta_2 = |b_1|^2 - |a_1|^2$, $q_2(z) = \bar{b}_1 g(z) + a_1 \overline{g(z)}$.

Умножая уравнение (8) на $\frac{1}{2\pi} e^{-ik\varphi}$ и интегрируя по φ от 0 до 2π , для нахождения коэффициентов Фурье искомой функции по аргументу φ получим следующую систему одномерных интегральных уравнений с ядрами, однородными порядка (-1).

$$\begin{cases} \overline{\mu f_k(r)} + (\Delta_2 - \lambda) \overline{f_{-k}(r)} - 2\Delta_2 \int_0^r \frac{k+1}{r} \left(\frac{\rho}{r}\right)^{k+1} \overline{f_{-k}(\rho)} d\rho = q_{2,k}(r), \\ (\Delta_2 - \bar{\lambda}) f_k(r) + \mu \overline{f_{-k}(r)} - 2\Delta_2 \int_r^1 \frac{k-1}{r} \left(\frac{r}{\rho}\right)^{k-1} f_k(\rho) d\rho = \overline{q_{2,-k}(r)}. \end{cases} \quad (9)$$

Подставляя в (9)

$$\begin{cases} \overline{\mu f_k(r)} + (\Delta_2 - \lambda) \overline{f_{-k}(r)} = u_k(r), \\ (\Delta_2 - \lambda) f_k(r) + \mu \overline{f_{-k}(r)} = \mathcal{G}_k(r), \end{cases}$$

$$D_2 = |\mu|^2 - |\Delta_2 - \lambda|^2,$$

$$f_k(r) = \frac{\mu u_k(r) - (\Delta_2 - \lambda) \mathcal{G}_k(r)}{D_2},$$

$$\overline{f_{-k}(r)} = \frac{\overline{\mu} \mathcal{G}_k(r) - (\Delta_2 - \bar{\lambda}) u_k(r)}{D_2}, \quad \text{при } D_2 \neq 0,$$

получим следующую систему

$$\begin{cases} u_k(r) + \frac{2\Delta_2}{D_2} [(\Delta_2 - \bar{\lambda}) \int_0^r \frac{k+1}{r} \left(\frac{\rho}{r}\right)^{k+1} u_k(\rho) d\rho - \\ - \overline{\mu} \int_0^r \frac{k+1}{r} \left(\frac{\rho}{r}\right)^{k+1} \mathcal{G}_k(\rho) d\rho] = q_{2,k}(r), \\ \mathcal{G}_k(r) + \frac{2\Delta_2}{D_2} [(\Delta_2 - \lambda) \int_r^1 \frac{k-1}{r} \left(\frac{r}{\rho}\right)^{k-1} \mathcal{G}_k(\rho) d\rho - \\ - \mu \int_r^1 \frac{k-1}{r} \left(\frac{r}{\rho}\right)^{k-1} u_k(\rho) d\rho] = \overline{q_{2,-k}(r)}. \end{cases} \quad (10)$$

Нетрудно проверить, что ядра уравнений (10) удовлетворяют условию суммируемости с показателем β .

$$H_k(\beta, ix) = \begin{vmatrix} 1 + \frac{2\Delta_2}{D_2} (\Delta_2 - \bar{\lambda}) \int_0^1 (k+1) \rho^{k+1-\beta+ix} d\rho \\ - \frac{2\Delta_2}{D_2} \overline{\mu} \int_0^1 (k+1) \rho^{k+1-\beta+ix} d\rho \\ - \frac{2\Delta_2}{D_2} \mu \int_1^\infty (k-1) \rho^{-k+1-\beta+ix} d\rho & 1 + \\ + \frac{2\Delta_2}{D_2} (\Delta_2 - \lambda) \int_1^\infty (k-1) \rho^{-k+1-\beta+ix} d\rho \end{vmatrix} \neq 0 \quad (11)$$

$$-\infty < x < +\infty, \quad 0 < \beta < 2.$$

Поэтому справедлива следующая:

Теорема 2. Для нётеровости уравнения (1) в пространстве $L^p_{\beta-\frac{2}{p}}(|z|<1)$ ($0 < \beta < 2, 1 < p < \infty$) в случае $|\Delta_2| > |\lambda| + |\mu|$ необходимо и достаточно, чтобы

$$\det H_k(\beta, ix) \neq 0, \quad 0 \leq k < N.$$

При этом индекс оператора равен

$$\varkappa = \sum_{k=0}^N \varkappa_k, \quad \varkappa_k = \text{Ind}_{-\infty < x < \infty} H_k$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Бильман Б.М., Джангибеков Г. О разрешимости одного двумерного интегрального уравнения с комплексно сопряженной неизвестной функцией. – ДАН РТ, 1977, т. 20, с. 3-7.
2. Джангибеков Г., Арабзода К. О явном решении одного двумерного интегрального уравнения. – ДАН РТ, 2018, т. 61, 6. с. 531-540.
3. Михайлов Л.Г. Интегральные уравнения с ядром, однородным степени -1. – Душанбе: Дониш, 1966, 49 с.
4. Бильман Б.М. В сб: Дифференциальные и интегральные уравнения с сингулярными коэффициентами. – Душанбе, 1969, с. 19-40.
5. Михайлов Л.Г. О некоторых двумерных интегральных уравнениях с однородными ядрами. – ДАН СССР, 1970, т. 190, 2. с. 272-275.
6. Михайлов Л.Г. Об одном интегральном уравнении теории обобщенных аналитических функций в сингулярном случае. - ДАН СССР, 1970, т. 190, 3. с. 531-534.

Қ.АРАБЗОДА

ОИД БА НЁТЕРОВӢ БУДАН ВА ИНДЕКСИ ЯК ОПЕРАТОРИ ИНТЕГРАЛИИ СИНГУЛЯРИИ МОДЕЛӢ

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Дар мақола масъалаи нётеровӣ будан ва индекси як оператори интегралӣ сингулярии моделӣ мавриди тадқиқ қарор дода шудааст.

Калимаҳои калидӣ: оператор интегралӣ сингулярӣ, нётеровӣ будани оператор, симболи оператор, индекси оператор.

K.ARABZODA

**ON THE NOETHERIAN AND INDEX OF ONE MODEL OF SINGULAR
INTEGRAL OPERATOR**

Tajik National University

In this article the issue of Noetherian and the index of one model of singular integral operator and calculated its index are investigated.

Key words: singular integral operators, noetherian operators, simbol operator, index of operator.

УДК 523.6

Г.И.КОХИРОВА, А.М.БУРИЕВ, С.Н.САФАРОВ

**КООРДИНАТЫ И ОРБИТА ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНОГО АСТЕРОИДА
2003 SD220 ПО НАБЛЮДЕНИЯМ В ГИССАРСКОЙ АСТРОНОМИЧЕСКОЙ
ОБСЕРВАТОРИИ**

Институт астрофизики Национальной академии наук Таджикистана

Поступила в редакцию 21.12.2020 г.

В работе представлены результаты астрометрической обработки оптических наблюдений потенциально опасного астероида (163899) 2003 SD220, проведенных в Гиссарской астрономической обсерватории (ГисАО) в декабре 2018 г. Определены координаты объекта и показано, что точность астрометрических измерений не превышает 0.01 угловых секунд по прямому восхождению и склонению, соответственно. Получена траектория и вычислена орбита астероида. Новые результаты хорошо согласуются с имеющимися динамическими данными. Показано, что сближение астероида с Землей в декабре 2018 г. не привело к изменению его орбиты.

Ключевые слова: астероид, наблюдения, астрометрия, координаты, точность, траектория, орбита.

Астероид, сближающийся с Землей, (163899) 2003 SD220, далее 2003 SD220, был открыт 29 сентября 2003 г. в рамках проекта LONEOS [1]. Один оборот вокруг Солнца он совершает за 0.75 года. Астероид перемещается в межпланетном пространстве с чрезвычайно высокой скоростью, необычной для астероидов, составляющей более 32.4 км/с, по предварительным оценкам диаметр составляет порядка 1 км и период вращения – 285 часов (11.8 суток) [2]. Абсолютный блеск астероида 2003 SD220 равен $H=17.9$ звездных величин. Элементы орбиты астероида приведены в табл. 1 [3], где a – большая полуось, q , Q – перигелийное и афелийное расстояния, e – эксцентриситет, i – наклонение, ω – аргумент перигелия, Ω – долгота восходящего узла, Tj – критерий Тиссерана, P – период обращения.

Адрес для корреспонденции: Кохирова Гулчехра Исроиловна, Буриев Анварджон Махмадалиевич. 734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Бухоро, 22, Институт астрофизики НАНТ. E-mail: kokhirova2004@mail.ru, anvar10@mail.ru.

Таблица 1

Основные параметры орбиты астероида 2003 SD220

a , а.е.	e	q , а.е.	Q , а.е.	i , град.	ω , град.	Ω , град.	T_j	P , годы
0.827	0.211	0.652	1.000	8.515	326.934	273.916	7.07	0.75

В результате моделирования движения астероида оказалось, что астероид может сближаться с Землей до расстояний менее 3.1 млн. км. Из-за таких сближений с Землей и размера объект был классифицирован как потенциально опасный астероид (ПОА) для Земли [3].

В декабре 2018 г. произошел очередной подход астероида к Земле. Утром 22 декабря астероид пролетел мимо Земли на расстоянии менее 2.9 млн. км. Эта дистанция является наименьшей, по крайней мере, за последние 200 лет [4]. Следующее сближение астероида с Землей произойдет в декабре 2174 г. на расстоянии 0.016 а.е. [5]. Разумеется, необходимо было установить к каким последствиям могло привести это сближение. Более того, наблюдения и изучение потенциально опасных околоземных объектов являются ключевой задачей в проблеме астероидно-кометной опасности. В этой связи объект 2003 SD220 представляет несомненный научный интерес, поскольку было необходимо дальнейшее изучение его динамических и физических характеристик и их сравнение с данными, полученными до сближения астероида с Землей в декабре 2018 г. Такие сведения необходимы в разработке стратегии предотвращения возможных столкновений с опасными объектами и смягчения возможных последствий.

В данной работе представлены результаты наблюдений и их астрометрической обработки с целью определения динамических свойств астероида в период его сближения с Землей и их анализа с данными, полученными до сближения.

Наблюдения, обработка, результаты

Момент наибольшего сближения астероида 2003 SD220 с Землей (0.01 а.е.) произошел в декабре 2018 г. В этот же период астероид прошел перигелий своей орбиты. Эти события способствовали благоприятным условиям для наблюдений. Была проведена кампания квазисинхронных наблюдений астероида, координатором которой явилась Главная Пулковская астрономическая обсерватория РАН. В Таджикистане в наблюдениях приняли участие Международная астрономическая обсерватория Санглох (МАОС) и Гиссарская астрономическая обсерватория (ГисАО) Института астрофизики НАНТ. Здесь будут рассмотрены результаты наблюдений в ГисАО, где мониторинг объекта проведен на телескопе АЗТ – 8 13-15 декабря 2018 г. Телескоп имеет светосилу $D/F=700$ мм/2820 мм и снабжен ПЗС камерой со следующими характеристиками: CCD FLI Pro Line 16803, FOV 44'x44', масштаб 1.75 arcsec/pixel. Использовались стандартные широкополосные фильтры BVRI системы Джонсона-Козинса, позволяющие выделить для наблюдений соответствующий диапазон спектра. Для уменьшения уровня шумов ПЗС камеры аппаратура была охлаждена до температуры -20°C . Для учета темного сигнала использованы кадры

«Dark», для выравнивания полей изображений использованы кадры «Flat», для учета ошибок матрицы ПЗС-камеры снимались кадры «Bias», которые также использовались в обработке кадров. За весь период наблюдений получено 1140 кадров с экспозицией от 5 до 60 секунд. Изображение 2003 SD220 во время наблюдений приведено на рис. 1. Сводка наблюдений приведена в табл.2, где даны дата и время наблюдений астероида в долях суток мирового времени, гео- и гелиоцентрические расстояния r , Δ , фазовый угол ph астероида в этот период, а также количество полученных изображений N в каком-либо фильтре, время экспозиции t .

Таблица 2

Журнал наблюдений астероида 2003 SD220 в 2018 г. в ГисАО

Дата UT	r , а.е.	Δ , а.е.	ph , град.	N x Фильтр	t , с
13.12.	0.984	0.037	91.6	150xB, 150xV, 150xR, 150xI	5-60
14.12.	0.981	0.032	95.2	150xB, 150xV, 150xR, 150xI	5-60
15.12.	0.979	0.029	98.9	150xB, 150xV, 150xR, 150xI	5-60

Астрометрическая обработка наблюдений выполнена с помощью программного пакета АПЕКС-II [6]. Программа выполняет калибровку кадров, идентификацию изображений звёзд и объектов, и отождествление звёзд с заданными каталогами.



Рис. 1. Изображение астероида 2003 SD220, 14 декабря 2018 г., АЗТ-8 ГисАО, экспозиция 20 сек.

В процессе астрометрической редукиции учет искажений изображений, которые производит оптическая система, выполняется методами шести или восьми постоянных (в зависимости от числа отождествлённых звёзд). В качестве опорного использован каталог UCAC5 [7], в котором астрометрическая точность координат звезд не превышает $0.03''$. Для демонстрации точности измерений в табл. 3 представлены средние значения отклонений измеренных экваториальных координат (O) от вычисленных данных (C), обозначенные как $(O-C)_\alpha$ и $(O-C)_\delta$ для координат α и δ соответственно, а также их средние квадратичные ошибки σ_α и σ_δ по наблюдениям трех ночей. Как видно, средняя по всем кадрам

ошибка астрометрической редукции за весь период наблюдений не превышает 0.01" для прямого восхождения α и склонения δ соответственно, что свидетельствует о достаточно высокой точности измерений.

Таблица 3

Средние разности (O-C) и их стандартные отклонения по измерениям изображений астероида 2003 SD220

Дата	(O-C) $_{\alpha}$	σ_{α}	(O-C) $_{\delta}$	σ_{δ}
13.12.2018	0.161"	0.013"	-0.116"	0.009"
14.12.2018	0.148	0.015	-0.124	0.005
15.12.2018	0.136	0.014	-0.148	0.008

Координаты астероида, найденные из астрометрической обработки наших наблюдений, приведены в табл. 4. Видимая траектория 2003 SD220 по наблюдениям в ГисАО и по другим наблюдениям [8] в графическом виде приведена на рис. 2, где по оси абсцисс даны α – прямое восхождение и по оси ординат δ – склонение астероида. Как видно, наши координаты соответствуют видимой траектории астероида, построенной по другим наблюдениям.

Таблица 4

Экваториальные координаты и видимые звездные величины (в разных фильтрах) астероида 2003 SD220 по наблюдениям в ГисАО

№	Дата	Момент наблюдений (UT)	α	δ	m
1	13.12.2018	22 ^h 33 ^m 03 ^s .16	13 ^h 58 ^m 37 ^s .00	+49 ^o 36'50".3	12.7
2	13.12.2018	22 33 36.86	13 58 37.37	+49 36 48.2	12.7
3	13.12.2018	22 34 21.79	13 58 37.90	+49 36 45.6	12.3
4	13.12.2018	22 34 33.02	13 58 38.06	+49 36 44.9	12.3
5	13.12.2018	22 34 45.12	13 58 38.19	+49 36 44.5	12.3
6	13.12.2018	22 35 18.81	13 58 38.57	+49 36 42.5	12.3
7	13.12.2018	22 35 51.64	13 58 38.95	+49 36 40.6	11.9
8	13.12.2018	22 36 02.88	13 58 39.09	+49 36 39.9	11.9
9	13.12.2018	22 36 14.11	13 58 39.22	+49 36 39.1	11.9
10	13.12.2018	22 36 26.20	13 58 39.35	+49 36 38.6	12
11	14.12.2018	23 01 17.47	14 17 00.30	+47 42 38.9	12.7
12	14.12.2018	23 01 33.88	14 17 00.50	+47 42 37.7	12.7
13	14.12.2018	23 01 50.30	14 17 00.70	+47 42 36.5	12.7
14	14.12.2018	23 02 06.72	14 17 00.91	+47 42 35.0	12.8
15	14.12.2018	23 02 23.13	14 17 01.11	+47 42 34.0	12.8
16	14.12.2018	23 02 39.55	14 17 01.33	+47 42 32.6	12.8
17	14.12.2018	23 02 55.96	14 17 01.55	+47 42 31.5	12.8
18	14.12.2018	23 03 12.38	14 17 01.75	+47 42 30.1	12.8
19	14.12.2018	23 03 38.30	14 17 02.08	+47 42 28.1	12.3
20	14.12.2018	23 03 54.72	14 17 02.28	+47 42 26.9	12.3
21	14.12.2018	23 04 11.13	14 17 02.51	+47 42 25.4	12.4
22	14.12.2018	23 04 27.55	14 17 02.72	+47 42 24.3	12.4
23	15.12.2018	00 00 00.00	14 17 44.88	+47 38 01.7	13.3
24	15.12.2018	00 00 22.46	14 17 45.18	+47 37 59.8	12.2
25	15.12.2018	00 00 38.88	14 17 45.39	+47 37 58.6	12.8
26	15.12.2018	00 00 55.29	14 17 45.61	+47 37 57.1	12.8
27	15.12.2018	00 01 11.71	14 17 45.82	+47 37 55.9	12.7

№	Дата	Момент наблюдений (UT)	α	δ	m
28	15.12.2018	00 01 28.12	14 17 45.99	+47 37 54.6	12.8
29	15.12.2018	00 01 44.54	14 17 46.22	+47 37 53.1	12.3
30	15.12.2018	00 02 09.60	14 17 46.42	+47 37 52.0	12.3
31	15.12.2018	00 02 50.20	14 17 47.03	+47 37 48.1	12.9
32	15.12.2018	00 03 17.85	14 17 47.37	+47 37 45.7	12.8
33	15.12.2018	00 03 34.27	14 17 47.58	+47 37 44.5	12.6
34	15.12.2018	00 03 50.68	14 17 47.77	+47 37 43.2	12.1
35	15.12.2018	00 04 07.10	14 17 47.96	+47 37 41.8	12.5
36	15.12.2018	00 04 23.52	14 17 48.20	+47 37 40.5	12.5
37	15.12.2018	00 04 39.93	14 17 48.40	+47 37 39.1	12.5
38	15.12.2018	00 04 56.35	14 17 48.58	+47 37 37.9	12.6

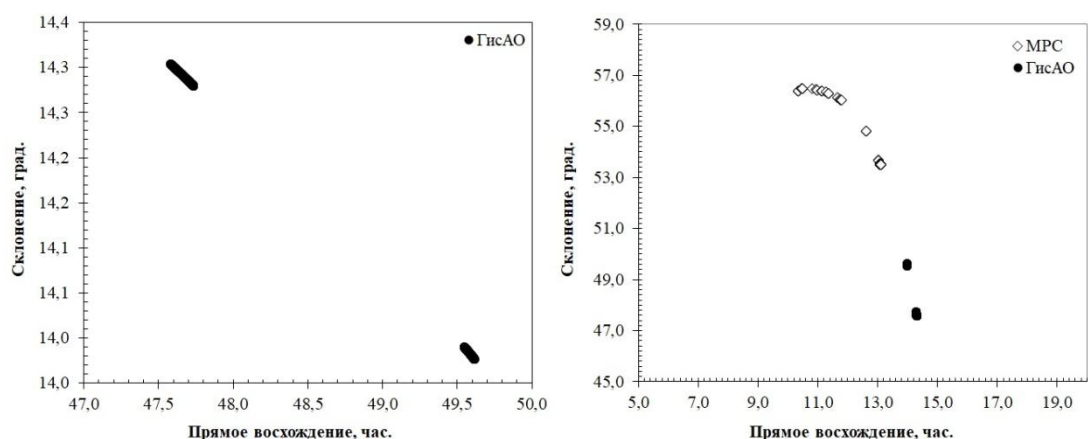


Рис. 2. Видимая траектория астероида 2003 SD220

по наблюдениям в ГисАО (слева) и по наблюдениям ГисАО и базы данных MPC (справа) в 2018 г.

Орбита объекта вычисляется с использованием измеренных в нескольких положениях его координат. Определение орбиты 2003 SD220 выполнялось с использованием ПП ЭПОС [9]. Для среднего момента наблюдений ГисАО с использованием 500 измерений координат удалось получить первоначальную орбиту астероида, приведенную в табл. 5. Здесь даны элементы орбиты в равноденствии 2000.0: e – эксцентриситет, a – большая полуось, q – перигелийное расстояние, i – наклонение, ω – аргумент перигелия, Ω – долгота восходящего узла, n – среднее суточное движение, σ – средняя квадратичная ошибка. Для сравнения в табл. 5 приведена орбита, вычисленная на основе 1057 измерений координат астероида из наблюдений в различных обсерваториях согласно базе данных MPC, и в последнем столбце приведены величины разности между вычисленной нами орбитой и орбитой MPC [10], обозначенные как χ . Как видно, с учетом разности моментов времени и эпох, на которые вычислены орбиты, по наблюдениям в ГисАО получена орбита, близкая к данным MPC. Орбита, вычисленная по нашим наблюдениям, имеет минимальные отклонения от орбиты, полученной по наблюдениям до сближения астероида с Землей. Можно предположить, что близкий подход к Земле и, как следствие, возрастание ее гравитационного воздействия не повлияли на стабильность орбиты астероида.

Таблица 5

Сравнение первоначальной орбиты астероида 2003 SD220 по наблюдениям обсерватории ГисАО и орбиты MPC (J2000.0)

Элементы орбиты	ГисАО [данная работа]	MPO 493931	χ
<i>Кол-во положений, использованное для вычисления орбиты</i>	500	1057	-
<i>T</i>	JD 2458578.9	JD 2458579.1	-
<i>Эпоха</i>	2458467.5	2458600.5	-
<i>e</i>	0.210673±0.000010	0.210689 ±1.3e-08	0.000011
<i>a, а.е.</i>	0.826644±0.000005	0.826695 ±2.4e-09	0.000051
<i>q а.е.</i>	0.652518±0.000021	0.652519 ±1.2e-08	0.000001
<i>i, град.</i>	8.514805±0.000081	8.514890 ±2.4e-06	0.000085
<i>ω, град.</i>	326.930303±0.000027	326.930380±4.8e-06	0.000077
<i>Ω, град.</i>	273.916890±0.000011	273.916840±2.7e-06	-0.000050
<i>n, град./сут.</i>	1.3112555±0.000020	1.3112503 ± 5.6e-09	-0.0000052
<i>σ"</i>	0".270	0".380	-

Заклучение

По оптическим наблюдениям астероида 2003 SD220 13-15 декабря 2018 г. в ГисАО определены экваториальные координаты и видимая траектория. Приемлемая точность измерений координат позволила вычислить орбиту потенциально опасного астероида 2003 SD220.

Результаты наблюдений в ГисАО находятся в хорошем соответствии с динамическими данными других наблюдений из базы Международного центра малых планет (MPC). Показано, что сближение потенциально опасного астероида 2003 SD220 в декабре 2018 г. с Землей не привело к изменению его орбиты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nugent C. R. et al. Neowise reactivation mission year two: asteroid diameters and albedos asteroids. The Astron. Journal. 2016, vol. 152, № 3, pp. 63-75.
2. Warner B. D. Near-Earth asteroid lightcurve analysis at CS3-Palmer Divide Station: 2015 October-December. Minor Planet Bull. 2016, vol. 43, pp. 143-154.
3. https://ssd.jpl.nasa.gov/sbdb_query.cgi?obj_group JPL Small-Body Database Search Engine, 2020.
4. <https://ssd.jpl.nasa.gov/sbdb.cgi?sstr=163899>, 2020.
5. https://minorplanetcenter.net/db_search/show_by_orbit_type?orbit_type=2.
6. Девяткин А.В., Горшанов Д.Л., Куприянов В.В., Верещагина И.А. Программные пакеты «АПЕКС-I» и «АПЕКС-II» для обработки астрономических ПЗС-наблюдений. Астрон. вестник. 2010, № 1, с. 74-87.
7. <http://tdc-www.harvard.edu/catalogs/index.html>
8. https://minorplanetcenter.net/db_search/show_object?utf8=✓&object_id=163899, 2020.
9. Львов В.Н., Цекмейстер С.Д. Использование программного пакета ЭПОС для исследования объектов Солнечной системы. - Астрон. вестник. 2012, т. 46, № 2, с. 190 – 192.
10. <https://ssd.jpl.nasa.gov/sbdb.cgi?sstr=163899;orb=1>, MPO 493931, 2020.

Г.И.КОХИРОВА, А.М.БУРИЕВ, С.Н.САФАРОВ

**КООРДИНАТАҶО ВА МАДОРИ АСТЕРОИДИ ЭҲТИМОЛАН ХАТАРНОКИ
2003 SD220 АЗ РЀИ МУШОҶИДАҶОИ РАСАДҶОНАИ АСТРОНОМИИ
ҲИСОР**

Институти астрофизикаи Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон

Натиҷаҳои коркарди астрометрии мушоҳидаҳои оптикии астероиди эҳтимолан хатарноки (163899) 2003 SD220, ки дар Расадхонаи астрономии Ҳисор моҳи декабри соли 2018 гузаронида шудааст, оварда шудааст. Координата, траекторияи намоён ва мадори астероид ҳисоб карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки саҳеҳии коркарди астрометрии тули гиреҳи фароз ва моилии астероид на зиёда аз 0.1" сонияи кунҷӣ, ташкил мекунад. Натиҷаҳои гирифта шуда бо маълумоти мавҷудаи динамикӣ мувофиқати хуб доранд. Нишон дода шудааст, ки наздикшавии астероид ба Замин боиси тағироти назаррас дар мадор нагардид.

Калимаҳои калидӣ: астероид, мушоҳидаҳо, астрометрия, координатҳо, дақиқӣ, траектория, мадор.

G.I.KOKHIROVA, A.M.BURIEV, S.N.SAFAROV

**COORDINATES AND ORBIT OF THE POTENTIALLY HAZARDOUS
ASTEROID 2003 SD220 FROM OBSERVATIONS
IN THE HISSAR ASTRONOMICAL OBSERVATORY**

Institute of Astrophysics of the National Academy of Sciences of Tajikistan

The results of astrometric processing of optical observations of potentially hazardous asteroid (163899) 2003 SD220 performed in the Hissar Astronomical Observatory in December 2018 are presented. The object's coordinates were determined and it was shown that the accuracy of astrometric measurements is less than 0.01 arcseconds both for the right ascension and the declination. The trajectory was obtained and the orbit of the asteroid was calculated. The results obtained are in good agreement with the available dynamic data. It was shown that the approach of the asteroid to the Earth in December 2018 did not cause a change in the orbit.

Key words: asteroid, observations, astrometry, coordinates, accuracy, trajectory, orbit.

УДК 537.266

С.ОДИНАЕВ, Д.М.АКДОДОВ*, Р.С.МАХМАДБЕГОВ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНОЙ ДИСПЕРСИИ КОЭФФИЦИЕНТОВ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ПОТЕРЬ ВОДНОГО РАСТВОРА ИОДИДА ЦЕЗИЯ**

Физико-технический институт им. С.У.Умарова

Национальной академии наук Таджикистана,

**Таджикский национальный университет,*

***Российско-Таджикский (Славянский) университет*

Поступила в редакцию 14.10.2020 г.

На основе ранее полученных аналитических выражений для коэффициентов диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\omega)$ и диэлектрических потерь $\epsilon_2(\omega)$ растворов электролитов исследована область частотной дисперсии этих коэффициентов водного раствора CsI в широком интервале изменения концентраций c , плотности ρ и температуры T . При определенном выборе модели раствора, энергии взаимодействия $\Phi_{ab}(|\vec{r}|)$ и радиальной функции распределения $g_{ab}(|\vec{r}|)$ ионов сорта a и b произведен численный расчет коэффициентов трения β_a и β_b , времен релаксации τ_a , τ_b и τ_{ab} , а также коэффициентов $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$ в широком интервале изменения параметров состояния. Полученные теоретически вычисленные результаты $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ и диаграмма Коула-Коула находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Ключевые слова: коэффициенты диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, коэффициенты трения ионов, времена релаксации, энергия взаимодействия, радиальная функция распределения.

Изучение физико-химических свойств водных растворов электролитов имеет фундаментальное значение в широких областях их применения в химии, биологии и медицине

Адрес для корреспонденции: Одинаев Саидмухамед. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Айни, 299/1, Физико-технический институт имени С.У.Умарова НАНТ. E-mail: odbs42@mail.ru

не. Несмотря на большое количество проведенных экспериментальных [1-5] и теоретических [6-9] исследований, до сих пор изучение явления переноса и при этом изменение структуры водных растворов электролитов остаётся открытым. Различия в интерпретации электрических и диэлектрических свойств водных растворов электролитов в значительной степени связаны с трудностями проведения прямых структурных исследований, а также определении доли участия структурных единиц раствора в переносе электричества.

Важными электрохимическими величинами растворов электролитов являются число переноса и подвижность ионов, которые определяют долю участия в переносе электричества и диэлектрических свойств различных видов ионов электролита и они взаимосвязаны. Согласно [8], в бинарных растворах электролитов число переноса катиона зависит от числа переноса аниона и наоборот, а также число любого вида ионов можно уменьшить с повышением в растворе концентрации электролитов, состоящих из других ионов, которые приводят к изменению координационных сфер. Следовательно, содержащиеся в относительно низкой концентрации ионы постепенно исключаются из участия в переносе электричества.

В работах [10-12] изучена комплексная диэлектрическая проницаемость водных растворов иодидов калия, цезия и лития в широком интервале концентрации при температурах 288-323К в области частотной дисперсии диэлектрической проницаемости воды. Изучены температурные и концентрационные зависимости времен диэлектрической релаксации (τ) и статических коэффициентов диэлектрической проницаемости (ϵ_s). В начальной области концентраций наблюдается линейная зависимость активности воды от $1/\epsilon_s$. При высоких концентрациях статическая диэлектрическая константа (ϵ_s) растёт с увеличением температуры.

В работе [11] приведено, что увеличение подвижности молекул воды в гидратных оболочках ряда ионов в растворах 1:1 электролитов, наблюдается в случае катионов и анионов большого размера или радиуса с низкой поверхностной плотностью заряда (в частности, в растворах иодидов щелочных металлов). Там же приводится, что в модели Самойлова [6], данное явление объясняется уменьшением величины потенциального барьера для выхода молекул воды из первой координационной сферы ионов по сравнению с чистой водой (отрицательная гидратация). Соответствующее увеличение трансляционной подвижности молекул воды в гидратных оболочках ионов должно приводить к нарушению исходной структуры воды в растворе. Отмечено, что другая причина связана со структурными несоответствиями первой координационной сферы ионов и объёмной воды. Предлагается рассмотреть, как указанные эффекты проявляются в измерениях ориентационной подвижности молекул воды, которая может быть определена по данным о диэлектрической релаксации растворов на сверхвысоких частотах (СВЧ).

В связи с этим, в [11] измерены высокочастотные коэффициенты диэлектрической проницаемости (ϵ') и потерь (ϵ'') растворов CsI при температурах 288-323 К в области частотной дисперсии диэлектрической проницаемости воды (7.5-25 ГГц). Измерена их

низкочастотная электропроводность (κ), и рассчитаны ионные потери на высоких частотах. Для описания спектров использованы релаксационные модели Дебая или Коула-Коула. Также рассчитаны низкочастотные пределы указанной области релаксации, которые представляют собой статические диэлектрические константы ε_s , а также времена релаксации τ и энthalпии активации ΔH_ε^+ процесса диэлектрической релаксации раствора.

В физике диэлектриков, наряду с феноменологической теорией [7], широко применяются методы временных автокорреляционных функций, коллективных переменных и молекулярно-кинетической теории [8,9,13]. Следует отметить, что в основе всех экспериментальных и теоретических работ физики диэлектриков лежат формулы Дебая [7], для исследования частотной зависимости коэффициентов диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ и диэлектрических потерь $\varepsilon_2(\omega)$, а также диаграммы Коула-Коула. Эти коэффициенты в подинтегральных выражениях содержат функцию $y(\tau)$, которая описывает распределение времен релаксации и является неизвестной. Для подробного определения зависимости этих коэффициентов от частоты, необходимо знание явного вида $y(\tau)$ и её связи со структурой диэлектрических веществ, то есть с радиальной функцией распределения $g(r)$.

В работах [14-17], методом кинетических уравнений получены аналитические выражения для коэффициентов диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ и диэлектрических потерь $\varepsilon_2(\omega)$, где наряду с другими членами в подинтегральных выражениях (то есть потенциальных частях) содержится энергия взаимодействия между структурными единицами раствора $\Phi_{ab}(r)$ и радиальная функция распределения $g_{ab}(r)$. При определенном выборе модели раствора, проведены численные расчеты коэффициентов трения β_a и β_b , времен релаксации τ_a , τ_b и τ_{ab} , коэффициентов $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ в зависимости от концентраций c , плотности ρ , температуры T и частот ω , а также построены диаграммы Коула-Коула для водных растворов хлоридов щелочных металлов (LiCl, NaCl KCl и CsCl) и фторида калия (KF), результаты которых находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными литературными данными.

В настоящей работе мы попытались на основе ранее полученных теоретических выражений для $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ исследовать область частотной дисперсии этих коэффициентов водного раствора иодида цезия (CsI), а также провели численные расчеты этих параметров в зависимости от c , ρ , T и ω , соответственно, в интервалах, приведенных в работе [11].

В качестве исходного воспользуемся аналитическими выражениями коэффициентов диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ и диэлектрических потерь $\varepsilon_2(\omega)$, получен-

ных в [16], когда потоки затухают по экспоненциальному закону, которые имеют следующий вид:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_a \frac{\sigma_a^0 \tau_a}{\varepsilon_0 [1 + (\omega \tau_a)^2]} \left[1 + \sum_b \left(\frac{1 - (\omega \tau_a)^2 \frac{\tau_{ab}}{\tau_a}}{1 + (\omega \tau_a)^2 \left(\frac{\tau_{ab}}{\tau_a} \right)^2} A_{ab}(0) \right) \right], \quad (1)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \sum_a \frac{(\omega \tau_a) \sigma_a^0 \tau_a}{\varepsilon_0 [1 + (\omega \tau_a)^2]} \left[1 + \sum_b \left(\frac{\left(1 + \frac{\tau_{ab}}{\tau_a} \right)}{1 + (\omega \tau_a)^2 \left(\frac{\tau_{ab}}{\tau_a} \right)^2} A_{ab}(0) \right) \right], \quad (2)$$

где

$$A_{ab}(0) = 6\pi n_b^* q_{ab} \int \frac{\partial^2 \Phi_{ab}^*(r)}{\partial r^2} g_{ab}(r) r^2 dr, \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} \sigma_a^0 &= \frac{n_a e_a^2}{\beta_a}; \tau_a = \frac{m_a}{2\beta_a}; \tau_b = \frac{m_b}{2\beta_b}; \tau_{ab} = \frac{d_{ab}^2}{kT} \frac{\beta_a \beta_b}{\beta_a + \beta_b}; d_{ab} = \frac{1}{2}(d_a + d_b); \\ n_b^* &= \frac{\pi}{6} n_b d_{ab}^3; q_{ab} = \frac{4}{\pi} \frac{e_b \beta_a - e_a \beta_b}{e_a (\beta_a + \beta_b)}; \Phi_{ab}^*(r) = \frac{\Phi_{ab}(r)}{kT}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$\Phi_{ab}(r)$ – потенциальная энергия взаимодействия между структурными единицами раствора электролита и $g_{ab}(r)$ – радиальная функция распределения, $m_a, m_b, e_a, e_b, n_a, n_b, d_a, d_b, \beta_a, \beta_b$ – массы, заряды, числовые плотности, диаметры и коэффициенты трения ионов сорта a и b , τ_a, τ_b и τ_{ab} – времена релаксации в импульсном и конфигурационном пространстве, $\vec{r}_{ab} = \vec{q}_b - \vec{q}_a$ – взаимное расстояние, $\vec{r} = \vec{r}_{ab} / d_{ab}$ – приведенное расстояние между ионами сорта a и b , ε_0 – электрическая постоянная, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $\omega = 2\pi\nu$ – циклическая частота, ν – частота процесса, ε_∞ – значение коэффициента диэлектрической проницаемости при $\omega \rightarrow \infty$.

Формулы (1-4) позволяют исследовать частотный спектр коэффициентов диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ и диэлектрических потерь $\varepsilon_2(\omega)$ в зависимости от термодинамических параметров состояния. Здесь потенциальные члены $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$, согласно (3) определяются посредством потенциальной энергии взаимодействия между структурными единицами раствора $\Phi_{ab}(r)$ и радиальной функцией распределения $g_{ab}(r)$, которые при определенном выборе модели раствора, эти равновесные структур-

ные параметры в литературе известны. Ограничимся сферико-симметричным случаем и выбираем полуфеноменологическую осмотическую модель раствора [9, 18], которая описывается согласно теории Мак-Миллана-Майера. В этом приближении растворитель предполагается сплошной средой и в нем имеет место движение ионной подсистемы. Вклад растворителя в коэффициенты переноса и диэлектрических параметров учитывается посредством коэффициента диэлектрической проницаемости растворителя ε_{ss} , а также коэффициентами трения β_a, β_b ионов сорта a и b .

Для проведения численных расчетов $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ наряду с известными молекулярными параметрами m_i, e_i, n_i, d_i ($i = a, b$), еще понадобится определение времени релаксации $\tau_a, \tau_b, \tau_{ab}$. Последние, согласно формулам (4), выражаются посредством β_a и β_b , где для их определения воспользуемся аналитическими выражениями, приведенными в [19], которые имеют вид:

$$\begin{aligned}\beta_a^2 &= \sum_a \frac{4\pi}{3} \rho_a \sum_b d_{ab} \int_0^\infty \nabla^2 \Phi_{ab}(r) g_{ab}(r) r^2 dr, \\ \beta_b^2 &= \sum_b \frac{4\pi}{3} \rho_b \sum_a d_{ab} \int_0^\infty \nabla^2 \Phi_{ab}(r) g_{ab}(r) r^2 dr,\end{aligned}\tag{5}$$

где $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r})$ – радиальная часть оператора Лапласа, $\rho_a = m_a n_a, \rho_b = m_b n_b$ – массовые плотности частиц сорта a и b .

Следуя [19], потенциальную энергию взаимодействия $\Phi_{ab}(r)$ примем в виде суммы потенциальной энергии Леннарда-Джонса и обобщенного потенциала Дебая с учетом конфигурации и размеров ионов, которая имеет вид:

$$\Phi_{ab} = \frac{4\varepsilon_{ab}}{\varepsilon_{ss}} (r^{-12} - r^{-6}) + R_{ab} \frac{e^{-\kappa r}}{r},\tag{6}$$

где, $d_{ab} = (d_{aa} + d_{bb})/2$, $R_{ab} = \frac{f z_a z_b e^2 e^{\kappa^*}}{kT \varepsilon_{ss} d_{ab} (1 + \kappa)}$, $\varepsilon_{ab} = (\varepsilon_{aa} \varepsilon_{bb})^{\frac{1}{2}}$ – глубина потенциальной

ямы энергии межчастичного взаимодействия, $f = (4\pi\varepsilon_0)^{-1} = 9 \cdot 10^9 \text{ Ф/м}$, ε_0 – электрическая постоянная, ε_{ss} – коэффициент диэлектрической проницаемости растворителя, e – элементарный заряд, d_{aa}, d_{bb} и z_a, z_b – диаметры и валентность ионов сорта a и b , $\kappa = \kappa_a d_{ab}$ – приведенный обратный дебаевский радиус экранировки, в котором, согласно

[20], κ определяется в виде $\kappa^2 = \sum_a n_a e_a^2 / \varepsilon_r \varepsilon_0 kT$. Следуя [9], для $g_{ab}(r)$ ионной подсистемы принимаем

$$g_{ab}(r) = y(r, \rho)^* e^{-\frac{\Phi_{ab}(r)}{kT}}, \quad (7)$$

где $y(r, \rho)^*$ – бинарная функция распределения двух полостей, где ограничимся ее контактным значением $y(r, \rho)^* \approx y(\rho)^*$ на расстоянии $r=1$ ($r_{ab} = d_{ab}$), полученной Карнахом-Старлингом в виде

$$y(\rho)^* = (2 - \rho) / 2(1 - \rho)^3, \quad (8)$$

где $\rho^* = \pi n d_{ab}^3 / 6 = \pi \rho d_{ab}^3 N_0 / 6M$ – приведенная плотность, ρ – плотность раствора, N_0 – число Авогадро, M – молярная масса.

На основе формул (1-5) с учетом (6-8) произведен численный расчет коэффициентов трения β_a и β_b , времен релаксации τ_a , τ_b и τ_{ab} , а также коэффициентов диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\nu)$ и диэлектрических потерь $\varepsilon_2(\nu)$ для водного раствора CsI в зависимости от концентраций c , плотности ρ , температуры T и частот $\omega=2\pi\nu$, в интервалах соответственно приведенные в [11]. Полученные результаты численных расчетов этих параметров приведены в виде таблиц и рисунков, а также сравнены с литературными экспериментальными данными.

В табл. 1-4 приведены численные значения коэффициентов трения β_a , β_b , времен релаксации τ_a , τ_b и τ_{ab} , а также коэффициентов диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\nu)$ и диэлектрических потерь $\varepsilon_2(\nu)$ водного раствора CsI при температурах $298\text{K} \leq T \leq 323\text{K}$, в интервале изменения концентрации $0.5 \leq c \leq 2.75$ моль/кг, плотности $1110 \leq \rho \leq 1443$ кг/м³ и диапазоне частот $7.5 \cdot 10^9 \text{ Гц} \leq \nu \leq 10^{12} \text{ Гц}$. Проведены сравнения полученных теоретических результатов для $\varepsilon_1(\nu)$ с экспериментальными данными работы [11]. Ход концентрационной, плотностной и частотной зависимости $\varepsilon_1(\nu)$ и $\varepsilon_2(\nu)$ соответствуют экспериментальным результатам.

Таблица 1

Численные расчеты коэффициентов трения (β_1, β_2) и времен релаксации ($\tau_1, \tau_2, \tau_{11}, \tau_{12}$ и τ_{22}) водного раствора CsI в зависимости от ρ, C при $T=298$ К

C , моль/кг	ρ , кг/м ³	β_1 , $10^{-14} \frac{\text{К}^2}{\text{с}}$	β_2 , $10^{-14} \frac{\text{К}^2}{\text{с}}$	τ_1 , 10^{-12}с	τ_2 , 10^{-12}с	τ_{11} , 10^{-12}с	τ_{12} , 10^{-12}с	τ_{22} , 10^{-12}с
0.5	1110	4.07	3.93	2.72	2.69	0.76	1.05	1.39
1.0	1193	5.53	5.33	2.00	1.98	1.03	1.43	1.89
1.5	1283	6.88	6.62	1.60	1.59	1.29	1.78	2.35
2.0	1352	7.88	7.58	1.40	1.39	1.47	2.04	2.69
2.4	1402	8.55	8.22	1.29	1.28	1.60	2.21	2.92
2.75	1443	9.19	8.84	1.20	1.19	1.72	2.38	3.13

Таблица 2

Зависимость статического коэффициента диэлектрической проницаемости водного раствора иодида цезия ϵ_s от концентрации c и температуры T

$T, \text{К}$	288		298		308		313		323	
C , моль/кг	[11]	форм. (1)	[11]	форм. (1)	[11]	форм. (1)	[11]	форм. (1)	[11]	форм. (1)
Вода	82.1	-	78.4	-	74.9	-	73.2	-	69.9	-
0.5	76.6	69.4	73.2	65.4	69.5	64.1	67.1	61.7	63.6	59.4
1.0	72.5	67.5	69.0	63.6	65.4	62.4	64.6	60.0	60.2	57.8
1.5	68.7	65.7	65.4	61.9	63.0	60.8	59.6	58.5	57.6	56.3
2.0	64.2	64.3	62.5	60.7	60.2	59.5	58.6	57.3	57.0	55.1
2.4	61.1	63.4	59.4	59.8	58.0	58.7	56.7	56.5	55.8	54.3
2.75	57.6	62.5	57.0	58.9	56.8	57.9	56.0	55.6	55.4	53.5

Таблица 3

Зависимость динамического коэффициента диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\nu)$ водного раствора CsI от ρ, c и ν при $T=298$ К

C , моль/кг	ρ , кг/м ³	ν , ГГц							
[11]	[21]	7,5	10	16	22	25	50	100	1000
0.5	1110	64.4	63.7	61.2	58.0	56.2	40.1	20.6	5.2
1.0	1193	63.1	62.7	61.4	59.5	58.4	47.2	27.9	5.4
1.5	1283	61.6	61.4	60.51	59.3	58.6	50.5	33.4	5.6
2.0	1352	60.4	60.2	59.6	58.7	58.1	51.7	36.5	5.7
2.4	1402	59.6	59.4	58.9	58.1	57.6	52.1	38.2	5.8
2.75	1443	58.8	58.7	58.2	57.5	57.1	52.3	39.5	5.9

Таблица 4

Зависимость динамического коэффициента диэлектрических потерь $\epsilon_2(\nu)$
водного раствора CsI от ρ , c и ν при $T=298$ К

C, моль/кг	ρ , кг/м ³	ν , ГГц							
		[11]	[21]	7,5	10	16	22	25	50
0.5	1110	7.6	10.0	15.3	19.8	21.7	29.8	26.4	3.5
1.0	1193	5.4	7.2	11.3	15.0	16.7	26.3	28.6	4.7
1.5	1283	4.3	5.7	8.9	12.0	13.4	22.8	28.5	5.6
2.0	1352	3.6	4.8	7.7	10.3	11.6	20.5	27.6	6.3
2.4	1402	3.3	4.4	7.0	9.4	10.6	19.0	26.8	6.7
2.75	1443	3.0	4.0	6.4	8.7	9.8	17.8	25.9	7.1

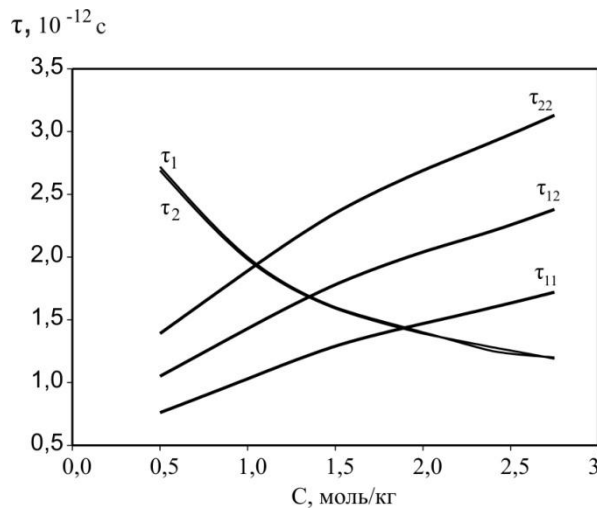


Рис. 1. Зависимость времен релаксации от концентрации c при $T=298$ К.

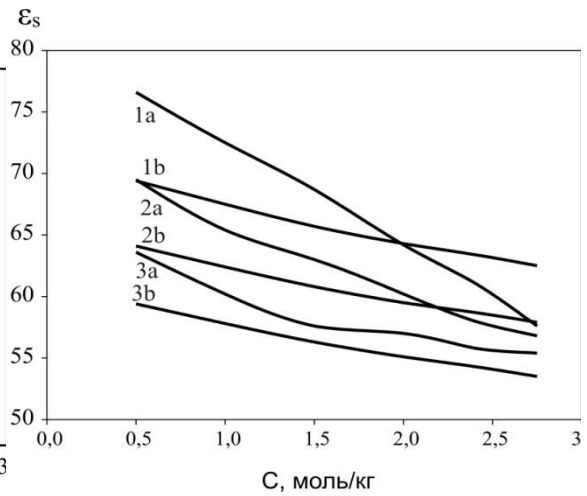


Рис. 2. Зависимость статической диэлектрической проницаемости от концентрации c при температуре: 1 – 288 К, 2 – 308 К, 3 – 323 К (a – [11], b – форм. (1)).

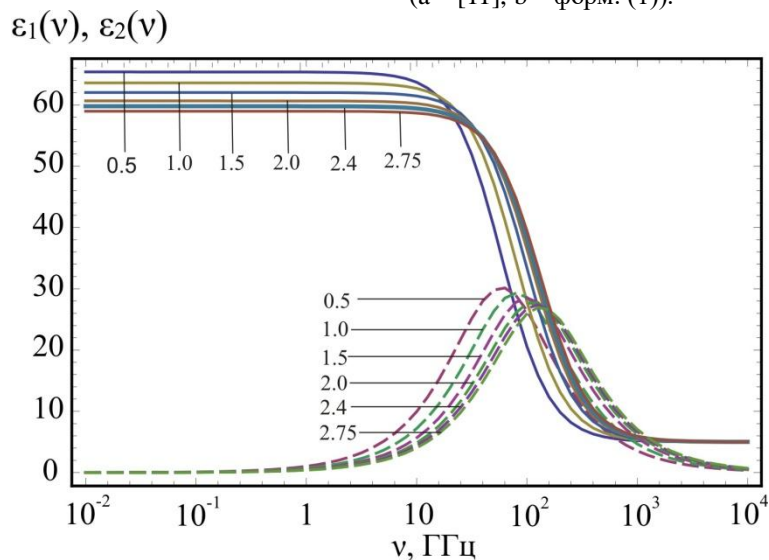


Рис. 3. Частотные зависимости динамических коэффициентов диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\nu)$ (сплошная линия) и диэлектрических потерь $\epsilon_2(\nu)$ (пунктиром) водного раствора CsI при $T=298$ К и разных концентрациях $0.5 \leq c \leq 2.75$ моль/кг.

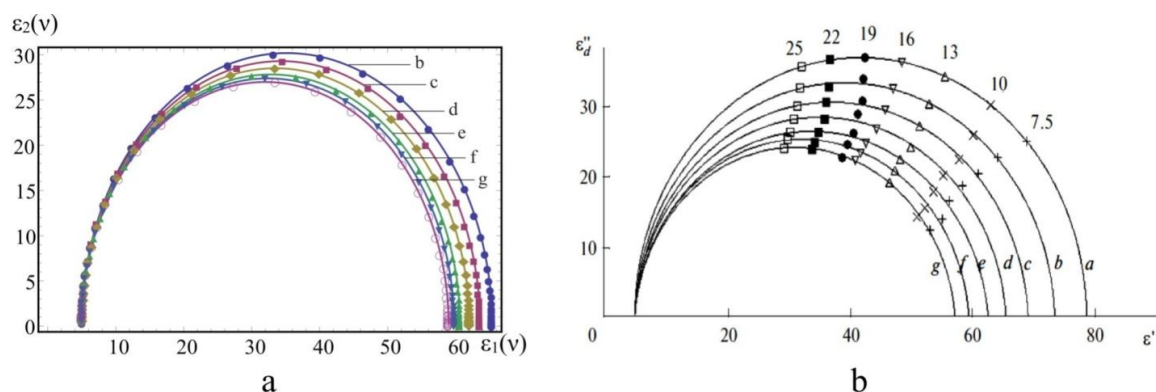


Рис. 4. Диаграмма Коула-Коула для водного раствора CsI при температуре 298 К и концентрации: а – вода; б – 0.5 моль/кг; с – 1.0 моль/кг; д – 1.5 моль/кг; е – 2.0 моль/кг; ф – 2.4 моль/кг; г – 2.75 моль/кг; а) наши расчетные данные; б) данные [11] (числа на диаграммах – частота в ГГц).

Результаты численных расчётов при выбранной нами модели раствора, потенциал межмолекулярного взаимодействия $\Phi_{ab}(r)$ и радиальной функции распределения $g_{ab}(r)$, дали удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных значений $\varepsilon_1(\nu)$ и $\varepsilon_2(\nu)$ для водного раствора CsI в широком интервале изменения параметров состояния. Частотный спектр $\varepsilon_1(\nu)$ и $\varepsilon_2(\nu)$ в широком диапазоне частот обусловлен наличием диэлектрической релаксации в водном растворе CsI. Немного заниженное значение для τ и ε_s , видимо, обусловлено недостаточностью учета вклада взаимодействий структурных единиц в $\Phi_{ab}(r)$ и $g_{ab}(r)$, то есть ион-дипольное и диполь-дипольное, которые являются предметом будущих исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1952, 628 с.
2. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. – М.: Изд-во физ.-мат. летер., 1963, 402 с.
3. Barther J.M.G., Kruger J., Schollmeyer E. – J. Phys. Chem. 1977, № F104, p. 69.
4. Barthel J.M.G., Buchner R., Munsterer M. Electrolyte data collection. Part2: Dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions – Chemistry data series. V. XII. Frankfurt at Main: Dechema, 1995, 365 p.
5. Barther J.M.G., Krienke H., Kunz W. Physical Chemistry of Electrolyte Solution. Modern Aspekts. Steinkopff: Darmstadt; – New York: Springer, 1998, 401p.
6. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957, 182 с.
7. Фрелих Г. Теория диэлектриков. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960, 251 с.
8. Эрдей-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. – М.: Мир, 1976, 595 с.

9. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. – Киев: Наукова думка, 1980, 372 с.
10. Кобелев А.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. – Журнал неорганической химии. 2011, т. 56, № 4, с. 697-704.
11. Кобелев А.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. – Журнал неорганической химии. 2011, т. 56, №10, с. 1746-1749.
12. Лященко А.К., Кобелев А.В., Каратаева И.М., Лилеев А.С. – Журнал неорганической химии. 2014, т. 59, № 7, С. 971.
13. Потапов А.А., Мецник М.С. Диэлектрическая поляризация. – Иркутск: Изд-во Иркутского университета, 1986, 264 с.
14. Одинаев С., Махмадбегов Р.С. – Укр. физ. журн. 2015, т. 60, № 12, с. 1212.
15. Одинаев С., Махмадбегов Р.С. – Журнал физической химии. 2016, т. 90, № 1, с. 52.
16. Одинаев С., Махмадбегов Р.С. – Журнал физической химии. 2018, т. 92, № 1, с. 107.
17. Одинаев С., Махмадбегов Р.С. – Журнал структурной химии. 2018, т. 59, № 3, с. 627.
18. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987, 336 с.
19. Одинаев С., Акдодов Д.М. – Журнал физической химии. 2013, т. 87, № 7, с. 1154.
20. Krienke H., Ahn-Ercan G., Barthel J. – J. molecular liquids. 2004, V. 109, p. 115.
21. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочник. – М.: Химия, 1988. 416 с.

С.ОДИНАЕВ, Д.М.АҚДОДОВ*, Р.С.МАҲМАДБЕГОВ**

ТАҲҚИҚИ ДИСПЕРСИЯИ БАСОМАДИИ КОЭФФИЦИЕНТҲОИ НУ- ФУЗПАЗИРИИ ДИЭЛЕКТРИКӢ ВА ТАЛАФШАВИИ ДИЭЛЕКТРИКИИ МАҲЛУЛИ ОБИИ СЕЗИЙ ИЙОД

Институти физикаю техникаи ба номи С.У.Умаров-и АМИТ,

**Донишгоҳи миллии Тоҷикистон,*

***Донишгоҳи (Славянии) Россия ва Тоҷикистон*

Дар асоси ифодаҳои аналитикии пештар барои коэффитсиентҳои нуфузпазирии диэлектрикӣ $\varepsilon_1(\omega)$ ва талафшавии диэлектрикӣ $\varepsilon_2(\omega)$ -и маҳлулҳои электролитӣ ҳосил шуда, соҳаи дисперсияи басомадии ин коэффитсиентҳо барои маҳлули оби CsI дар фосилаи васеи консентратсия c , зичӣ ρ ва температура T таҳқиқ карда шудааст. Ҳангоми интихоби модели муайяни маҳлул, энергияи таъсири мутақобила $\Phi_{ab}(|\vec{r}|)$ ва функсияи радиалии тақсимоти $g_{ab}(|\vec{r}|)$ ионҳои навъи a ва b барои коэффитсиентҳои соиш β_a, β_b , вақтҳои релаксатсия $\tau_a, \tau_b, \tau_{ab}$, инчунин коэффитсиентҳои $\varepsilon_1(\omega)$ ва $\varepsilon_2(\omega)$ дар соҳаи васеи тағйирёбии параметрҳои ҳолат ҳисоби ададӣ гузаронида шудааст. Натиҷаи ҳисоби назариявии ҳосилшуда барои $\varepsilon_1(\omega), \varepsilon_2(\omega)$ ва диаграммаи Коула-Коула бо маълумотҳои таҷрибавӣ ба таври қаноатбахш мувофиқат менамоянд.

Калимаҳои калидӣ: коэффитсиентҳои нуфузпазирии диэлектрикӣ ва талафшавии диэлектрикӣ, коэффитсиентҳои соиши ионҳо, вақти релаксатсия, энергияи ҳамтаъсирот, функсияи радиалии тақсимот.

S.ODINAEV, D.M.AKDODOV*, R.S.МАНМАДБЕГОВ**

STUDY OF THE FREQUENCY DISPERSION OF THE DIELECTRIC PERMEABILITY COEFFICIENTS AND THE DIELECTRIC LOSSES OF A WATER SOLUTION OF CESIUM IODIDE

Physico-technical Institute named after S.U.Umarov

National Academy of Sciences of Tajikistan,

**Tajik National University,*

***Russian-Tajik (Slavonic) University*

On the basis of previously obtained analytical expressions for the coefficients of the permittivity $\varepsilon_1(\omega)$ and dielectric losses $\varepsilon_2(\omega)$ of electrolyte solutions, the region of frequency dispersion of these coefficients of an aqueous solution of CsI was investigated in a wide range of changes in the concentration c , density ρ and temperature T . With a certain choice of the solution model, the interaction energy $\Phi_{ab}(|\vec{r}|)$ and the radial distribution function of ions $g_{ab}(|\vec{r}|)$ of the a and b type, the friction coefficients and, the relaxation times τ_a , τ_b , and τ_{ab} , as well as the coefficients $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ in a wide range of changes in the state parameters were calculated. The obtained theoretically calculated results $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ and the Cole-Cole diagram are in satisfactory agreement with the experimental data.

Key words: coefficients of dielectric constant and dielectric losses, coefficients of friction of ions, relaxation times, interaction energy, radial distribution function.

УДК 538.945; 530.145

И.Р.РАХМОНОВ^{*,**}, Ю.М.ШУКРИНОВ^{*,***}

**ДИНАМИКА МАГНИТНОГО МОМЕНТА В СВЯЗАННОЙ СИСТЕМЕ
ДЛИННОГО ДЖОЗЕФСОНОВСКОГО ПЕРЕХОДА И НАНОМАГНИТА**

**Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия,*

***Физико-технический институт им. С.У.Умарова*

Национальной академии наук Таджикистана,

****Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия*

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

Исследована динамика наномангнита, связанного с длинным джозефсоновским переходом. Показано проявление ферромагнитного резонанса (ФМР) на зависимости максимальной амплитуды осцилляций магнитного момента наномангнита от напряжения джозефсоновского перехода. Продемонстрировано, что в области ВАХ, соответствующей флюксонным ветвям, наблюдается дополнительный пик, связанный с магнитным полем флюксона в длинном джозефсоновском переходе.

Ключевые слова: джозефсоновский переход, флюксон, наномангнит, ФМР.

Введение

В последнее время большое внимание привлекают модели, описывающие взаимодействие сверхпроводящего тока и магнитного момента в различных структурах типа «сверхпроводник-ферромагнетик-сверхпроводник», которые важны для ряда задач сверхпроводниковой спинтроники [1-4]. В работе [1] было отмечено, что исследования в области спинтроники позволяют понять фундаментальные спин-зависящие явления, а также развить приложения для компьютерных технологий. В частности, контролирование магнитного состояния сверхпроводимостью открывает новые возможности для развития ультрабыстрой криогенной памяти.

Адрес для корреспонденции: Рахмонов Илхом Рауфович. 141980, Россия, Дубна, ул. Жолио Кюри, 6, Объединенный институт ядерных исследований. E-mail: rahmonov@theor.jinr.ru

Связь джозефсоновского перехода (ДП) и магнетика, находящихся в непосредственной близости друг от друга, может быть обусловлена различными механизмами. Так, спин-орбитальное взаимодействие типа Рашбы приводит к фазовому сдвигу в джозефсоновском переходе, пропорциональному магнитному моменту в барьере. В результате возникает так называемый φ_0 -переход, в котором разность фаз непосредственно связана с магнитным моментом в барьере [5, 6], что обуславливает уникальные возможности управления магнитными свойствами барьера посредством сверхпроводящего тока, а также, в свою очередь, возможность влияния на джозефсоновский ток магнитным моментом барьера [1-11].

В работах [3, 6] сообщалось о возможности переориентации легкой оси намагниченности при наличии спин-орбитальной связи. Предполагая начальное положение легкой оси вдоль оси z , было продемонстрировано, что под действием сверхпроводящего тока стабильной ориентацией намагниченности становится определенное направление между осями z и y , в зависимости от параметров системы. Полученные результаты открывают возможность для разработки эффективного метода определения величины спин-орбитального взаимодействия в ферромагнитных металлах.

Другой механизм связи исследовался в работе [11], где рассматривалось электромагнитное взаимодействие наномagnита с джозефсоновским переходом, при котором магнитное поле наномagnита изменяет сверхпроводящий ток, текущий через переход, тогда как магнитное поле, генерируемое в ДП, воздействует на магнитный момент наномagnита. Отличие от работы [6] заключалось в другой геометрии структуры, характере взаимодействия и конечном нормальном сопротивлении слабой связи, которое учитывалось в данной работе в рамках RSJ (resistively shunted junction) модели [12]. Притягательность модели с чистым электромагнитным взаимодействием заключается в отсутствии неизвестных параметров, что должно быть существенным для ее экспериментальной реализации [11].

В настоящей работе нами исследована динамика наномagnита, связанного с длинным джозефсоновским переходом. Проанализировано взаимодействие динамики наномagnита и флюксона в длинном ДП.

Теоретическая модель

Рассмотрим систему, состоящую из длинного джозефсоновского перехода и наномagnита. Ось x перпендикулярна к плоскости джозефсоновского перехода, ось y направлена от первого сверхпроводящего слоя ко второму, ось z направлена вдоль длины джозефсоновского перехода. Джозефсоновский переход имеет длину L , наномagnит расположен на расстоянии a от его центра вдоль оси x . Легкая ось наномagnита направлена вдоль y .

Для упрощения анализа динамики рассматриваемой системы предполагается, что длина джозефсоновского перехода меньше, чем расстояние a до наномagnита. Данное

предположение дает возможность рассмотреть динамику наномagnита под воздействием среднего электрического и магнитного полей длинного джозефсоновского перехода.

Динамика магнитного момента описывается уравнением Ландау-Лифшица-Гильберта (ЛЛГ) [13, 14], которое в нормированных единицах имеет вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm_x}{dt} = \frac{\Omega_F}{1+m^2\alpha^2} \left[h_y(m_z - \alpha m_x m_y) - h_z(\alpha m_x m_z + m_y) + \alpha h_x(m_y^2 + m_z^2) \right] \\ \frac{dm_y}{dt} = \frac{\Omega_F}{1+m^2\alpha^2} \left[-h_x(m_z + \alpha m_x m_y) + h_z(m_x - \alpha m_y m_z) + \alpha h_y(m_x^2 + m_z^2) \right] \\ \frac{dm_z}{dt} = \frac{\Omega_F}{1+m^2\alpha^2 + \Omega_F \alpha \varepsilon k (m_x^2 + m_y^2)} \left[\alpha \varepsilon [\sin(Vt - km_z) + V](m_x^2 + m_y^2) - \right. \\ \left. - h_y(m_x + \alpha m_y m_z) + h_x(m_y - \alpha m_x m_z) \right] \end{array} \right. , \quad (1)$$

где $m_i = M_i / M_s$ – нормированная компонента магнитного момента, M_s – магнитный момент насыщения, $\Omega_F = \omega_F / \omega_c$ – нормированная частота ферромагнитного резонанса,

$\omega_c = 2eRI_c / \hbar$, I_c – критический ток, $k = \frac{2\pi}{\Phi_0} \frac{\mu_0 M_s l}{a\sqrt{l^2 + a^2}}$, $a = |r_M|$, Φ_0 – квант магнитного

потока, m – абсолютное значение магнитного момента, α – параметр гильбертовского затухания, время t нормировано на ω_c^{-1} , напряжение V нормировано на $\omega_c \hbar / 2e$.

Компоненты эффективного магнитного поля h_i в нормированных величинах определяются выражениями [11]

$$\left\{ \begin{array}{l} h_x = \langle \frac{d\phi}{dt} \rangle \\ h_y = m_y \\ h_z = \varepsilon [\sin(\langle V \rangle t - km_z) + V] - \varepsilon k \frac{dm_z}{dt} \end{array} \right. , \quad (2)$$

где $\langle \frac{d\phi}{dt} \rangle$ – среднее магнитное поле флюксона, $\varepsilon = Gk$, $G = \varepsilon_j / K_{an} \nu$, ν – объем наномagnита, K_{an} – постоянная магнитной анизотропии. Компоненты эффективного магнитного поля нормированы на $H_F = \omega_F / \gamma$, где γ – гиромагнитное отношение.

Динамика джозефсоновского перехода описывается в рамках резистивной модели системой уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{\beta_c} \left[I + \frac{d^2\phi}{dx^2} - \sin(\phi - km_z) - V + k \frac{dm_z}{dt} \right] \\ \frac{d\phi}{dt} = V \end{array} \right. , \quad (3)$$

где ϕ есть разность фаз в джозефсоновском переходе, β_c - параметр МакКамбера. Кроме этого, для расчета ВАХ в системе уравнений (1) и в выражении для эффективного поля (2) необходимо произвести замену Vt на ϕ . Граничные условия для системы уравнений (4) задаются следующим соотношением

$$\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=0,L} = k_m m_x. \quad (4)$$

Джозефсоновские осцилляции в переходе возбуждают прецессию магнитного момента наномангнита, что приводит к ферромагнитному резонансу, когда частота прецессии становится равной собственной частоте магнитной системы Ω_F .

Результаты

На основе численного решения системы уравнений (1) и (3) с учетом эффективного поля (2) определялась динамика компонент намагниченности и рассчитывалась ВАХ рассматриваемой системы. Параметры расчета приведены в подписи к рис. 1.

При каждом значении базового тока нами определялось максимальное и минимальное значение компоненты намагниченности, в частности, m_z^{\max} и m_z^{\min} .

На рис. 1 (а) представлена ВАХ джозефсоновского перехода связанного с наномангнитом. ВАХ демонстрирует гистерезис и три ветви в интервалах тока $[0.71, 0.78]$, $[0.41, 0.56]$ и $[0.248, 0.36]$, границы которых указаны пунктирными вертикальными линиями и обозначены как $F1$, $F2$ и $F3$. Происхождение этих ветвей связано с образованием флюксонов и антифлюксонов в длинном ДП, то есть в интервале $F3$ имеется два флюксона и один антифлюксон (или два антифлюксона и один флюксон), в интервале $F2$ имеется один флюксон и один антифлюксон, и в интервале $F1$ имеется один флюксон (или антифлюксон).

Зависимость максимального m_z от базового тока вдоль ВАХ демонстрирует специфическое поведение в окрестностях, где джозефсоновская частота совпадает с ферромагнитной, то есть в области ферромагнитного резонанса и в областях $F1$, $F2$ и $F3$. При значении тока $I = 1$ наблюдается рост амплитуды m_z , которая обведена пунктирным эллипсом. Такое поведение максимального m_z связано с ферромагнитным резонансом, поскольку при этом значении тока выполняется условие ферромагнитного резонанса, то есть $\omega_F = V = 1$. Далее в интервалах $F3$ и $F1$ наблюдается рост амплитуды m_z , в интервале $F2$ амплитуда m_z не растет.

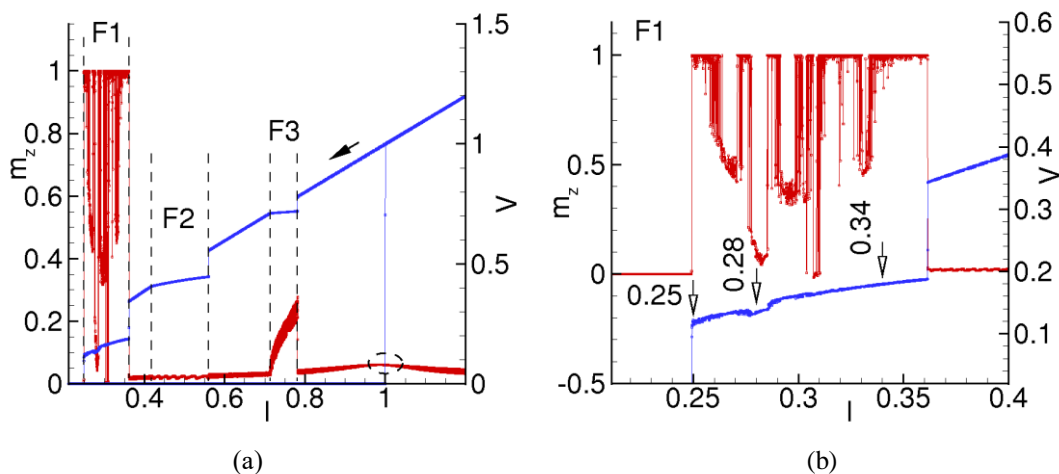


Рис. 1. (a) Вольт-амперная характеристика длинного джозефсоновского перехода, связанного с наномангнитом и зависимость максимального значения m_z от базового тока; (b) Увеличенная часть ВАХ в области первой ступени нулевого поля соответственной зависимостью максимального m_z от базового тока. Расчёты проведены при следующих значениях параметров модели: $\beta_c = 25$, $\alpha = 0.1$, $k = 0.1$, $k_m = 0.01$, $\varepsilon = 0.01$, $\omega_F = 1$

Для того, чтобы объяснить наблюдаемые эффекты нами рассчитаны временные зависимости компонент магнитного момента в интервалах $F1$, $F2$, $F3$ и вне этих интервалов (то есть там, где нет флюксонов), которые представлены на рис. 2. В интервале $F3$ (см. рис. 2 (a)) наблюдается рост амплитуды m_x , это, в свою очередь, вызывает рост амплитуды колебаний m_z . Это связано с магнитным полем флюксонов. Когда в длинном ДП образуются флюксоны или антифлюксоны их магнитное поле направлено параллельно (для флюксонов) оси x (и антипараллельно для антифлюксонов). Как раз это обстоятельство приводит к росту амплитуды компоненты магнитного момента m_x . Вне интервалов образования флюксонов амплитуда m_x близка к нулю (см. рис. 2(b)).

Поведение компонент магнитного момента в интервале $F2$ (см. рис. 2 (c)) такое же, как в случае рис. 2 (b), поскольку в этом интервале магнитное поле флюксона и антифлюксона анигилируется.

Наибольший рост компоненты m_x наблюдается в интервале $F1$, где имеется всего один флюксон (или антифлюксон). Проведенный анализ показывает, что рост амплитуды в интервалах $F3$ и $F1$ связан с образованием флюксонов и данный эффект зависит от количества флюксонов (антифлюксонов) в длинном ДП.

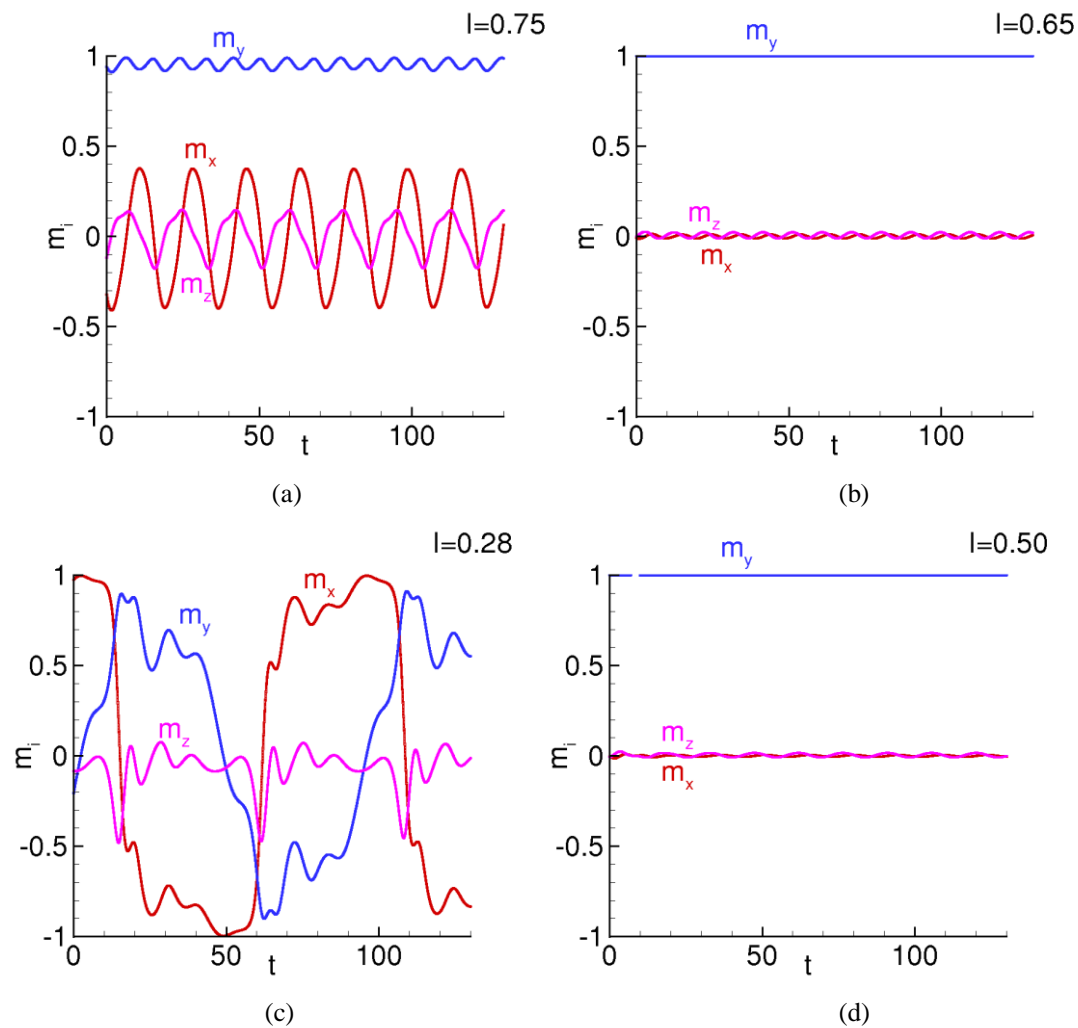


Рис. 2. (a) Временная зависимость m_x , m_y и m_z в области ступеньки с тремя флюксонами; (b) То же самое, что в (a) вне области флюксонных ступенек; (c) То же самое, что в (a) в области ступеньки с двумя флюксонами; (d) То же самое, что в (a) в области ступеньки с одним флюксонам.

В заключении отметим, что нами исследована динамика наномангнита, связанного с длинным джозефсоновским переходом, которая обладает целым рядом интересных особенностей. Прецессия магнитного момента, обусловленная сверхпроводящим током, приводит к ферромагнитному резонансу. Нами продемонстрировано, что в интервалах образования флюксонов (антифлюксонов) в зависимости от их числа наблюдается рост амплитуды m_z .

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов 18-02-00318, 18-32-00950 и 18-52-45011. Численные расчеты в данной работе выполнены за счет гранта РНФ (проект 18-71-10095).

ЛИТЕРАТУРА

1. A.Golubov, M.Yu.Kupriyanov. Superconductivity: Controlling magnetism. – Nature Materials 16, 156-157 (2017).
2. J.Linder and W.A.Jason Robinson. Superconducting spintronics. – Nat. Phys. 11, 307 (2015).
3. Yu.M.Shukrinov, IR Rahmonov, K Sengupta, and A Buzdin. Magnetization reversal by superconducting current in φ_0 Josephson junctions. – Appl. Phys. Lett. 110, 182407 (2017).
4. Liufei Cai, Dmitry A Garanin, and Eugene M Chudnovsky. Reversal of magnetization of a single-domain magnetic particle by the ac field of time-dependent frequency. – Phys. Rev. B 87, 024418 (2013).
5. A.Buzdin. Direct Coupling Between Magnetism and Superconducting Current in the Josephson φ_0 -junction. – Phys. Rev. Lett. 101, 107005 (2008).
6. F.Konschelle, A.Buzdin. Magnetic Moment Manipulation by a Josephson Current. – Phys. Rev. Lett. 102, 017001 (2009).
7. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. – Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004).
8. A.A.Golubov, M.Y.Kupriyanov and E.Ilichev. The current-phase relation in Josephson junctions. – Rev. Mod. Phys. 76, 411 (2004).
9. A.I.Buzdin. Proximity effects in superconductor-ferromagnet heterostructures. – Rev. Mod. Phys. 77, 935 (2005).
10. S.Mai, E.Kandelaki, A.F.Volkov, and K.B.Efetov. Interaction of Josephson and magnetic oscillations in Josephson tunnel junctions with a ferromagnetic layer. – Phys. Rev. B 84, 144519 (2011).
11. Cai and E. M. Chudnovsky. Interaction of a nanomagnet with a weak superconducting link. – Phys. Rev. B 82, 104429 (2010).
12. Лихарев К.К. Введение в динамику джозефсоновских переходов, – М.: Наука, (1985).
13. Lev. Davidovich Landau and E. Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. – Phys. Z. Sowjetunion, 8,153 (1935).
14. T.L.Gilbert. A phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials. – IEEE Transactions on Magnetics, 40, 3443 (2004).

И.Р.РАҲМОНОВ^{**}, Ю.М.ШУКРИНОВ^{***}

ДИНАМИКАИ МОМЕНТИ МАГНИТӢ ДАР СИСТЕМАИ ПАЙВАСТАИ ГУЗАРИШИ ДАРОЗИ ЧОЗЕФСОНӢ ВА НАНОМАГНИТ

**Институти муттаҳидаи таҳқиқоти ядрои, Дубна, Россия,*

***Институти физикаю техникаи ба номи С.У.Умарови*

Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон,

****Донишгоҳи миллии «Дубна», Дубна, Россия*

Динамикаи наномагнити бо гузариши чозефсонии дароз пайваस्तбуда таҳқиқ карда шуд. Зухуроти резонанси ферромагнитӣ дар вобастагии амплитудаи максималии лапиши моменти магнитии наномагнит аз шиддати гузариши чозефсонӣ нишон дода шуд. Нишон дода шуд, ки дар соҳаи характеристикаи волт-амперӣ, ки ба шоҳаҳои флюксонӣ мувофиқ мебошад қуллаи иловагӣ мушоҳида мешавад, ки бо майдони магнитии флюксон дар гузариши дарози чозефсонӣ алоқаманд аст.

Калимаҳои калидӣ: гузариши чозефсонӣ, флюксон, наномагнит, РФМ.

I.R.RAHMONOV^{*,**}, Yu.M.SHUKRINOV^{*,***}

**DYNAMICS OF THE MAGNETIC MOMENT IN THE COUPLED SYSTEM OF
LONG JOSEPHSON JUNCTION AND NANOMAGNET**

** Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia,*

*** S.U.Umarov Physical-Technical Institute, NAST, Dushanbe, Tajikistan,*

**** Dubna State University, Dubna, Russia*

We have investigated the dynamics of a nanomagnet coupled with a long Josephson junction. The manifestation of ferromagnetic resonance (FMR) on the voltage dependence of the maximum amplitude of magnetic moment oscillations is shown. It is demonstrated that in the region of the $I - V$ characteristic corresponding to the fluxon branches, an additional peak is observed associated with the magnetic field of the fluxon in the long Josephson junction.

Key words: Josephson junction, fluxon, nanomagnet, FMR.

УДК 541.183

З.УМАР, Ф.ШОКИР*, Ф.РАХИМИ**, М.СУБХОНИ, Т.ЯМАМОТО***

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФОСФОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

SrZrO_3 И SrHfO_3 , ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Mn^{4+}

*Центр инновационного развития науки и новых технологий
Национальной академии наук Таджикистана,*

**Физико-технический институт им. С.У.Умарова НАНТ,*

***Президиум Национальной академии наук Таджикистана,*

****Мемориальный научно-исследовательский институт материаловедения и
технологии Кагами, Университет Васэда, Токио, Япония*

Поступила в редакцию 18.11.2020 г.

Электронная структура двух видов фосфорных материалов $\text{SrZrO}_3:\text{Mn}^{4+}$ и $\text{SrHfO}_3:\text{Mn}^{4+}$ исследована в рамках теории функционала плотности с использованием различных схем расчётов: LDA, GGA, mBJ и mBJ+U. Величина ширины запрещенной зоны «чистых» перовскитов SrZrO_3 и SrHfO_3 в рамках LDA и GGA расчётов значительно меньше по отношению к экспериментальным значениям. Однако квантово-механические расчёты в рамках метода mBJ минимизируют эту разность. Рассмотрена гибридизация между 3d- Mn^{4+} и 2p-О для обеих систем. С учетом параметра Хаббарда-U исследованы d-d орбитальные взаимодействия иона Mn^{4+} в $\text{SrZrO}_3:\text{Mn}^{4+}$ и $\text{SrHfO}_3:\text{Mn}^{4+}$. Исследована зависимость параметра кристаллического поля $-10Dq$ от параметра Хаббарда-U при различных значениях параметра U. Вычисленный методом mBJ+U параметр кристаллического поля $-10Dq$ иона Mn^{4+} в SrZrO_3 равен экспериментальному значению при $U=2.91$ эВ.

Ключевые слова: нанокристалл SrMO_3 (M=Zr, Hf), метод ТФП, электронная структура, схемы расчетов mBJ и mBJ+U.

*Адрес для корреспонденции: Фарход Шокир. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, проспект Айни, 299/1, Физико-технический институт им. С.У.Умарова НАНТ.
E-mail: farhod0475@gmail.com*

Введение

Большинство современных фосфорных материалов получают путём легирования редкоземельных/переходных элементов, которые служат в качестве эмиссионного центра в матрице материала. Материалы, легированные ионами редкоземельных элементов, широко используются в области освещения для производства люминесцентных ламп и белых светодиодов. Однако ограниченность запасов редкоземельных элементов повышает актуальность разработки альтернативных люминофоров. Особый интерес представляет разработка новых эффективных и недорогих красных фосфоров, которые могут применяться в области освещения и других областях оптоэлектроники, так как нынешний коммерческий красный люминофор $Y_2O_3:Eu^{3+}$ является самым дорогим компонентным составом в производстве флуоресцентных ламп [1-3].

В этом плане ионы переходных элементов рассматриваются в качестве основного кандидата, заменяющего редкоземельные элементы. Среди ионов переходных элементов ион Mn^{4+} занимает особое место из-за его специфической электронной структуры. В последние годы материалы, легированные ионами Mn^{4+} , активно исследуются в связи с их практическим применением в областях освещения, голографии, лазерных технологий, дозиметрии и т.д. [4-6]. Нанокристаллические оксидные материалы, легированные ионами Mn^{4+} широко изучены из-за того, что они были очень востребованы в качестве красного излучающего центра в светодиодных дисплеях. Среди всех известных люминофоров, легированных ионами Mn^{4+} , в настоящее время длина красной полосы излучения фторида Na_2SiF_6 (617 нм [7]) наиболее близка к $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (611 нм) [8]. Однако нанокристаллические оксидные материалы стабильнее, чем фториды. Самая короткая длина красного излучения среди оксидов составляет 648 нм для $Y_2Sn_2O_7$. Следовательно, необходимо разработать новые эффективные и недорогие материалы, легированные ионами Mn^{4+} , с более близкой длиной волны к существующему коммерческому красному люминофору $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Для получения новых фосфорных материалов, легированных ионами Mn^{4+} , для долгосрочного пользования с высокой и эффективной люминесценцией, необходимо знать локальную среду легированных ионов Mn^{4+} в атомарном масштабе и их электронную структуру. Квантово-механические расчеты из первых принципов в рамках теории функционала плотности (ТФП) весьма полезны в этом направлении.

Согласно [9], нанокристаллические оксидные материалы со структурой перовскита ABO_3 , легированного ионами Mn^{4+} , являются люминофором с красной полосой излучения.

В данной работе представлены результаты теоретического расчёта электронной структуры кристаллических $SrZrO_3$ и $SrHfO_3$, легированные ионами Mn^{4+} ($SrZrO_3:Mn^{4+}$ и $SrHfO_3:Mn^{4+}$), в рамках ТФП. В работе [10] экспериментально исследованы люминесцентные свойства $SrZrO_3$ легированного ионами Mn^{4+} . Анализ существующих работ показывает, что только в [11] исследованы электронные структуры $SrZrO_3:Mn^{2+}$ в рамках

ТФП. В работе [8] была оценена энергия красной полосы излучения $\text{SrHfO}_3:\text{Mn}^{4+}$ в рамках ТФП.

В настоящей работе в рамках ТФП исследована электронная структура нелегированных и Mn^{4+} легированных SrZrO_3 и SrHfO_3 с использованием различных схем расчёта. Для учёта сильно-коррелированных d -электронов исследуемых материалов были использованы DFT+U схемы расчёта. Основной целью данной работы является энергетическая оценка $3d\text{-Mn}^{4+}$ электронных состояний в запрещенной зоне исходных материалов, проведение теоретических исследований гибридизации между $2p\text{-O}$ и $3d\text{-Mn}^{4+}$ орбитальных состояний и их соотношения с соответствующими экспериментальными данными. Работа завершается кратким резюме с прогнозом на будущее.

Кристаллическая структура и метод расчёта

В расчётах использованы орторомбические модификации SrZrO_3 [10] и SrHfO_3 [12] с пространственными группами $\text{Pnma}\#62$. Элементарные ячейки SrZrO_3 и SrHfO_3 содержат один атом Sr, один атом Zr (Hf) и два кристаллохимических неэквивалентных атома O.

Оптимизация геометрических параметров выполнялась с помощью программного пакета VASP с использованием метода присоединенных плоских волн (PAW). Функционал обменно-корреляционной энергии электронов учитывался с использованием приближения локальной плотности (LDA) и обобщенного градиентного приближения (GGA-PBE). Число плоских волн ограничивалось энергией 500 эВ, сеть Монкхорста–Пака при оптимизации параметров элементарной ячейки была выбрана равной $4\times 4\times 3$.

Для исследования электронной структуры $\text{SrZrO}:\text{Mn}^{4+}$ и $\text{SrHfO}:\text{Mn}^{4+}$ использовались суперячейки размерами $2\times 2\times 1$, состоящие из 80 атомов. Суперячейки SrZrO_3 и SrHfO_3 получаются путём трансляции примитивной ячейки в направлении каждой оси с помощью программы VESTA. С учетом ионных радиусов Sr ($r=0.132$ Å), Zr ($r=0.79$ Å), Hf ($r=0.78$ Å) и Mn^{4+} ($r=0.53$ Å), замещали один ион $\text{Zr}^{4+}(\text{Hf}^{4+})$ на ион Mn^{4+} , для каждой системы соответственно.

Расчеты электронной структуры проводились модифицированным методом (линеаризованных) присоединенных плоских волн LAPW [13] с помощью программного пакета WIEN2k [14] с использованием различных схем расчета обменно-корреляционного потенциала: приближение локальной плотности (LDA) и обобщенного градиентного приближения (GGA [15]), модифицированный потенциал Бекке-Джонсона (mBJ [16]) и mBJ+U [17], учитывающие сильные корреляции d -электронов иона Mn^{4+} .

В рамках ТФП с использованием пакета программ WIEN2k каждый атом окружен сферой Муффтена (MT; *Muffin sphere*), где общее пространство делится на две области. Одна область состоит из внутренней части таких неперекрывающихся сфер, а остальная часть пространства представляет собой интерстициальную область. Радиусы MT-сфер в SrZrO_3 равны $2.35a_0$ для Sr, $2.07a_0$ для Zr, $1.87a_0$ для O соответственно, в SrHfO_3 равны $2.36a_0$ для Sr, $2.10a_0$ для Hf, $1.81a_0$ для O и $2.12a_0$ для Mn в $\text{SrZrO}:\text{Mn}^{4+}$ и $\text{SrHfO}:\text{Mn}^{4+}$, где

a_0 – радиус Бора. Сходимость самосогласованных вычислений достигается с точностью полной энергии в 0.001 mRy, а сходимость заряда -0.0004 e и $R_{min}K=6.5$, где R_{min} – радиус минимальной атомной сферы.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены оптимизированные и экспериментальные параметры решётки SrHfO₃ и SrZrO₃. Оптимизация параметров геометрической структуры проводилась с использованием LDA и GGA–обменно-корреляционных потенциалов с помощью программы VASP. Согласно проведенным расчётам, результаты оптимизации в рамках GGA расчётов наиболее близки к экспериментальным результатам.

На рис. 1(a) приведены результаты GGA-PBE расчётов плотности электронных состояний (DOS) для SrHfO₃. Ширина запрещённой зоны SrHfO₃ в рамках GGA-PBE, LDA, GGA-WC, GGA-PBEsol методов расчёта соответственно равны 4.32 эВ, 4.26 эВ, 4.25 эВ, 4.24 эВ, которые значительно малы по отношению к экспериментальному значению – 6.1 эВ [18]. Квантово-механический расчёт ширины запрещённой зоны в рамках модифицированного потенциала Бекке-Джонсона (mBJ) равен 6.01 эВ и отличие с экспериментальным значением составляет 1.14%. На рис. 2 показаны результаты GGA-расчётов плотности электронных состояний для SrZrO₃. Ширина запрещённой зоны в рамках GGA-PBE, LDA, GGA-WC, GGA-PBEsol и mBJ приближениях равны 3.83 эВ, 3.81 эВ, 3.78 эВ, 3.77 эВ и 4.86 эВ соответственно. Согласно [19] экспериментальное значение ширины запрещённой зоны равно 5.22 эВ, а согласно [20] равно 5.6 эВ. В отличие от SrHfO₃ значение ширины запрещённой зоны SrZrO₃ в рамках mBJ расчётов меньше, чем экспериментальное значение. Значение ширины запрещённой зоны при всех схемах расчётов приведено в табл. 2.

Приблизительное соответствие между вычисленными нами в рамках mBJ расчётов и экспериментально измеренной шириной запрещённой зоны SrHfO₃ и SrZrO₃ дает нам дополнительную уверенность в том, что наш подход, основанный на использовании метода mBJ+U позволит с большей вероятностью успешно выполнить расчеты и исследовать электронную структуру SrHfO₃ и SrZrO₃ легированных ионами Mn⁴⁺.

Таблица 1

Расчётные и экспериментальные параметры решётки SrHfO₃ и SrZrO₃

Системы		Расчёт		Эксперимент
		LDA	GGA	
SrHfO ₃	a	5.6780 Å	5.7803 Å	5.7646 Å
	b	7.9833 Å	8.1404 Å	8.1344 Å
	c	5.6478 Å	5.7547 Å	5.7516 Å
	V	256.0101 Å ³	270.7814 Å ³	269.7015 Å ³
SrZrO ₃	a	5.7260 Å	5.8246 Å	5.817 Å
	b	8.0337 Å	8.1859 Å	8.204 Å
	c	5.6726 Å	5.7783 Å	5.797 Å
	V	260.9451 Å ³	275.5069 Å ³	277.1211 Å ³

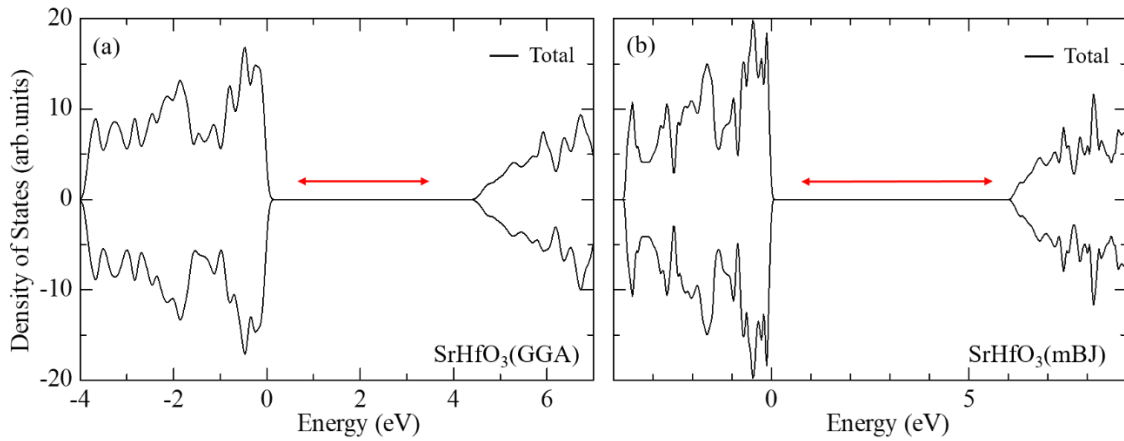


Рис. 1. Общая плотность электронных состояний SrHfO₃ при GGA (a) и mBJ (b) расчётах.

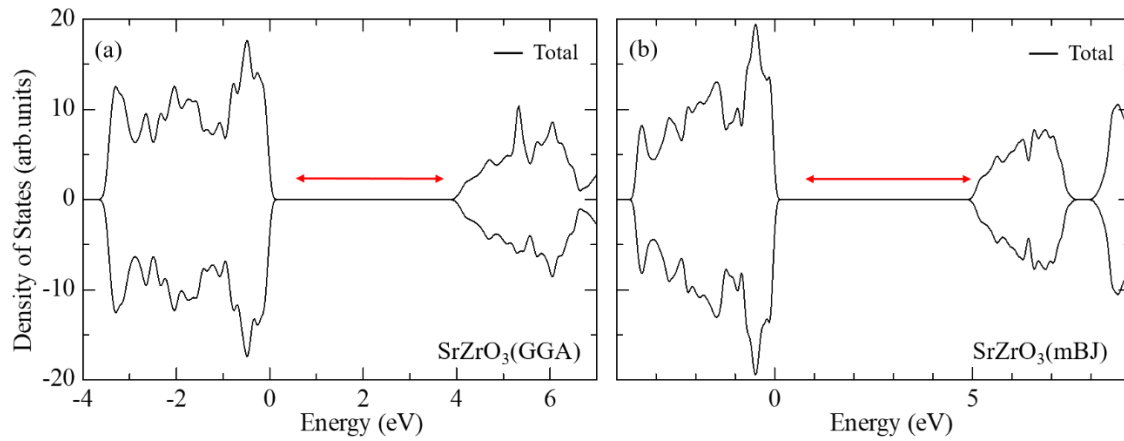


Рис. 2. Общая плотность электронных состояний SrZrO₃ при GGA (a) и mBJ (b) расчётах.

Таблица 2

Значения ширины запрещённой зоны SrHfO₃ и SrZrO₃

Система/ Расчёт	LDA	GGA-WC	GGA- PBEsol	GGA- PBE	mBJ	Эксперимент
SrHfO ₃	4.26	4.25	4.246	4.32	6.01	6.1 ¹⁸
SrZrO ₃	3.81	3.78	3.773	3.83	4.86	5.6 ¹⁹ , 5.22 ²¹

На рис. 3 приведены результаты GGA-PBE расчётов плотности электронных структуры для SrHfO₃ и SrZrO₃, легированных ионами Mn⁴⁺, с использованием метода LAPW. Видно, что после легирования ионами Mn⁴⁺ в запрещённой зоне появляются новые спин-вверх и спин-вниз электронные состояния. Анализ парциальных электронных состояний показывает, что эти состояния в основном формируются за счет 3d – Mn⁴⁺ и расщепляются на две группы: t_{2g} (d_{yz} , d_{zx} , d_{xy}) и e_g ($d_{z^2-r^2}$, $d_{x^2-y^2}$). Кроме 3d-электронных состояний иона Mn⁴⁺, 2p-электронное состояние атома O тоже имеет вклад в возникновение t_{2g} и e_g состояний в обеих системах. В обеих системах t_{2g} и e_g состояния 3d иона Mn⁴⁺ гибридизируются с 2p-O состояниями атомов кислорода. Гибридизация между 2p-O с t_{2g} ионами

Mn^{4+} сильнее, чем гибридизация с e_g состояниями иона Mn^{4+} . Это говорит о том, что $2p-O$ и t_{2g} спин-вверх электронные состояния ближе по энергии друг к другу, и t_{2g} спин-вверх энергетический уровень более стабильный чем e_g .

М.Н.Ду в работе [7], обсуждая влияние гибридизации в процесс излучения, предположил, что слабая гибридизация между ионами Mn^{4+} -лиганд обычно приводит к более высокой энергии красного излучения. Так как вклад $2p-O$ в t_{2g} и e_g состояния $3d$ иона Mn^{4+} в обеих системах почти одинаков получается, что энергия красного излучения $SrHfO_3:Mn^{4+}$ должна быть близка к $SrZrO_3:Mn^{4+}$ (1.868 эВ [21]), так как эта величина для $SrHfO_3:Mn^{4+}$ еще не измерена.

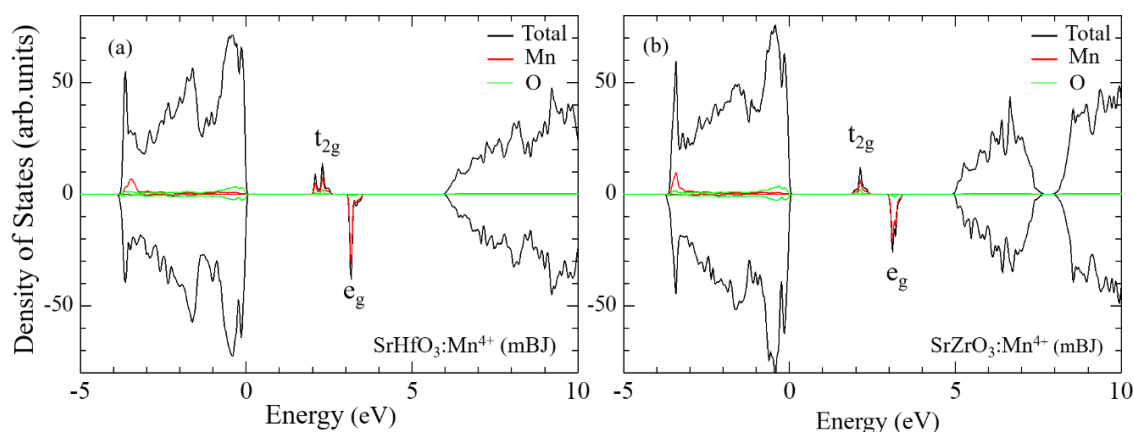


Рис. 3. Плотность электронных состояний $SrHfO_3:Mn^{4+}$ и $SrZrO_3:Mn^{4+}$ в рамках mBJ метода расчета. Вклад парциальных электронных состояний ионов Mn^{4+} и O в общую электронную плотность $SrHfO_3:Mn^{4+}$ и $SrZrO_3:Mn^{4+}$.

Как было отмечено выше, метод mBJ+U является хорошим инструментом для описания систем с d (и f) электронами. На рис. 4 приведены результаты спин-поляризованных mBJ+U расчетов для $SrZrO_3:Mn^{4+}$ и $SrHfO_3:Mn^{4+}$ соответственно. Параметр Хаббарда $-U$ введен для учета сильно-локализованных $3d$ -электронов иона Mn^{4+} . Общая картина плотности электронных состояний в рамках mBJ+U расчётов с разными значениями параметра U не изменится. Однако энергетическая разница e_g и t_{2g} состояний с увеличением значений параметра U расширяется. С увеличением значения параметра U , t_{2g} состояния приближаются к уровню Ферми, а e_g состояния приближаются к более низкому уровню зоны проводимости для обеих систем.

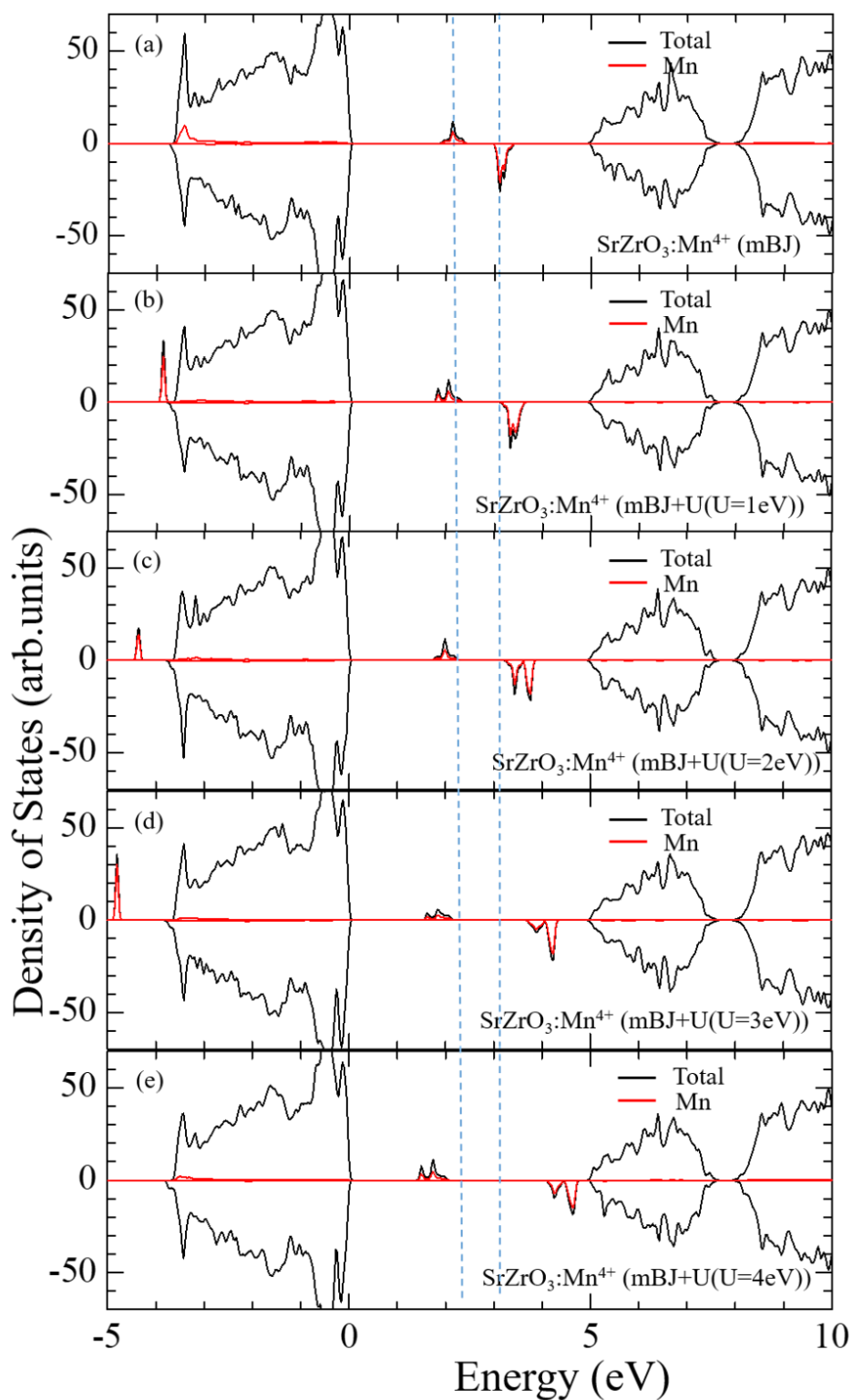


Рис. 4. Плотность электронных состояний $\text{SrZrO}_3:\text{Mn}^{4+}$ в рамках mBJ+U при различных значениях параметра U: (a) U=0 эВ; (b) U=1 эВ; (c) U=2 эВ; (d) U=3 эВ; (e) U=4 эВ.

Заключение

В настоящей работе проведен анализ электронной структуры в рамках расчетов из первых принципов для нелигированных и Mn^{4+} легированных $SrZrO_3$ и $SrHfO_3$ систем с различными схемами расчёта. Результаты расчетов ширины запрещенной зоны нелигированных $SrZrO_3$ и $SrHfO_3$, полученных с помощью mBJ метода, близки к экспериментальным данным. Гибридизация между $3d-Mn^{4+}$ и $2p-O$ в $SrZrO_3:Mn^{4+}$ и $SrHfO_3:Mn^{4+}$ почти одинакова и, таким образом, получается, что энергия красного излучения $SrHfO_3:Mn^{4+}$ должна быть близка к 1.868 эВ. Учёт параметра Хаббарда U при mBJ+ U методе хорошо описывает природу $d-d$ орбитальных взаимодействий иона Mn^{4+} в $SrZrO_3$ и $SrHfO_3$. Полученное значение параметра $10Dq$ с mBJ+ U при $U=2.91$ эВ соответствует экспериментальным данным для иона Mn^{4+} в $SrZrO_3$. Для исследования электронной структуры Mn^{4+} легированных фосфорных материалов на основе результатов наших расчётов рекомендуется применение mBJ+ U метода.

Благодарность

Работа была частично поддержана фондом Объединенного исследовательского центра экологически чистых технологий и материаловедения (проект № 30009, 30012) (ZAIKEN), Университета Васэда, Японии.

Работа была поддержана Международным инновационным центром нанотехнологий СНГ (гранты №21-106 и №21-108).

ЛИТЕРАТУРА

1. Philippe F. S., Anthony B. P., Dirk P. Selecting conversion phosphors for white light-emitting diodes. Journal of The Electrochemical Society, 2011, №158 (6), pp. 37-54.
2. Brik M. G., Srivastava A. M. On the optical properties of the Mn^{4+} ion in solids. Journal of luminescence, 2013, v. 133, pp. 69-72.
3. Brik M. G. Srivastava A. M. Comparative crystal field analysis of energy level schemes and nephelauxetic effect for Cr^{4+} , Cr^{3+} , and Mn^{4+} ions in $Y_2Sn_2O_7$ pyrochlore. Optical Materials, 2013, v.35 (6), pp. 1251–1256.
4. Zhydachevskii Ya. et al. Mn -doped $YAlO_3$ crystal: a new potential TLD phosphor. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, vol. 227, pp. 545–550, 2005.
5. Yamin Li, Shuai Qi, Panlai Li, Zhijun Wang. Research progress of Mn doped phosphors. RSC Advances, 2017, v. 7, pp. 38318-38334.
6. Zhuang Y.X., Katayama Y., Ueda J., S. Tanabe. A brief review on red to near-infrared persistent luminescence in transition-metal-activated phosphors. Opt. Mater, 2014, v.36 (11), pp. 1907–1912.
7. Du M. H. Chemical trends of Mn^{4+} emission in solids. J. Mater. Chem. C. 2014, v.2, pp. 2475–2483.
8. Xu Y. K., Adachi S. Properties of $Na_2SiF_6:Mn^{4+}$ and $Na_2GeF_6:Mn^{4+}$ red phosphors synthesized by wet chemical etching. J. Appl. Phys., 2009, v. 105, pp. 013525–013530.
9. Srivastava A. M., Brik M. G., Comanzo H. A. et al. Luminescence of Mn^{4+} in the Orthorhombic Perovskites, $ASnO_3$ ($A=Ca, Sr$). Journal of Solid-State Science and Technology, 2019, № 9 (1), 016009, 4 p.
10. Cho M. H., Lee Y. S. Electronic structure and red emission of Mn -ion-doped $SrZrO_3$. Journal of the Korean Physical Society, 2014, v. 64. № 12, pp. 1866–1871.

11. Nimai P., Santosh K. G., Ghosh P. S., et al. Probing local site environments and distribution of manganese in SrZrO₃: Mn; PL and EPR spectroscopy complimented by DFT calculations RSC Adv. 2015, v. 5, 17501–17507.
12. Amisi S. First-principles study of structural and vibrational properties of SrHfO₃ compared to SrZrO₃. Computational condensed mater. 2019, v.20, 00383, 7 p.
13. Wimmer E., Krakauer H., Weinert M., Freeman A.J. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule Phys. Rev. B, 1981, v. 24, № 2, pp. 864-875.
14. Blaha, P., Schwarz K., Madsen G.K., Kvasnicka D et al. Wien2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties Techn. Universität Wien, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
15. Perdew J. P., Kieron B., Matthias E. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 1997, v. 78, pp. 1396–1402.
16. Tran F., Blaha P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. Phys. Rev. Lett, 2009, v. 102. 226401, 4 p.
17. Dudar S.L., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+U study Physical Review B, 1998, v. 57, № 3, pp. 1505–1509.
18. Sousa M., Rossel C., Marchiori C. et al. Optical properties of epitaxial SrHfO₃ thin films grown on Si J. Appl. Phys, 2007, v. 102. 104103, 7 p.
19. Cavalcante L.S., Simoes A.Z., Sczancoski J.C., et al. SrZrO₃ powders obtained by chemical method: synthesis, characterization and optical absorption behavior. Solid State Sciences, 2007, v. 9, pp. 1020–1027.
20. Lee Y.S., Lee J.S., Noh T.W. et al. Systematic trends in the electronic structure parameters of the 4d transition-metal oxides SrMO₃ (M=Zr, Mo, Ru, and Rh) Phys. Rev. B, 2003, v. 67, pp. 113101–113109.
21. Srivastava A.M., Brik M.G. Electronic energy levels of the Mn⁴⁺ ion in the perovskite, CaZrO₃. Journal of Solid-State Science and Technology. 2013, v. 2, pp. 148–152.

З.УМАР, Ф.ШОКИР*, Ф.РАҶИМӢ**, М.СУБҲОНӢ, Т.ЯМАМОТО***

СОҲТОРИ ЭЛЕКТРОНИИ МАВОДҲОИ ФОСФОРИИ

SrZrO₃ ВА SrHfO₃ БО ИОНҲОИ ИЛОВАКАРДАШУДАИ MN⁴⁺

Маркази рушди инноватсионии илм ва технологияҳои нав,

Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон,

**Институти физикаю техникаи ба номи С.У.Умаров АМИТ,*

***Райсати Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон,*

****Институти илмӣ – тадқиқотии маводшиносӣ ва технологиии Кагами, Донишгоҳи Васэда, Токио, Япония*

Соҳтори электроники ду навъи маводи фосфории SrZrO₃:Mn⁴⁺ ва SrHfO₃:Mn⁴⁺ дар доираи назарияи функционали зичӣ бо истифодаи системаҳои гуногуни ҳисоббарорӣ: LDA, GGA, mBJ ва mBJ+U тадқиқ карда шуд. Қимати бузургии LDA ва GGA ҳисоби соҳаи мамнӯи маводҳои тозаи SrZrO₃ ва SrHfO₃ нисбат ба қиматҳои таҷрибаи амалӣ хурд аст. Лекин ҳисоббарорӣ дар доираи mBJ натиҷаи хуб дод. Гибридизатсияи байни 3d-Mn⁴⁺

ва $2p$ -O барои ҳарду система тадқиқ ва бо баҳисобгирии параметри Ҳаббард- U таъсири орбиталии $d-d$ электронҳои иони Mn^{4+} дар $SrZrO_3:Mn^{4+}$ ва $SrHfO_3:Mn^{4+}$ омӯхта шуд. Вобастагии параметри кристалии майдон $-10Dq$ аз параметри Ҳаббард- U барои қиматҳои гуногуни U муайян карда шуд. $mBJ+U$ -ҳисоби параметри кристаллии майдони ($10Dq$) иони Mn^{4+} дар $SrZrO_3$ ҳангоми $U=2.91$ эВ будан ба қимати эксперименталии он баробар аст.

Калимаҳои калидӣ: нанокристалли $SrMO_3$ ($M=Zr, Hf$), методи НФЗ, сохтори электронӣ, схемаи ҳисоби mBJ ва $mBJ+U$.

Z.UMAR, F.SHOKIR*, F.FRAHIMI**, M.SUBHONI, T.YAMAMOTO***

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF Mn^{4+} DOPED $SrZrO_3$ AND $SrHfO_3$ PHOSPHOR MATERIALS

Center of Innovative Development of Science and New Technologies,

National Academy of Sciences of Tajikistan,

S.U.Umarov Physical-Technical Institute NAST,

Presidium National Academy of Sciences of Tajikistan,

**Kagami Memorial Research Institute for Materials Science and Technology,*

Waseda University, Tokyo, Japan

The electronic structure of two phosphor materials $SrZrO_3:Mn^{4+}$ and $SrHfO_3:Mn^{4+}$ are investigated in the framework of density functional theory using various calculation schemes: LDA, GGA, mBJ , and $mBJ+U$. LDA and GGA-calculated value of the band gap of "pure" perovskites $SrZrO_3$ is significantly less than the experimental ones. However, calculations by mBJ method improve this problem. Hybridization between $3d-Mn^{4+}$ and $2p-O$ for both systems is considered. The $d-d$ orbital interactions of the Mn^{4+} ion in $SrZrO_3$ and $SrHfO_3$ are considered by taking into account the Hubbard- U parameter. The dependence of the crystal field parameter- $10Dq$ on the Hubbard parameter- U is studied with different values of the parameter U . The calculated crystal field parameter- $10Dq$ of the Mn^{4+} ion in $SrZrO_3$ by $mBJ+U$ ($U=2.91$ eV) method is equal to the experimental one.

Key words: the nanocrystal $SrMO_3$ ($M=Zr, Hf$), DFT method, electronic structure, mBJ and $mBJ+U$, schemes of calculation.

УДК 669.017:669.3

Х.З.КАРАМБАХШОВ, Ш.Р.САМИХОВ, М.Г.БОБОМУЛЛОЕВ*, З.А.САФАРОВА,
Р.САИДИ**, А.РАХМОНИ, А.М.НЕЪМАТОВ, Н.М.ДЖАМОЛОВ, С.Ш.САФАРОВ

**МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ И КОНСЕРВАЦИИ
ИСТОРИЧЕСКИХ МЕДНЫХ ИЗДЕЛИЙ, НАЙДЕННЫХ ИЗ
АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ РАСКОПОК МЕС АЙНАК (АФГАНИСТАН)**

Институт химии им. В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистана,

**Национальный Музей Республики Таджикистан,*

***Университет Джавзиджан Министерства высшего образования*

Исламской Республики Афганистан.

Поступила в редакцию 17.07.2020 г.

В статье приведены результаты очистки и удаления патины с поверхности находок при помощи трилона Б, лимонной и муравьиной кислоты, также проведена сравнительная оценка преимуществ и недостатков использованных методов. Определен химический состав и выполнена консервация находок с применением сополимера полиметилметакрилата (ПММА).

Ключевые слова: медные находки, методы химической очистки, определение химического состава находок, консервация.

Химическая чистка патины (продукт коррозии) с поверхности металлических изделий является одним из основных и доступных способов в реставрационной практике [1]. В ранних работах мы сообщили о применении трилона Б [2,3] и муравьиной кислоты [4] для реставрации исторических медных изделий, найденных из археологических раскопок древнего комплекса Мес Айнак, находящегося в 60 км к югу от столицы Исламской Республики Афганистан, (1-ый век до нашей эры и 2-ой век нашей эры) [5].

По химическому составу коррозионный слой состоит из куприта $[Cu_2O]$, брошантита $[Cu_4(SO_4) \times Cu_4(OH)_2]$, антлерита $[Cu_3(SO_4) \times (OH)_4]$, познякита $[Cu_4(SO_4) \times (OH)_6 \times$

Адрес для корреспонденции: Сафаров Сайфидин, 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, Институт химии НАНТ. E-mail: safi@mail.ru

H₂O], атакамита [Cu₂Cl x (OH)₃], паратакамита [Cu₂Cl(OH)₃], малахита [Cu₂(CO₃) x Cu(OH)₂], азурита [2CuCO₃ x Cu(OH)₂] и герхардтита [Cu₂NO₃ x (OH)₃][6].

В данной работе мы приводим сравнительную характеристику метода химической очистки коррозионного слоя с поверхности медных изделий вышеназванного периода и археологического городища, с применением трилона Б, муравьиной и лимонной кислоты.

Находки с инверторными номерами МА049/F043, МА038/F21 (рис. 1, 3) были обработаны лимонной кислотой, а МА098/F, МА050/F019 (рис. 2, 4, 5) трилоном Б и МА046/F469, МА045/C233, МА045/C237 (рис. 6, 7, 8) муравьиной кислотой.

Таблица 1

Химический состав монет

Лаб. №	точечках	Cu	Sn	Pb	Zn	Другие металлы
МА049/F043	А	96.6	1.7	0.3	0.3	1.1
	Б	93.6	3.4	0.5	0.5	2.0
	В	87.1	5.2	2.2	3.1	1.7
МА098/F	А	95.9	1.5	0.4	0.3	1.2
	Б	93.4	2.9	0.5	0.7	1.9
	В	86.9	5.1	1.7	3.1	1.4
МА038/F21	А	96.4	1.6	0.2	0.4	1.3
	Б	93.1	2.7	0.6	0.5	2.0
	В	87.2	3.9	1.6	2.9	1.8
МА038/F21	А	96.1	1.7	0.5	0.4	1.2
	Б	93.6	3.4	0.5	0.5	2.0
	В	86.8	5.1	2.1	3.1	1.3
МА050/F019	А	95.9	1.8	0.4	0.5	1.1
	Б	93.6	3.4	0.5	0.5	2.0
	В	86.7	5.1	2.0	2.7	1.5
МА046/F469	А	96.7	1.6	0.2	0.3	1.3
	Б	93.4	2.4	0.5	0.6	2.0
	В	87.2	4.1	2.1	3.2	1.6
МА045/C233	А	96.5	1.6	0.5	0.4	1.2
	Б	93.7	3.0	0.4	0.5	2.0
	В	86.7	5.6	2.4	3.0	1.8
МА 45/C237	А	96.1	1.4	0.5	0.3	1.4
	Б	93.5	3.1	0.4	0.5	1.8
	В	87.4	4.7	2.1	3.2	1.3

Другие металлы: As, Fe, Au, Ag, Ni, Co, Bi.



а б

ДО ОЧИСТКИ



в г

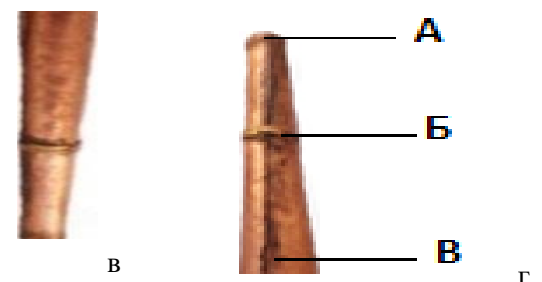
ПОСЛЕ ОЧИСТКИ

Рис. 1. Свещильник, Инв. номер МА049/Ф043.



а б

ДО ОЧИСТКИ



в г

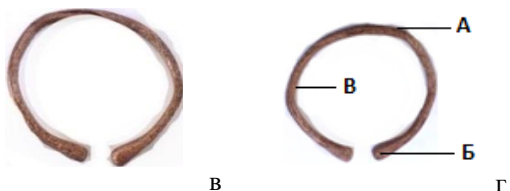
ПОСЛЕ ОЧИСТКИ

Рис. 2. Находка в виде свистка, Инв. номер МА098/Ф.



а б

ДО ОЧИСТКИ



в г

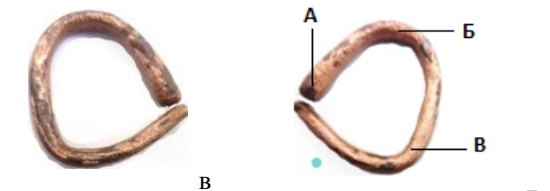
ПОСЛЕ ОЧИСТКИ

Рис. 3. Браслет, Инв. номер МА038/Ф21.



а б

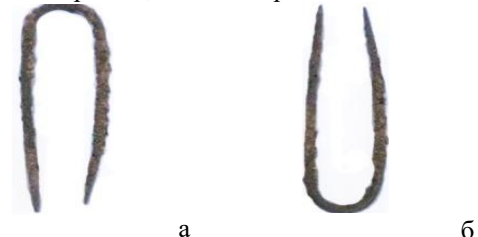
ДО ОЧИСТКИ



в г

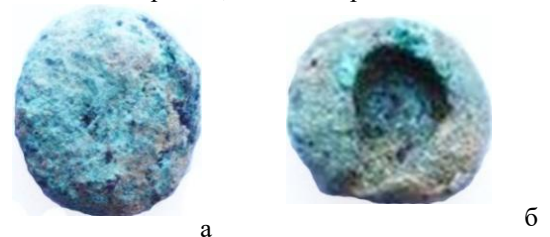
ПОСЛЕ ОЧИСТКИ

Рис. 4. Браслет, Инв. номер МА047/Ф.



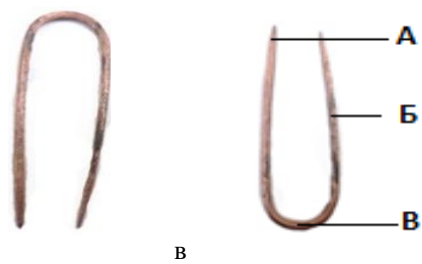
а б

ДО ОЧИСТКИ



а б

ДО ОЧИСТКИ



после очистки

Рис. 5. Прибор для причёски волос, Инв. номер МА050/F019.



после очистки

Рис. 6. Шлак (вероятно заготовка для изготовления напёрстка), Инв. номер МА046/F469



до очистки



после очистки

Рис. 7. Медная монета, Инв. номер МА 045/С233.



до очистки



после очистки

Рис. 8. Медная монета, Инв. номер МА 045/С237.

Эксперименты и результаты:

Лимонная кислота является слабой органической кислотой, она очень плохо взаимодействует с большинством металлов, а вот с их окислами очень даже не плохо [7].

Эксперимент: после механической очистки поверхности находок (рис. 1, 3) с водным раствором мыла и соды находки были перенесены в сосуд, содержащий дистиллированную воду. Их прокипятили 2 раза по 12 часов, меняя воду. Потом находки перенесли в сосуд, содержащий заранее приготовленный 15-и процентный водный раствор лимонной кислоты и оставили при комнатной температуре на 96 часов. Время от времени их доставали из раствора, промывали дистиллированной водой и зубной щеткой и вновь погружали в раствор. После этого находки вновь погружали в сосуд, содержащий дистиллированную воду и кипятили 3 раза по 12 часов, меняя воду.

Выводы: Лимонная кислота, как слабая органическая кислота, может хорошо очистить только окиси, но не всю патины и это займет много времени при работе. После обработки находок лимонной кислотой их требуется еще раз обрабатывать муравьиной кислотой на 2-3 часа или трилоном Б на 24-48 часов (рис. 1, 3).

Трилон Б или *динатриевая соль этилендиамин тертауксуной кислоты* также широко применяется для очистки поверхностей медных находок от патины [2].

Эксперимент: находки (рис. 2, 4, 5), промыли водой и погрузили в сосуд, содержащий 10-и процентный раствор трилона Б, оставили на 72 часа при комнатной температуре. Время от времени их извлекали из раствора, промывали дистиллированной водой, используя зубную или бронзовую щетку. После этого доставали находки из раствора, промывали водой, помещали в сосуд с дистиллированной водой и кипятили 2 раза по 24 часа, заменяя раствор.

Выводы: трилон Б может снять патины с поверхности находок. Однако, в некоторых случаях требуется дополнительно обрабатывать находки в течение 36 часов трилоном Б, затем ещё раз обработать этим же раствором или на 1 - 2 часа 10-и процентным раствором муравьиной кислоты (рис. 2, 4, 5).

Муравьиная кислота является очень эффективным химическим реагентом для удаления патины с поверхности медных находок [3].

Эксперимент: находки с инверторными номерами MA046/F469, MA045/C233, MA045/C237 (рис. 6, 7, 8) были обработаны 10-и процентным раствором муравьиной кислоты в течение 2 - 3 часов при комнатной температуре, и после этого их извлекали из раствора, промывали водой, помещали в сосуд с дистиллированной водой и кипятили 2 раза по 24 часа, заменяя раствор.

Выводы: 10-и процентный раствор муравьиной кислоты при очистке находок MA046/F469, MA045/C233, MA045/C237 (рис. 6, 7, 8) показал очень хорошие результаты – удалял полностью патины с поверхности находок за короткий промежуток времени. Тем не менее, в связи с ее агрессивностью было бы неразумным рекомендовать её первым способом при выборе реагентов для удаления патины других находок из этой серии.

Химический состав находок определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии на спектрометре марки Varian Techtron AA-4 и индуктивно-двойной плазменной эмиссионной спектроскопии на спектрометре Phillips Pv84901CP [3, 8].

Эксперимент: Пробы для анализа были отобраны из трех различных областей каждой находки по 5-10 мг (рис. 1-8 области А, Б, С). Ход проведения анализа мы описали в нашей ранее опубликованной работе [3], и полученные результаты о проделанной работе приведены в табл. 1.

Выводы: Как видно из табл. 1 пробы, отобранные из области А, содержат в процентах 95.9 - 96.6 Cu, 1.4 - 3.9 Sn, 0.2 - 0.5 Pb, 0.2 - 0.5 Zn, 1.1 - 2.0 другие элементы; из области Б 93.1 - 93.6 Cu, 2.4 - 3.9 Sn, 0.4 - 0.6 Pb, 0.5 - 0.7 Zn, 1.4 - 2.0 другие элементы; из области В 86.7 - 87.4 Cu, 3.9 - 5.6 Sn, 1.6 - 2.1 Pb, 2.9 - 3.2 Zn, 1.3 - 1.8 другие элементы As, Fe, Au, Ag, Ni, Co, Bi. Вероятно, все находки были изготовлены из одинакового по составу сплава, и, поскольку области А и Б соприкасались больше с окружающей средой, чем область В, концентрация меди на данных образцах уменьшена.

Консервация находок: В специализированной литературе рекомендованы различные средства для образования защитного слоя на поверхности медных изделий, как, например, лаки, ПММА (Paraloid B 72) или воск [1, 9].

Эксперимент: После извлечения находок из дистиллированной воды, их оставили при комнатной температуре на 24 часа и просушили при 105°C в течение еще 24-х часов. Затем дали остыть находкам до комнатной температуры, нанесли маленькой кисточкой 10-и процентный раствор ПММА на поверхность находок и дали раствору полностью испариться.

Выводы: Образование защитного слоя на поверхности находок с ПММА (рис. 1 - 8 в, г) с одной стороны незначительно влияет на внешний вид находок, с другой стороны защищает их от соприкосновения с окружающей средой (влага, воздух и свет). ПММА может быть рекомендован для консервации данной серии находок.

Признательность

Авторы благодарят Министерство Metallургии и Нефти Исламской Республики Афганистан, Всемирный Банк (грант PMU, H699-AF/P118925), Министерство Культуры и Информации Исламской Республики Афганистан, а также Посольство Республики Таджикистан в г. Кабуле и Посольство Исламской Республики Афганистан в г. Душанбе за финансовую и всестороннюю поддержку при выполнении исследовательских работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Viljus A., Viljus M. The Conservation of Early Post-Medieval Period Coins Found in Estonia. - Journal of Conservation and Museum Studies, 2012, № 10 (2), pp. 30-44.
2. Самихов Ш.Р., Карамбахшов Х.З., Бобомуллоев М.Г., Сафарова З.А., Собири М.Р., Сафаров С.Ш. Анализ и химическая очистка исторических медных монет трилоном Б. – Вестник Таджикского национального университета, 2018, № 1, с. 177-183.
3. Карамбахшов Х.З., Бобомуллоев М.Г., Сафарова З.А., Мубориз М.Х., Самихов Ш.Р., Сафаров С.Ш. Анализ и восстановление серии медных монет, найденных при археологических раскопках (Мес-Айнак, Афганистан). – Доклады АН РТ, 2017, № 9(60), с. 447-451.
4. Bobomulloev M., Abdulloeva P., Abdurozikova R., Safarova Z., Khalikova M. Safarov S. Full restoration of copper coins of Mes Aynak archaeological site, – Materials of International conference. – Dushanbe, 2015, pp. 97-99.
5. Довуди Д. Древнее городище Мес Айнак. – Душанбе: «ЭР-граф», 2017, 237 с.
6. Карамбахшов Х.З., Самихов Ш.Р., Бобомуллоев М.Г., Сафарова З.А., Собири М. Р., Сафаров С.Ш. Механизм коррозии, анализ и химическая очистка серии исторических медных монет. – Вестник Таджикского технического университета, 2018, № 2(42), с. 46-50.
7. Интернет ресурсы, 2018. Хороша ли лимонная кислота для чистки монет. <http://sezonkora.ru/chistka-monet/chistim-monetyi-limonnoy-kislotoy>
8. Rajipac W. The development of copper alloy metallurgy in Thailand in the pre-Buddhist period, with special presence to high-tin bronzes . Dissertation. – London, 1983, 513 p.
9. Marusic K. Protection of patinated bronze by non-toxic inhibitors. Dissertation, – Zegreb, 2010, 215 p.

Ҳ.З.КАРАМБАХШОВ, Ш.Р.САМИҲОВ, М.Ғ.БОБОМУЛЛОЕВ*, З.А.САФАРОВА,
Р.САИДИ**, А.РАҲМОНИ, А.М.НЕЪМАТОВ, Н.М.ДЖАМОЛОВ, С.Ш.САФАРОВ

УСУЛҲОИ ПОККОРИИ ХИМИЯВИИ БОЗЁФТҲОИ ТАЪРИХИИ МИСИИ АЗ ЁДГОРИИ МИСИ АЙНАКИ АФҒОНИСТОН ДАРЁФТШУДА

*Институти химияи ба номи В.И.Никитини
Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон,
*Осорхонаи миллии Ҷумҳурии Тоҷикистон,
**Донишгоҳи Джавзиджан - Вазорати маълумот олии
Ҷумҳурии Исломии Афғонистон.*

Дар мақола натиҷаҳои поккорӣ ва дурсозии занги таърихӣ аз бозёфтҳои мисӣ ба воситаи Трилон Б ва кислотаҳои лимӯву мӯрча оварда шудааст. Инчунин афзалият ва норасоҳои усулҳои истифодашуда баҳогузорӣ шудаанд. Таркиби химиявии бозёфтҳоро муайян намуда онҳо ба воситаи полимери ПММА виқояка карда шудаанд.

Калимаҳои калидӣ: бозёфтҳои мисӣ, усулҳои поккорӣ химиявӣ, муайёнсозии таркиби химиявӣ, виқоя.

H.Z.KARAMBAKHOV, Sh.R.SAMIHOV, M.GH.BOBOMULLOEV*, Z.A.SAFAROVA,
SAYDY RAHILA**, RAHMANI ABDULHALIM, A.M.NEMATOV, N.M.JAMOLOV,
S.Sh.SAFAROV

METHODS OF CHEMICAL CLEANING AND CONSERVATION OF HISTORICAL COPPER MATERIALS, FOUND FROM ARCHAEOLOGICAL SITE MES AYNAK (AFGHANISTAN)

*V.I.Nikitin, Institute of Chemistry, Nationaly Academi of Sciences of Tajikistan
*National museum of Republic of Tajikistan
**University of Jawzjan province, Ministry of High education
of Islamic Republic of Afghanistan*

In this paper the results of cleaning and removing of patina from surface of finds by using trilon B, citric and formic acids are presented and comparative estimate, preference and disadvantage used methods are conducted. The chemical composition is determined and conservation of finds by using copolymer polymethyl methacrylate (PMMA) is conducted.

Key words: copper finds, methods of chemical cleaning, determination of chemical composition of finds and conservation.

УДК 669.76+542.943

Ё.Дж.ХОЛОВ*, И.Н.ГАНИЕВ, Дж.Х.ДЖАЙЛОЕВ, Н.И.ГАНИЕВА**

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО
СПЛАВА E-AlMgSi (“алдрей”) С КАЛЬЦИЕМ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ**

*ГНУ «Институт химии им. В.И.Никитина»
Национальной академии наук Таджикистана,
*Дангаринский государственный университет,
**Таджикский технический университет им.М.С.Осими*

Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с кальцием. Установлено, что добавки кальция к сплаву E-AlMgSi (“алдрей”) уменьшают его стойкость к окислению в твердом состоянии. Показано, что окисление сплавов протекает по гиперболическому механизму и имеет порядок $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Ключевые слова: алюминиевый сплав E-AlMgSi (“алдрей”), кальций, термогравиметрия, высокотемпературное окисление, скорость окисления, энергия активации.

При создании новых материалов, предназначенных для работы в особо жёстких условиях, встаёт задача придания им коррозионной стойкости, практическое решение которой связано с уровнем знаний в области высокотемпературного окисления металлов и сплавов.

При использовании проводниковых алюминиевых сплавов для изготовления тонкой проволоки, например обмоточного провода и т.д., могут возникнуть определённые сложности в связи с их недостаточной прочностью и малым числом перегибов до разрушения [1].

В последние годы разработаны алюминиевые сплавы, которые даже в мягком состоянии обладают прочностными характеристиками, позволяющими использовать их в качестве проводникового материала [2, 3].

Адрес для корреспонденции: Джайлоев Джамиед Хусейнович. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина» НАНТ.
E-mail: husenzod85@mail.ru

Одним из проводниковых сплавов является алюминиевый сплав E-AlMgSi (“алдрей”), который относится к термоупрочняемым сплавам. Он отличается высокой прочностью и хорошей пластичностью. Данный сплав при соответствующей термической обработке приобретает высокую электропроводность. Изготовленные из него провода используются почти исключительно для воздушных линий электропередач [1, 3].

В связи с тем, что линии электропередачи из алюминия и его сплавов эксплуатируются в открытой атмосфере, вопросы повышения коррозионной стойкости сплавов являются актуальными.

Целью настоящего сообщения является изучение влияния добавок кальция на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”), химического состава мас. %: $Si - 0.5$; $Mg - 0.5$. Для решения поставленной задачи применяли метод термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов [4-10].

Синтез сплавов проводился в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-800 °С. В качестве шихты при получении сплава E-AlMgSi использовали алюминий марки А6, который дополнительно легировался расчётным количеством кремния и магния. При легировании алюминия кремнием учитывался имеющийся в составе первичного алюминия кремний (0.1 мас. %) металлический. Магний, завернутый в алюминиевую фольгу, вводился в расплав алюминия с помощью колокольчика. Металлический кальций вводился в расплав в завернутом в алюминиевую фольгу виде. Химический анализ полученных сплавов на содержание кремния и магния проводился в Центральной заводской лаборатории ГУП “Таджикская алюминиевая компания”. Состав сплавов также контролировался взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении веса сплавов более, чем на 1-2% отн. синтез сплавов проводился заново.

Окисление алюминиевого сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного кальцием, в атмосфере воздуха проводилось при постоянных температурах 823, 773 и 723 К. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления исследуемых сплавов представлены на рис. 1. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени (t). Процесс окисления сплавов интенсивно протекает в первые 10-20 минут и носит прямолинейный характер, то есть защитные свойства образующейся тонкой оксидной плёнки на поверхности исследуемых образцов из сплавов проявляются на ранних стадиях процесса окисления. Истинная скорость окисления исходного сплава и сплава, содержащего 0.01% кальция, изменяется от $2.89 \cdot 10^{-4}$ до $2.91 \cdot 10^{-4}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$, а величины эффективной энергии активации сплавов колеблются в диапазоне 128.5÷124.1 кДж/моль, соответственно при изученной температуре 773 К (табл. 1). Далее, в связи с формированием плотного защитного оксидного слоя процесс окисления затормаживается, и кривые приобретают гиперболический вид, о чём свидетельствуют непрямолинейность квадратичных кинетических кривых окисления (рис. 2) и аналитические зависимости $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 4$ (табл. 2). Последнее свидетельствует о том, что процесс высокотемпературного окисления исследуемых сплавов не подчиняется параболическим

законам роста оксидной плёнки в выбранном температурном интервале исследования (рис. 1, 2 и табл. 1, 2).

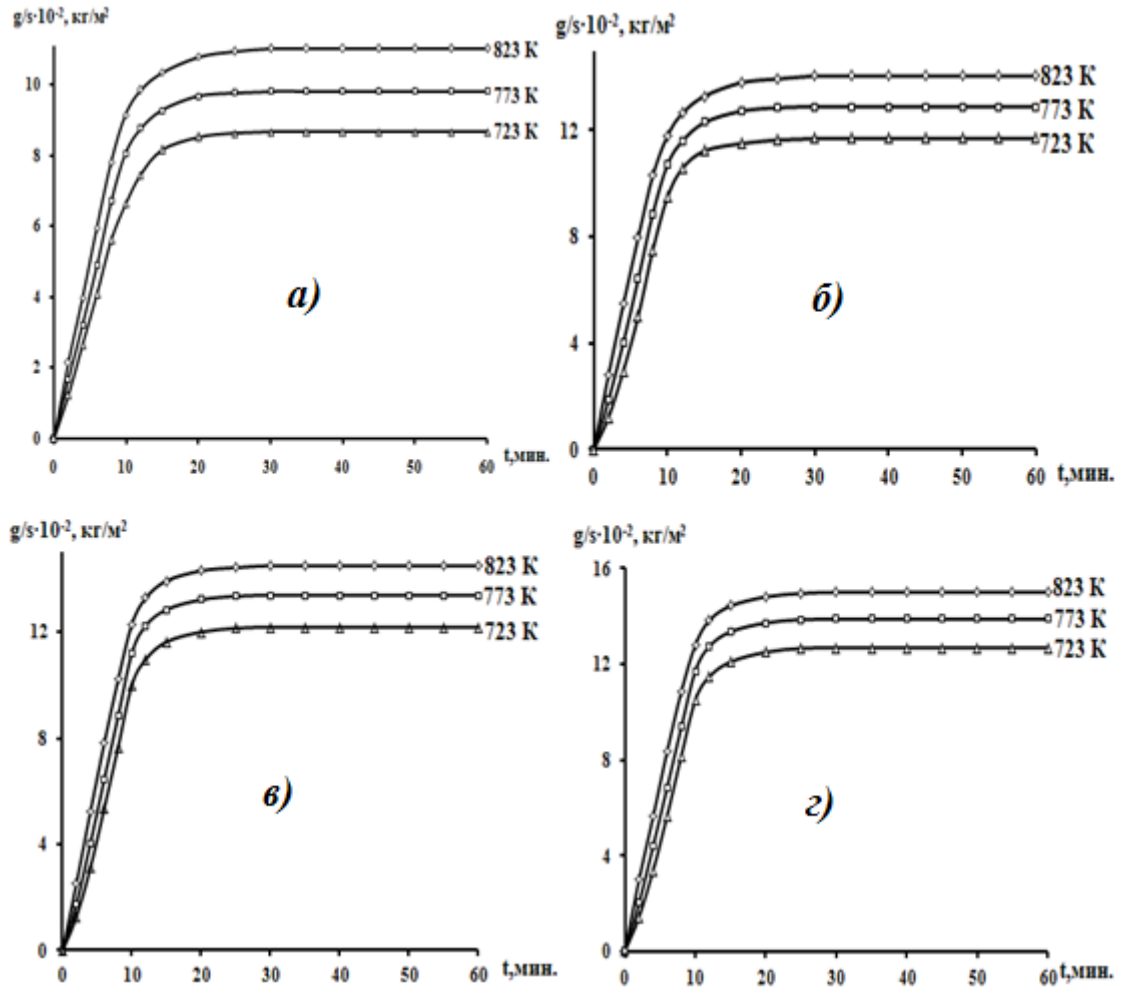


Рис. 1. Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава E-AlMgSi (“алдрей”) (а), легированного кальцием, мас. %: 0.05 (б); 0.1 (в); 0.5 (г).

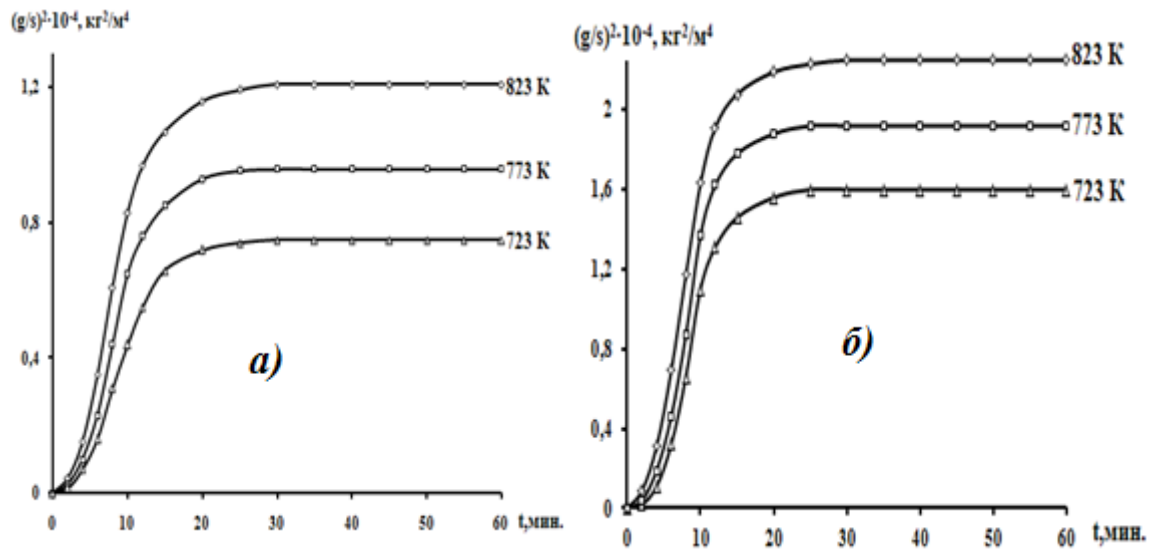


Рис. 2. Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава E-AlMgSi (“алдрей”) (а), легированного 0.5 мас.% кальцием (б).

Таблица 1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с кальцием, в твёрдом состоянии

Содержание кальция в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	723	2.67	128.5
	773	2.89	
	823	3.28	
0.01	723	2.69	124.1
	773	2.91	
	823	3.31	
0.05	723	2.73	119.5
	773	2.94	
	823	3.35	
0.1	723	2.77	112.6
	773	3.01	
	823	3.41	
0.5	723	2.81	104.9
	773	3.07	
	823	3.46	

Кинетические параметры процесса окисления сплавов зависят от структуры оксидной плёнки. Окисление сплавов до 1 часа не приводит к росту удельной массы. Максимальное значение истинной скорости окисления и минимальные величины эффективной энергии активации процесса соответствуют сплавам, содержащим 0.01 и 0.05 мас.% кальция, которые характеризуются высокой энергией взаимодействия компонентов в твёрдом состоянии (табл. 1).

Таблица 2

Результаты обработки квадратичных кинетических кривых процесса окисления
алюминиевого сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с кальцием, в твёрдом состоянии

Содержание кальция в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R
0.0	723	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.001x^3 - 0.044x^2 + 0.973x$	0.981
	773	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.001x^3 - 0.038x^2 + 1.109x$	0.988
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-8}x^4 + 0.002x^3 - 0.041x^2 + 1.289x$	0.994
0.01	723	$y = -0.5 \cdot 10^{-3}x^4 - 0.001x^3 - 0.011x^2 + 1.000x$	0.981
	773	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^4 + 0.001x^3 - 0.057x^2 + 1.426x$	0.987
	823	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^4 + 0.001x^3 - 0.078x^2 + 1.719x$	0.994
0.05	723	$y = -0.5 \cdot 10^{-3}x^4 + 0.001x^3 - 0.046x^2 + 1.260x$	0.974
	773	$y = -0.6 \cdot 10^{-9}x^4 + 0.001x^3 - 0.045x^2 + 1.414x$	0.987
	823	$y = -0.5 \cdot 10^{-2}x^4 + 0.002x^3 - 0.088x^2 + 1.840x$	0.995
0.1	723	$y = -0.5 \cdot 10^{-3}x^4 - 0.001x^3 - 0.016x^2 + 1.122x$	0.978
	773	$y = -0.5 \cdot 10^{-2}x^4 - 0.001x^3 - 0.038x^2 + 1.404x$	0.984
	823	$y = -0.6 \cdot 10^{-5}x^4 + 0.001x^3 - 0.073x^2 + 1.770x$	0.991
0.5	723	$y = -0.5 \cdot 10^{-3}x^4 - 0.001x^3 - 0.022x^2 + 1.214x$	0.981
	773	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^4 + 0.001x^3 - 0.047x^2 + 1.521x$	0.986
	823	$y = -0.5 \cdot 10^{-1}x^4 + 0.002x^3 - 0.087x^2 + 1.924x$	0.993

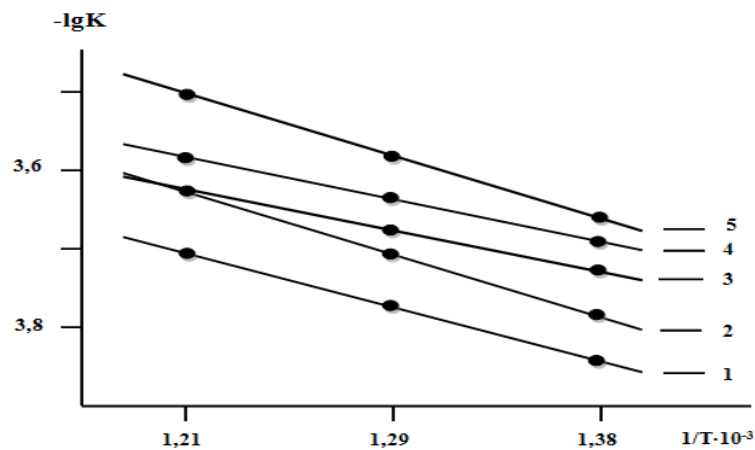


Рис. 3. Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого сплава E-AlMgSi (“алдрей”) (1), легированного кальцием, мас.‰: 0.01(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5).

В координатах $-\lg K - 1/T$ кривые процесса высокотемпературного окисления представляются прямыми линиями (рис. 3), по углу наклона которых рассчитана эффективная энергия активации сплавов.

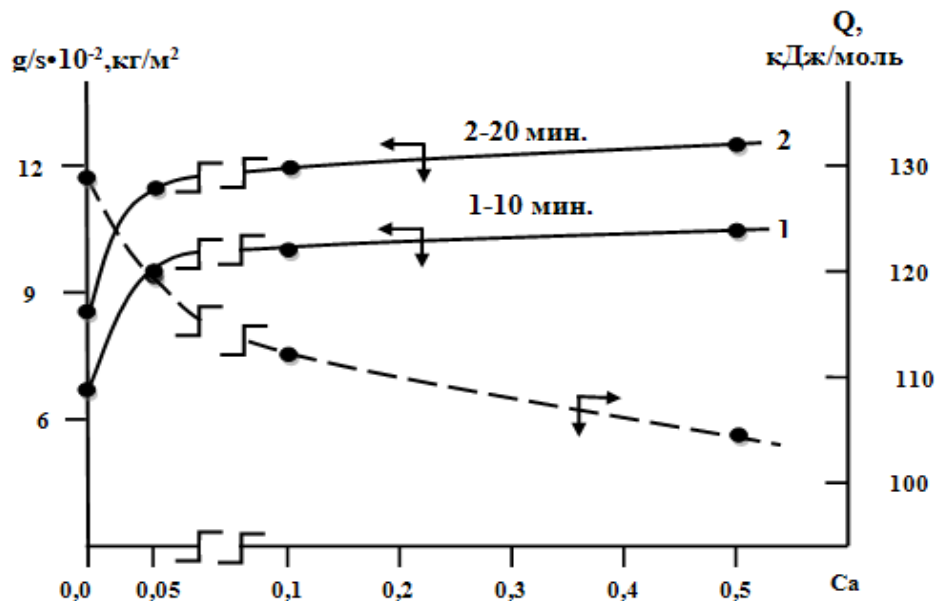


Рис. 4. Изохроны окисления (723К) алюминиевого сплава E-AlMgSi (“алдрей”), легированного кальцием.

Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплавов системы E-AlMgSi-Ca характеризуются монотонным повышением истинной скорости окисления и снижением эффективной энергии активации при содержании легирующего компонента в исходном сплаве E-AlMgSi до 0.05 мас.%. (рис. 4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Усов В.В., Займовский А.С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике. – М.: Госэнергоиздата, 1957, т. II, 184 с.
2. Алюминиевые сплавы: свойства, обработка, применение. Под ред. Л.Х.Райтбарга. Изд. 13-е, перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1979, 679 с.
3. Альтман М.Б. и др. Промышленные алюминиевые сплавы. – М.: Металлургия, 1984, 528 с.
4. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Ганиева Н.И. О коррозионном потенциале сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl. – Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И.Носова. 2018, т. 16, № 3, с. 109-119.
5. Иброхимов П.Р., Ганиев И.Н., Рахимов Ф.А., Обидов З.Р. Кинетика окисления сплава Zn0.5Al, легированного молибденом, в твердом состоянии. – Известия АН РТ. Отд. физ.-мат., геол., хим. и тех. наук, 2020, № 2 (179), с. 49-55.
6. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al-6 мас.% Li, модифицированного церием. – Металлы. 2018, № 3, с. 33-38.
7. Ганиев И.Н., Рашидов А.Р., Одиназода Х.О., Сафаров А.Г., Джайлоев Дж.Х. Влияние добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7Е. – Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2020, № 3, с. 4-12.
8. Ганиев И.Н., Бокиев Л.А., Хахимов А.Х., Джайлоев Д.Х., Якубов У.Ш. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с церием. – Вестник Таджикского технологического университета. 2020, т. 23, № 8, с. 35-38.

9. Джайлоев Д.Х., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Якубов У.Ш., Хакимов А.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием. – Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019, № 4 (30), с. 34-39.
10. Джайлоев Д.Х., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Азимов Х.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18 с кальцием. – Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2018, № 4, с. 219-225.

Ё.Ҷ.ХОЛОВ*, И.Н.ҒАНИЕВ, Ҷ.Ҳ.ҶАЙЛОЕВ, Н.И.ҒАНИЕВА**

КИНЕТИКА И ОКСИДШАВИИ ХҶЛАИ АЛЮМИНИЙИ НОҚИЛИИ E-ALMgSi (“алдрей”) БО КАЛСИЙ ДАР ҲОЛАТИ САХТ

*Институти кимиёи ба номи В.И.Никитини Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон,
Донишгоҳи давлатии Дангара,

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

Кинетикаи оксидшавии хӯлаи алюминийи ноқилии E-ALMgSi (“алдрей”) бо калсий, бо роҳи термогравиметрӣ омӯхта шудааст. Муайян карда шуд, ки иловаҳои калсий ба хӯлаи E-ALMgSi муқовимати оксидшавиро дар ҳолати сахт паст мекунад. Нишон дода шудааст, ки оксидшавии хӯлаҳо аз рӯи механизми гипербола мегузарад ва дорои тартиботи $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ аст.

Калимаҳои калидӣ: хӯлаи алюминийи E-ALMgSi (“алдрей”), калсий, термогравиметрия, оксидшавӣ, суръати оксидшавӣ, энергияи фаъол.

Y.J.KHOLOV*, I.N.GANIEV, J.H.JAYLOEV, N.I.GANIEVA**

KINETICS OXIDATION ALUMINUM CONDUCTIVE OF ALLOY E-ALMgSi (“aldrey”) WITH CALCIUM IN THE SOLID STATE

*V.I.Nikitin Institute of Chemistry, National Academy of Sciences of Tajikistan,
Dangara State University,

***Tajik Technical University named after academician M.S.Osimi*

The kinetics of oxidation of the aluminum conductive alloy E-ALMgSi (“aldrey”) with calcium was investigated by thermogravimetry. It has been established that calcium additions to the E-ALMgSi alloy (“aldrey”) reduce its resistance to oxidation in the solid state. It is shown that the oxidation of alloys proceeds according to a hyperbolic mechanism and is of the order of $10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Key words: aluminum alloy E-ALMgSi (“aldrey”), calcium, thermogravimetry, high-temperature oxidation, oxidation rate, activation energy.

УДК 541.123.7

Л.СОЛИЕВ, М.Т.ЖУМАЕВ, О.Р.ТУРАЕВ, Н.В.ОЛИМДЖОНОВА, Х.Р.МАХМАДОВ

РАСТВОРИМОСТЬ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ПРИ 75 °С

Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни

Поступила в редакцию 07.10.2020 г.

Рассмотрены результаты изучения растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 75°С и строения ее диаграммы при данной температуре. Установлено, что при данных условиях поле кристаллизации NaHCO_3 (нахколит) занимает значительную часть диаграммы и оно связано с её малой растворимостью.

Ключевые слова: растворимость, равновесие, жидкая фаза, химический анализ, кристаллооптический анализ, диаграмма, геометрические образы.

Четырехкомпонентная система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ является составной частью более сложной шестикомпонентной системы $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$ состояния фазовых равновесий, в которой определяют условия утилизации жидких отходов алюминиевого производства.

Сточные воды отделений регенерации криолита алюминиевых заводов содержат фториды, карбонаты, гидрокарбонаты и сульфаты натрия и кальция [1-2]. Процессы кристаллизации и растворения солей в водных растворах этих отходов определяются закономерностями фазовых равновесий в шестикомпонентной системе $\text{Na,Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{HCO}_3,\text{F-H}_2\text{O}$, состоящей из пяти- и четырехкомпонентных систем.

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 75°С методом растворимости с целью установления концентрационных параметров положения её геометрических образов и соотношения полей кристаллизации индивидуальных равновесных твёрдых фаз. Ранее [3] при 75°С методом трансляции были установлены фазовые равновесия исследуемой системы и построена её фазовая диаграмма.

Адрес для корреспонденции: Жумаев Маъруфҷон Тағоймуротович, 734003, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки 121, Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни. E-mail: jumaev_m@bk.ru

Равновесными твёрдыми фазами исследуемой системы при 75°C являются: Na_2SO_4 – тенардит (Те); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – С×1; NaHCO_3 – нахколит (Нх); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – трона (Тр); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ – беркеит (Бр) [4, 5].

Для опытов были использованы следующие реактивы: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (хч); Na_2CO_3 (ч); NaHCO_3 (ч). Опыты проводили согласно методу донасыщения [6].

Исходя из данных литературы [4, 5] нами предварительно были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами, соответствующими инвариантным точкам составляющих следующие трёхкомпонентные системы, которые входят в состав исследуемой четырёхкомпонентной системы: Na_2SO_4 – Na_2CO_3 – H_2O ; Na_2SO_4 – NaHCO_3 – H_2O и Na_2CO_3 – NaHCO_3 – H_2O при 75°C. Затем, исходя из схемы трансляции инвариантных точек уровня трёхкомпонентного состава на уровень четырёхкомпонентного состава [3], приготовленные насыщенные растворы с соответствующими равновесными твёрдыми фазами, перемешивая, термостатировали при 75°C до достижения равновесия.

Термостатирование проводили в ультратермостате У–8. Перемешивание смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки PD – 09 в течении 50-100 часов. Температура поддерживалась с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$ с помощью контактного термометра. За кристаллизацией твёрдых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р 311». После достижения равновесия в системе равновесные твёрдые фазы сфотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY- DSC-S500». Достижение равновесия устанавливалось по неизменности фазового состава осадков. Отделение жидкой и твёрдой фазы осуществляли с помощью вакуумного насоса через обеззоленную фильтровальную бумагу (синяя лента) на воронке Бюхнера. Осадок после фильтрации промывали 96 %-м этиловым спиртом и высушивали при 120°C. Химический анализ продуктов проводили по известным методам [7 - 9].

Результаты кристаллооптического анализа [10] равновесных твёрдых фаз (микрофотографии) представлены на рис. 1, а результаты химического анализа насыщенных растворов приведены в табл. 1, где данные о растворимости для точек e_1 – e_3 и E_1^3 – E_5^3 заимствованы из [4].

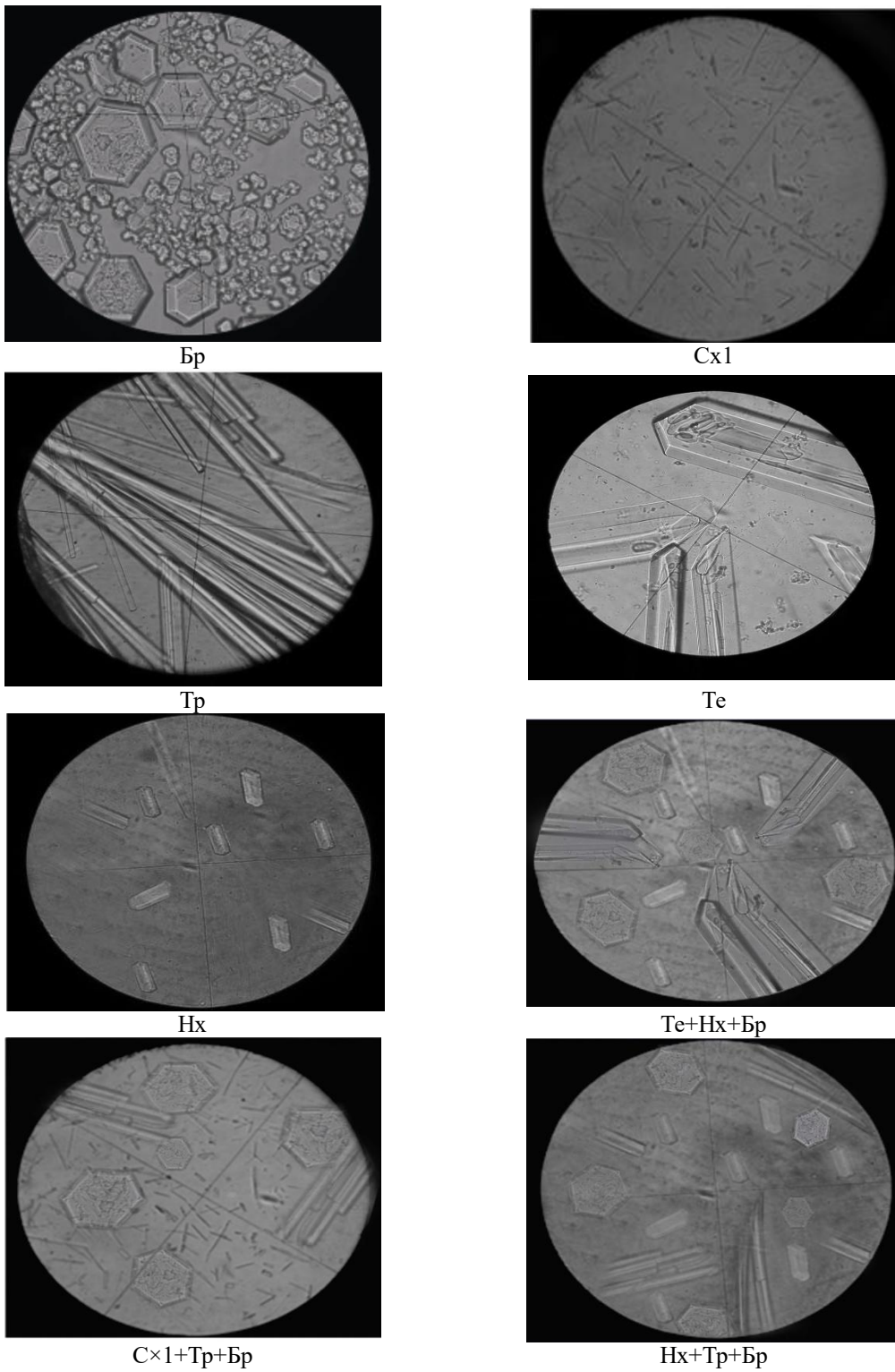


Рис. 1. Микрофотографии равновесных твёрдых фаз системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 75°C (увеличение в 260 раз).

Таблица 1

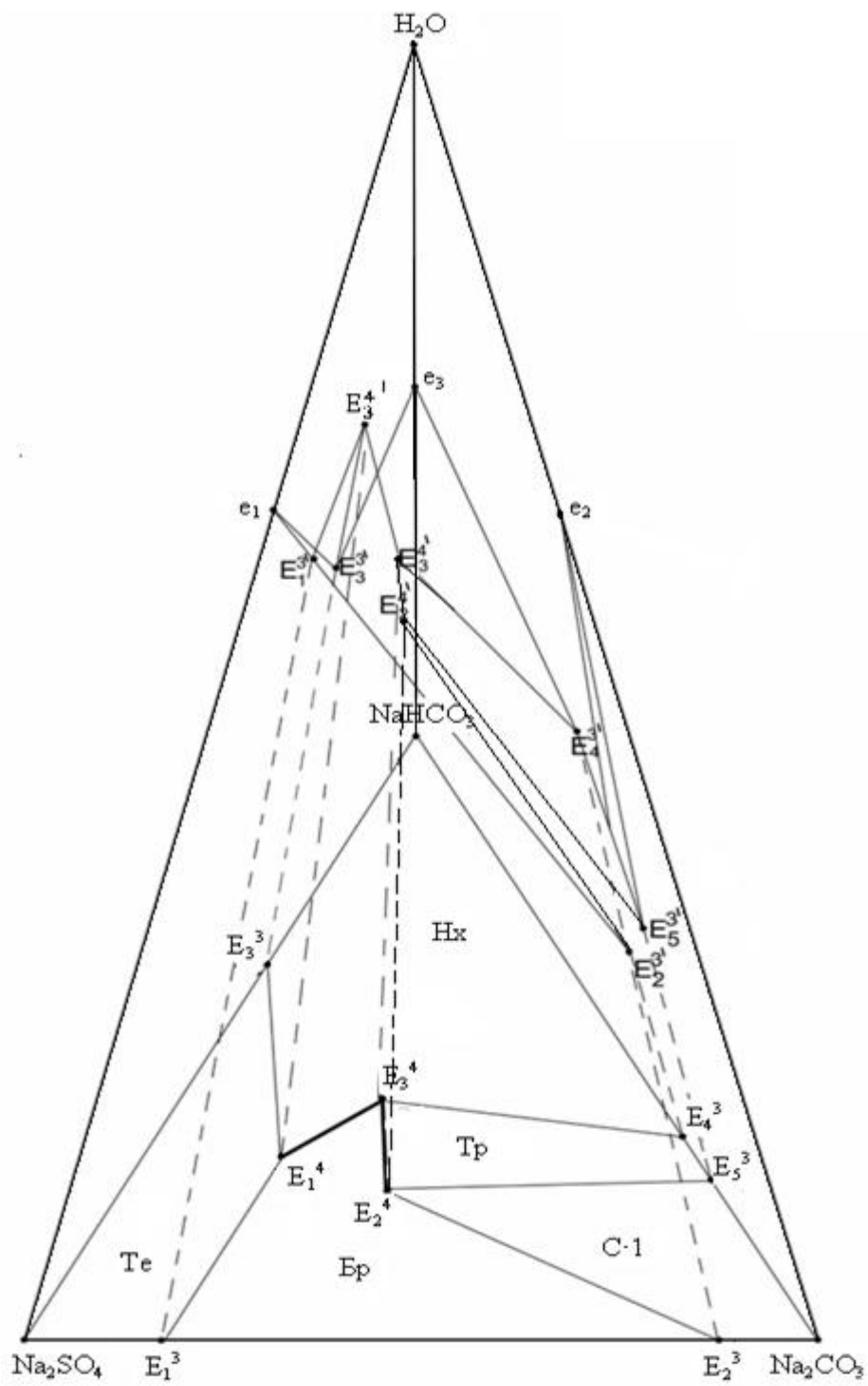
Растворимость в узловых (нонвариантных) точках системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 75°C

Обозначения на диаграмме	Состав жидкой фазы, мас.%				Фазовый состав осадков
	Na_2SO_4	Na_2CO_3	NaHCO_3	H_2O	
e_1	30.50	-	-	69.50	Те
e_2	-	31.2	-	68.80	С·1
e_3	-	-	16.10	83.90	Нх
E_1^3	25.00	6.40	-	88.20	Те+Бр
E_2^3	3.80	28.9	-	67.30	Бр+ С·1
E_3^3	7.90	-	12.72	79.38	Те+Нх
E_4^3	-	17.01	9.05	73.94	Тр+Нх
E_5^3	-	30.40	10.91	58.69	С·1+Тр
E_1^4	17.40	6.08	10.23	66.29	Те+Нх+Бр
E_2^4	20.13	16.28	11.54	52.05	С·1+Бр+Тр
E_3^4	20.28	15.72	13.45	50.55	Бр+Тр+Нх

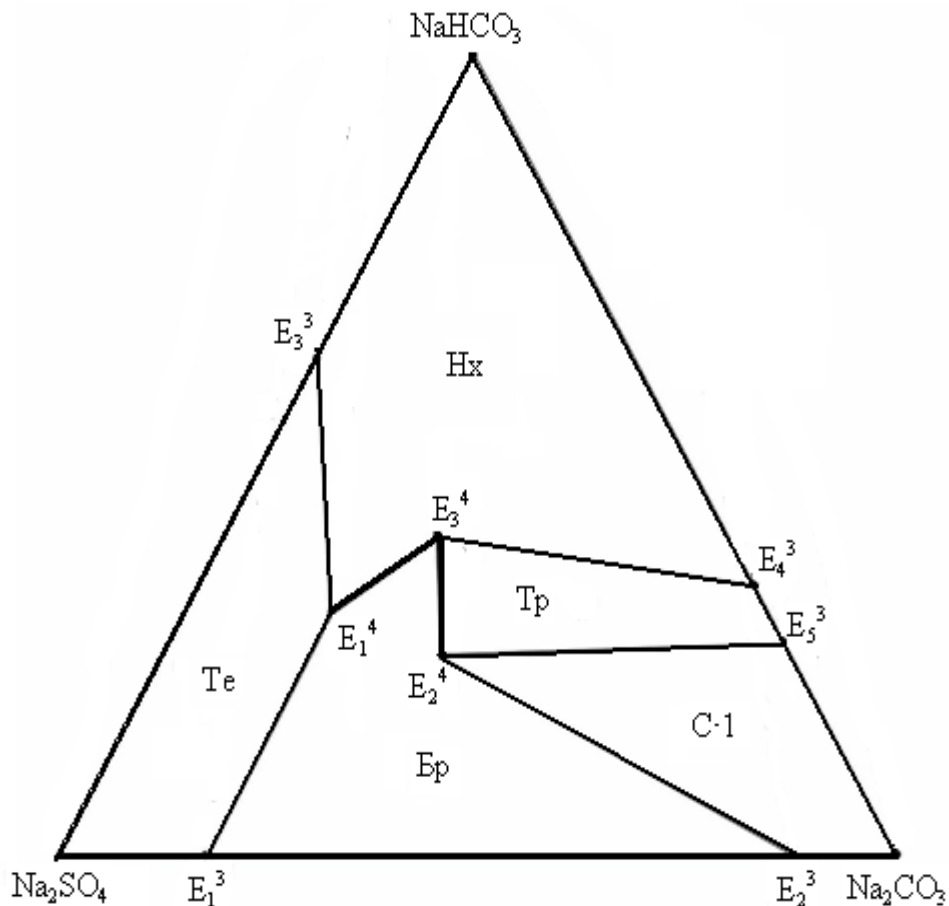
На основании полученных данных построена диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 75°C , которая представлена на рис. 2. Положения нонвариантных точек уровня трехкомпонентного (E_n^3) и четырехкомпонентного (E_n^4) составов, где n – номера точек на диаграмме, установлены по массцентрическому методу [11].

На рис. 2 приведена «общая» (а) и «солевая» (б) части диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 75°C , где отражены взаимное расположение и относительные размеры полей кристаллизации соответствующих равновесных фаз. Как следует из рис. 2, при 75°C в исследуемой четырёхкомпонентной системе поле кристаллизации нахколита (NaHCO_3) занимает её значительную часть.

Описание содержания геометрических образов (поля, кривые, точки) рис. 2. приведены в табл. 2.



a)



б)

Рис. 2. Диаграмма растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 75°C :
а) общая; б) солевая часть

Таблица 2

Описание содержания геометрических образов на рис. 2.

Обозначения геометрических образов	Содержание
e_1	Растворимость сульфата натрия в воде
e_2	Растворимость карбоната натрия в воде
e_3	Растворимость гидракарбоната натрия в воде
E_1^3	Точка совместной кристаллизации $\text{Te} + \text{Br}$ в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_2^3	Точка совместной кристаллизации $\text{C}\cdot 1 + \text{Br}$ в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_3^3	Точка совместной кристаллизации $\text{Te} + \text{Hx}$ в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_4^3	Точка совместной кристаллизации $\text{Hx} + \text{Tr}$ в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_5^3	Точка совместной кристаллизации $\text{Tr} + \text{C}\cdot 1$ в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
E_1^4	Точка совместной кристаллизации $\text{Te} + \text{Br} + \text{Hx}$ в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$

E_2^4	Точка совместной кристаллизации $C \cdot 1 + Tr + Br$ в системе $Na_2SO_4-Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$
E_3^4	Точка совместной кристаллизации $Tr + Hx + Br$ в системе $Na_2SO_4-Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$
$E_1^3 \text{ — } E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации $Te + Br$ в системе $Na_2SO_4-Na_2CO_3-H_2O$
$E_2^3 \text{ — } E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации $C \cdot 1 + Br$ в системе $Na_2SO_4-Na_2CO_3-H_2O$
$E_3^3 \text{ — } E_1^4 E_1^4$	Кривая совместной кристаллизации $Te + Hx$ в системе $Na_2SO_4-NaHCO_3-H_2O$
$E_4^3 \text{ — } E_3^4$	Кривая совместной кристаллизации $Hx + Tr$ в системе $Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$
$E_5^3 \text{ — } E_2^4$	Кривая совместной кристаллизации $Tr + C \cdot 1$ в системе $Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$
$E_1^3 Na_2SO_4 E_3^3 E_1^4 E_1^3 E_3^3 E_1^4 E_1^3$	Поле кристаллизации Te
$E_2^3 Na_2CO_3 E_5^3 E_2^4 E_2^3$	Поле кристаллизации $C \cdot 1$
$E_2^3 E_2^4 E_3^4 E_1^4 E_1^3 E_2^3$	Поле кристаллизации Br
$E_3^3 NaHCO_3 E_4^3 E_3^4 E_1^4 E_3^3$	Поле кристаллизации Hx
$E_4^3 E_3^4 E_2^4 E_5^3 E_4^3$	Поле кристаллизации Tr

Таким образом, результаты исследования растворимости системы $Na_2SO_4-Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$ при $75^\circ C$ и строение её диаграммы показывают, что поле кристаллизации Hx - ($NaHCO_3$), при данных условиях занимает значительную часть диаграммы, что связано с ее малой растворимостью. Полученные данные могут быть использованы при регенерации жидких отходов промышленного производства алюминия, содержащих сульфаты, карбонаты и гидрокарбонаты натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозова В.А., Ржечицкий Э.П. Журн. прикл. химии, 1976, т. 49, № 5, с. 1152-1157.
2. Морозова В.А., Ржечицкий Э.П. Журн. неорг. химии, 1977, т. 22, № 3, с. 873-876.
3. Солиев Л., Жумаев М., Тураев Р.О., Махмадов Х.Р., Олимджонова Н.В. Сравнительный анализ фазового комплекса системы $Na_2SO_4-Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$ при 75 и $100^\circ C$. Вестник национального университета (серия естественных наук), 2019, № 2, с. 179-184.
4. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 1, кн. 1-2. – СПб.: Химиздат, 2003, 1151 с.
5. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. II, кн. 1-2. – СПб.: Химиздат, 2004, 1247 с.
6. Горощенко Я.Г., Солиев Л., Горников Ю.И. – Укр.хим. журн, 1987, т. 53, № 6, с. 568-571.
7. Крешков А. П. Основы аналитической химии. – Л.: Химия, 1970, т. 2, 456 с.
8. Анализ минерального сырья (под общей ред. Книпович Ю.Н., Морачевского Ю.В.). – Л.: Госхимиздат. 1959, 947 с.
9. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970, 488 с.
10. Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод анализа веществ – Л.: Изд. ЛГУ, 1948, 268 с.
11. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. – Киев: Наукова думка, 1982, 264 с.

Л.СОЛИЕВ, М.Т.ЖУМАЕВ, О.Р.ТУРАЕВ, Н.В.ОЛИМЧОНОВА, Ҳ.Р.МАҲМАДОВ

**ҲАЛШАВАНДАГИИ СИСТЕМАИ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ДАР
ҲАРОРАТИ 75°C**

Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С.Айнӣ

Ҳалшавандагӣ дар нуқтаҳои инварианти системаи $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ дар ҳарорати 75°C омӯхта шуда ва дар натиҷа диаграммаи он барои ҳарорати додаси сохта шудааст.

Калимаҳои калидӣ: ҳалшавандагӣ, мувозинат, фазаи моеъ, таҳлили химиявӣ, таҳлили кристаллооптикӣ, диаграмма, элементҳои геометрӣ.

L.SOLIEV, M.T.JUMAIEV, R.O.TURAEV, N.V.OLIMDZONOVA, Kh.R.MAKHMADOV

**SOLUBILITY IN THE SYSTEM $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
AT 75°C TEMPERATURE**

S.Ainy Tajik State Pedagogical University

In manuscript the investigation of solubility at invariant points in the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ at 75°C is presented. The solubility diagram of the title system is modeled according to the obtained evidences.

Key words: solubility, balance, liquid phase, firm phase, chemical analysis, cristalloptical the analysis, diagram, geometrical images.

541.4:(4546.74.2+548.736)

А.С.СОДАТДИНОВА, С.М.САФАРМАМАДЗОДА, М.М.САНГОВ,
Б.Ф.АБДУРАХМОНОВ, М.З.ЁДАЛИЕВА

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА С 1-МЕТИЛ-2-
МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ: УСТОЙЧИВОСТЬ, ТЕРМОДИНАМИЧЕ-
СКИЕ СВОЙСТВА, ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ**

Таджикский национальный университет

Поступила в редакцию 24.11.2020 г.

Методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водном растворе с ионной силой 0.1 моль/л при 273 - 318К. Установлено, что серебро с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в интервале 273 - 318К образует три комплексные формы. Рассчитаны общие константы устойчивости комплексов и их термодинамические функции. Показано, что с возрастанием температуры константы устойчивости уменьшаются. Величина ΔH отрицательна при образовании всех комплексных форм и является доминирующей в самопроизвольном протекании реакции комплексообразования. Разработан электролит для электрохимического нанесения серебра на основе комплекса $[Ag(MI)_3(H_2O)]NO_3$.

Ключевые слова: серебро (I), 1-метил-2-меркаптоимидазол, константа устойчивости, комплексообразование.

Из драгоценных металлов наиболее широкое применение в гальванотехнике получило серебро. Серебро легко полируется и обладает высокой отражательной способностью. Для электроосаждения серебра в основном применяют комплексные электролиты. Наибольшей катодной поляризацией при осаждении серебра обладают цианистые электролиты, которые и до настоящего времени остаются наилучшими по качеству получаемых покрытий в гальванической практике [1]. Вопрос замены цианистых растворов при электролитическом серебрении является очень важным, так как несмотря на все хорошие свойства цианистых электролитов, они чрезвычайно ядовиты. В настоящее время в про-

Адрес для корреспонденции: Сангов Максуд Махмаюсуфович, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: Sangov2020@mail.ru;

мышленности широко используются электролиты для нанесения серебряных покрытий, в том числе нецианистые, такие как пирофосфатные, йодистые, аммиакатные, роданистые, роданистосинеродистые, сульфосалицилатные, в диапазоне $pH = 8-10$ [2]. Однако эти электролиты недостаточно стабильны в работе, позволяют использовать при электроосаждении только небольшие плотности тока и не всегда дают качественные осадки серебра.

Хорошие результаты получены при электроосаждении блестящих серебряных покрытий из электролита содержащего нитрат серебра, сульфаминовую кислоту, тиомочевину, желатин и меркаптопроизводные в качестве блескообразователя [3]. Наиболее эффективными блескообразующими веществами являются соединения меркаптонового ряда, например, меркаптобензтиазол, а также тиокарбамид, сероуглерод, тиосульфат натрия, селенит натрия и др. [4, 5, 6-10]. По данным работ [11-13] эффективность блескообразующих добавок зависит от строения молекул поверхностно-активных веществ и определяется расстоянием между атомами серы и углерода в молекуле ПАВ.

Авторы работ [14-17] изучали комплексообразование серебра (I) с тиамидами лигандами. В работе [14] показано, что возрастание процентного содержания этанола в растворе приводит к увеличению устойчивости комплексов серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом. Авторами [15, 16], установлено, что серебро (I) с N,N-этилтиомочевинной реагирует ступенчато с образованием трёх комплексных частиц. Установлено, что константа устойчивости монозамещённого комплекса серебра (I) с изученным лигандом в два раза превосходит устойчивость двух- и трёхзамещённых комплексов, что связано со стерическими факторами. В работе [17] методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования серебра (I) с тиокарбонгидразидом в водном растворе с ионной силой 0.1 моль/л при 288-328К. Установлено, что серебро (I) с тиокарбонгидразидом образует три комплексные частицы. Определены общие константы образования комплексов, устойчивость которых с возрастанием температуры уменьшается. Показано, что введение в молекулу тиосемикарбазида NH_2 группы приводит к возрастанию констант устойчивости комплексов. Авторы работы [18] изучали комплексообразование серебра (I) с тиопирином при разных температурах. Установлено, что серебро соединяет три молекулы тиопирина. Рассчитаны термодинамические функции образования комплексов. Показан вклад энтальпийного и энтропийного факторов на глублину протекания реакции комплексообразования.

Целью настоящей работы явилось изучение процесса комплексообразования серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом при 273-318К, установление состава, устойчивости, термодинамических характеристик образующихся комплексов и разработка новых электролитов серебрения на основе образующихся комплексов.

Экспериментальная часть

Для исследования комплексообразования серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом (МИ) использовали гальванический элемент с переносом, где в качестве индикаторного электрода использовали пластинку из чистого серебра, электродом

сравнения служил хлорсеребряный. Процесс комплексообразования исследовали в водном растворе с ионной силой 0.1 моль/л. Начальная концентрация AgNO_3 составила $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 1-метил-2-меркаптоимидазол имел концентрацию $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Потенциал гальванической системы измеряли с помощью *pH*-метра марки PHS-25. Равновесное значение потенциала на индикаторном электроде устанавливалось в течение 5-10 мин. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи водяного термостата ($\pm 0.5^\circ\text{C}$). Равновесную концентрацию серебра (I) и 1-метил-2-меркаптоимидазола, образующихся комплексных форм и константы устойчивости определяли по программе KEV [19].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по изменению потенциала системы Ag/Ag^+ при титровании раствора AgNO_3 1-метил-2- меркаптоимидазолом.

Таблица 1

Экспериментальные данные по изменению потенциала системы Ag/Ag^+ , определению равновесной концентрации ионов серебра (I) и 1-метил-2-меркаптоимидазола при 298 К.

$$C_{\text{Ag}^+} = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$C_{\text{МИ}} = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

ΔE , мВ	$C_{\text{МИ}}$, моль/л	C_{Ag^+} , моль/л	$[\text{L}]$, моль/л	$[\text{Ag}^+]$, моль/л
15.40	$3.98 \cdot 10^{-5}$	$9.96 \cdot 10^{-5}$	$3.02 \cdot 10^{-7}$	$6.01 \cdot 10^{-5}$
58.30	$7.94 \cdot 10^{-5}$	$9.92 \cdot 10^{-5}$	$1.63 \cdot 10^{-6}$	$2.18 \cdot 10^{-5}$
109.80	$1.19 \cdot 10^{-4}$	$9.88 \cdot 10^{-5}$	$1.80 \cdot 10^{-5}$	$2.35 \cdot 10^{-6}$
121.20	$1.57 \cdot 10^{-4}$	$9.84 \cdot 10^{-5}$	$4.79 \cdot 10^{-5}$	$8.30 \cdot 10^{-7}$
141.10	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$9.80 \cdot 10^{-5}$	$8.01 \cdot 10^{-5}$	$4.59 \cdot 10^{-7}$
152.20	$2.34 \cdot 10^{-4}$	$9.77 \cdot 10^{-5}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$3.04 \cdot 10^{-7}$
161.10	$2.72 \cdot 10^{-4}$	$9.73 \cdot 10^{-5}$	$1.45 \cdot 10^{-4}$	$2.18 \cdot 10^{-7}$
169.30	$3.10 \cdot 10^{-4}$	$9.69 \cdot 10^{-5}$	$1.78 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-7}$
175.20	$3.47 \cdot 10^{-4}$	$9.65 \cdot 10^{-5}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$1.30 \cdot 10^{-7}$
180.40	$3.85 \cdot 10^{-4}$	$9.62 \cdot 10^{-5}$	$2.45 \cdot 10^{-4}$	$1.05 \cdot 10^{-7}$
183.10	$4.21 \cdot 10^{-4}$	$9.58 \cdot 10^{-5}$	$2.77 \cdot 10^{-4}$	$8.68 \cdot 10^{-8}$
186.10	$4.58 \cdot 10^{-4}$	$9.54 \cdot 10^{-5}$	$3.11 \cdot 10^{-4}$	$7.27 \cdot 10^{-8}$
193.00	$4.94 \cdot 10^{-4}$	$9.51 \cdot 10^{-5}$	$3.44 \cdot 10^{-4}$	$6.19 \cdot 10^{-8}$
194.80	$5.30 \cdot 10^{-4}$	$9.47 \cdot 10^{-5}$	$3.77 \cdot 10^{-4}$	$5.32 \cdot 10^{-8}$
199.90	$5.66 \cdot 10^{-4}$	$9.43 \cdot 10^{-5}$	$4.11 \cdot 10^{-4}$	$4.62 \cdot 10^{-8}$
205.10	$6.02 \cdot 10^{-4}$	$9.40 \cdot 10^{-5}$	$4.45 \cdot 10^{-4}$	$4.04 \cdot 10^{-8}$
207.00	$6.37 \cdot 10^{-4}$	$9.36 \cdot 10^{-5}$	$4.77 \cdot 10^{-4}$	$3.57 \cdot 10^{-8}$
212.10	$7.06 \cdot 10^{-4}$	$9.29 \cdot 10^{-5}$	$5.43 \cdot 10^{-4}$	$2.84 \cdot 10^{-8}$
218.50	$7.75 \cdot 10^{-4}$	$9.23 \cdot 10^{-5}$	$6.08 \cdot 10^{-4}$	$2.30 \cdot 10^{-8}$
222.40	$8.42 \cdot 10^{-4}$	$9.16 \cdot 10^{-5}$	$6.73 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-8}$
228.00	$9.09 \cdot 10^{-4}$	$9.09 \cdot 10^{-5}$	$7.37 \cdot 10^{-4}$	$1.59 \cdot 10^{-8}$
232.20	$1.01 \cdot 10^{-3}$	$8.99 \cdot 10^{-5}$	$8.33 \cdot 10^{-4}$	$1.24 \cdot 10^{-8}$
238.10	$1.10 \cdot 10^{-3}$	$8.90 \cdot 10^{-5}$	$9.26 \cdot 10^{-4}$	$9.98 \cdot 10^{-9}$
239.60	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$8.83 \cdot 10^{-5}$	$9.88 \cdot 10^{-4}$	$8.71 \cdot 10^{-9}$
244.30	$1.26 \cdot 10^{-3}$	$8.74 \cdot 10^{-5}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$7.20 \cdot 10^{-9}$
251.20	$1.35 \cdot 10^{-3}$	$8.65 \cdot 10^{-5}$	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$6.04 \cdot 10^{-9}$
254.30	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$8.59 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-3}$	$5.41 \cdot 10^{-9}$
257.70	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$8.53 \cdot 10^{-5}$	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$4.87 \cdot 10^{-9}$
262.10	$1.55 \cdot 10^{-3}$	$8.45 \cdot 10^{-5}$	$1.37 \cdot 10^{-3}$	$4.20 \cdot 10^{-9}$
266.70	$1.64 \cdot 10^{-3}$	$8.36 \cdot 10^{-5}$	$1.46 \cdot 10^{-3}$	$3.65 \cdot 10^{-9}$

ΔE , мВ	C_{MI} , моль/л	C_{Ag^+} , моль/л	$[L]$, моль/л	$[Ag^+]$, моль/л
270.60	$1.72 \cdot 10^{-3}$	$8.28 \cdot 10^{-5}$	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$3.20 \cdot 10^{-9}$
275.80	$1.80 \cdot 10^{-3}$	$8.20 \cdot 10^{-5}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	$2.83 \cdot 10^{-9}$
278.10	$1.88 \cdot 10^{-3}$	$8.12 \cdot 10^{-5}$	$1.70 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-9}$
281.00	$1.96 \cdot 10^{-3}$	$8.04 \cdot 10^{-5}$	$1.78 \cdot 10^{-3}$	$2.25 \cdot 10^{-9}$
286.60	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$7.91 \cdot 10^{-5}$	$1.91 \cdot 10^{-3}$	$1.89 \cdot 10^{-9}$
290.80	$2.21 \cdot 10^{-3}$	$7.79 \cdot 10^{-5}$	$2.03 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-9}$
291.40	$2.33 \cdot 10^{-3}$	$7.67 \cdot 10^{-5}$	$2.15 \cdot 10^{-3}$	$1.38 \cdot 10^{-9}$
297.30	$2.49 \cdot 10^{-3}$	$7.51 \cdot 10^{-5}$	$2.31 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-9}$
301.40	$2.65 \cdot 10^{-3}$	$7.35 \cdot 10^{-5}$	$2.47 \cdot 10^{-3}$	$9.54 \cdot 10^{-10}$
306.50	$2.80 \cdot 10^{-3}$	$7.20 \cdot 10^{-5}$	$2.62 \cdot 10^{-3}$	$8.11 \cdot 10^{-10}$
310.10	$2.94 \cdot 10^{-3}$	$7.06 \cdot 10^{-5}$	$2.77 \cdot 10^{-3}$	$6.98 \cdot 10^{-10}$
314.80	$3.07 \cdot 10^{-3}$	$6.93 \cdot 10^{-5}$	$2.90 \cdot 10^{-3}$	$6.07 \cdot 10^{-10}$
319.70	$3.21 \cdot 10^{-3}$	$6.79 \cdot 10^{-5}$	$3.04 \cdot 10^{-3}$	$5.33 \cdot 10^{-10}$
324.80	$3.33 \cdot 10^{-3}$	$6.67 \cdot 10^{-5}$	$3.17 \cdot 10^{-3}$	$4.71 \cdot 10^{-10}$
328.90	$3.46 \cdot 10^{-3}$	$6.54 \cdot 10^{-5}$	$3.29 \cdot 10^{-3}$	$4.20 \cdot 10^{-10}$
330.10	$4.02 \cdot 10^{-3}$	$5.98 \cdot 10^{-5}$	$3.87 \cdot 10^{-3}$	$2.56 \cdot 10^{-10}$
334.90	$4.16 \cdot 10^{-3}$	$5.84 \cdot 10^{-5}$	$4.01 \cdot 10^{-3}$	$2.28 \cdot 10^{-10}$
337.60	$4.29 \cdot 10^{-3}$	$5.71 \cdot 10^{-5}$	$4.14 \cdot 10^{-3}$	$2.04 \cdot 10^{-10}$
341.10	$4.44 \cdot 10^{-3}$	$5.56 \cdot 10^{-5}$	$4.30 \cdot 10^{-3}$	$1.81 \cdot 10^{-10}$
345.10	$4.59 \cdot 10^{-3}$	$5.41 \cdot 10^{-5}$	$4.45 \cdot 10^{-3}$	$1.61 \cdot 10^{-10}$
347.50	$4.73 \cdot 10^{-3}$	$5.27 \cdot 10^{-5}$	$4.59 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-10}$
349.70	$4.86 \cdot 10^{-3}$	$5.14 \cdot 10^{-5}$	$4.72 \cdot 10^{-3}$	$1.31 \cdot 10^{-10}$
352.30	$4.98 \cdot 10^{-3}$	$5.02 \cdot 10^{-5}$	$4.85 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-10}$
354.90	$5.10 \cdot 10^{-3}$	$4.90 \cdot 10^{-5}$	$4.97 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-10}$
357.20	$5.21 \cdot 10^{-3}$	$4.79 \cdot 10^{-5}$	$5.08 \cdot 10^{-3}$	$1.00 \cdot 10^{-10}$
358.90	$5.32 \cdot 10^{-3}$	$4.68 \cdot 10^{-5}$	$5.19 \cdot 10^{-3}$	$9.28 \cdot 10^{-11}$
361.60	$5.45 \cdot 10^{-3}$	$4.55 \cdot 10^{-5}$	$5.33 \cdot 10^{-3}$	$8.45 \cdot 10^{-11}$
363.80	$5.57 \cdot 10^{-3}$	$4.43 \cdot 10^{-5}$	$5.45 \cdot 10^{-3}$	$7.74 \cdot 10^{-11}$
365.90	$5.68 \cdot 10^{-3}$	$4.32 \cdot 10^{-5}$	$5.57 \cdot 10^{-3}$	$7.12 \cdot 10^{-11}$
368.60	$5.83 \cdot 10^{-3}$	$4.17 \cdot 10^{-5}$	$5.71 \cdot 10^{-3}$	$6.42 \cdot 10^{-11}$
371.20	$5.96 \cdot 10^{-3}$	$4.04 \cdot 10^{-5}$	$5.85 \cdot 10^{-3}$	$5.83 \cdot 10^{-11}$
372.20	$6.09 \cdot 10^{-3}$	$3.91 \cdot 10^{-5}$	$5.98 \cdot 10^{-3}$	$5.33 \cdot 10^{-11}$
375.50	$6.26 \cdot 10^{-3}$	$3.74 \cdot 10^{-5}$	$6.16 \cdot 10^{-3}$	$4.70 \cdot 10^{-11}$
379.60	$6.42 \cdot 10^{-3}$	$3.58 \cdot 10^{-5}$	$6.33 \cdot 10^{-3}$	$4.19 \cdot 10^{-11}$

Из данных табл. 1 видно, что при добавлении МИ к раствору нитрата серебра по мере возрастания концентрации МИ потенциал серебряного электрода уменьшается в целом на 379.6 мВ. Столь значительное изменение потенциала является следствием глубокого протекания реакции комплексообразования между серебром (I) и МИ. Для определения количества частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с МИ, строили зависимость $\Delta E = -f(\lg[MI])$. (рис. 1). Из приведённого рисунка видно, что зависимости $\Delta E = -f(\lg[MI])$ имеют нелинейный характер, что характерно для систем, в которых протекает ступенчатое комплексообразование.

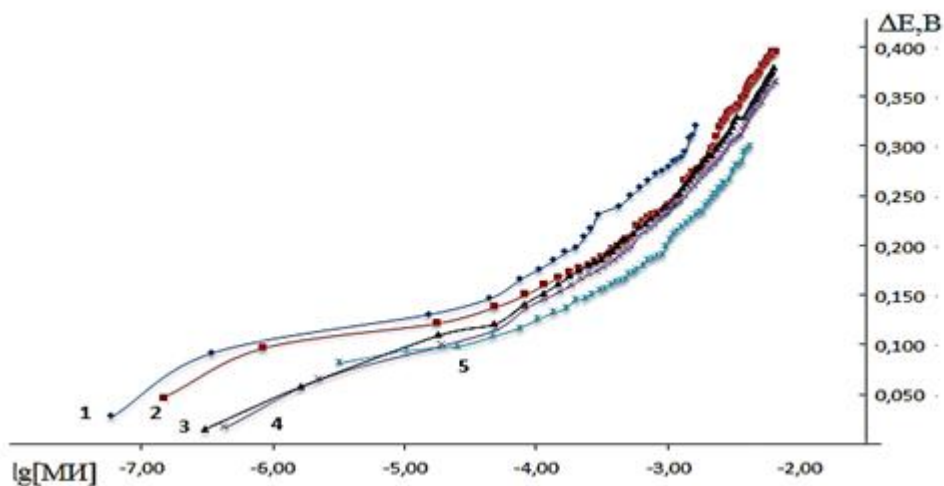
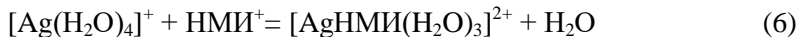
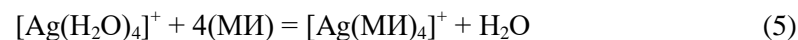
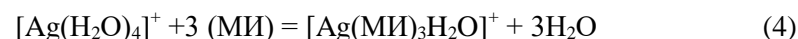
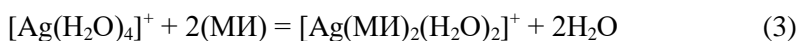
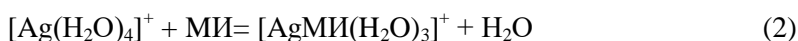


Рис. 1. Зависимость $\Delta E = -f(\lg[\text{МИ}])$ для 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов серебра (I) при: 1-273К; 2-288К; 3-298К; 4-308К; 5-328К.

На кривой зависимости $\Delta E = -f(\lg[\text{МИ}])$ обнаружены три прямолинейных участка с тангенсами угла наклона, равными 0.058, 0.16, 0.20 В/моль/л, которые соответствуют последовательному образованию трёх комплексных частиц состава $[\text{AgMI}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{Ag}(\text{МИ})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{МИ})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ соответственно.

Для расчёта констант образования в программу KEV вводились данные потенциометрического титрования, концентрации C_{Ag^+} и МИ в каждой точке титрования для предположительно протекающих процессов: реакция протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола ($\lg K=2.55$), реакции комплексообразования между $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и 1-метил-2-меркаптоимидазолом:



Обработка данных потенциометрического титрования по программе KEV даёт удовлетворительные результаты для образования моно, двух- и трёхзамещённого комплекса (реакции 2, 3 и 4). В табл. 2 приведены значения общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с МИ при 273-318К.

Таблица 2

Значения общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазол при 273-318 К, J=0.1 моль/л.

T, К	$lg\beta_1$ [AgMI(H ₂ O) ₃] ⁺	$lg\beta_2$ [Ag(MI) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	$lg\beta_3$ [Ag(MI) ₃ (H ₂ O)] ⁺
273	7.05±0.09	10.60±0.065	13.70±0.22
288	6.66±0.07	10.05±0.08	12.76±0.06
298	6.34±0.02	9.77±0.03	12.38±0.03
308	6.18±0.02	9.55±0.04	11.97±0.05
318	5.24±0.05	9.02±0.05	11.23±0.14

Из данных табл. 2 следует, что общие константы устойчивости с возрастанием температуры уменьшаются. При пересчёте общих констант на ступенчатые установлено, что устойчивость комплексов при возрастании молекулы органического лиганда во внутренней координационной сфере комплекса уменьшаются, что связано со стерическим фактором. По этой же причине вероятно не происходит образование четырехзамещённого комплекса.

Константы устойчивости, определенные при разных температурах, были использованы для определения термодинамических функций образования комплексов методом температурного коэффициента [20] и методом Кларка и Глю [21].

В табл. 3 приведены величины термодинамических функций реакций образования комплексов серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.

Таблица 3

Величины термодинамических функций реакций образования комплексов серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.

Уравнение реакции	-ΔG, кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль·К)
[Ag(H ₂ O) ₄] ⁺ + MI = [AgMI(H ₂ O) ₃] ⁺ + H ₂ O	35.50	60.10	-82.61
[Ag(H ₂ O) ₄] ⁺ + 2MI = [Ag(MI) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺ + 2H ₂ O	55.56	55.11	1.53
[Ag(H ₂ O) ₄] ⁺ + 3MI = [Ag(MI) ₃ (H ₂ O)] ⁺ + 3H ₂ O	70.26	86.60	-55.01

Как видно из данных табл. 3, образование моно и трёхзамещённого комплексов сопровождается отрицательным значением ΔS, а для двух замещённого комплекса ΔS положительно. Из реакций, приведённых в табл. 3 видно, что количество частиц в результате протекания реакций остаётся постоянным. Поэтому изменение значения ΔS через максимум, скорее всего связано с гидратацией исходных веществ и продуктов реакции. Величина ΔH отрицательна при образовании всех комплексных форм и является доминирующей в самопроизвольном протекании реакции комплексообразования.

С целью определения области доминирования всех комплексных форм, образующихся в системе серебро (I) – MI, были построены диаграммы их распределения при разных температурах. В качестве примера на рис. 2. приведены диаграммы распределения всех комплексных частиц, образующихся в системе Ag (I) – MI при 298К.

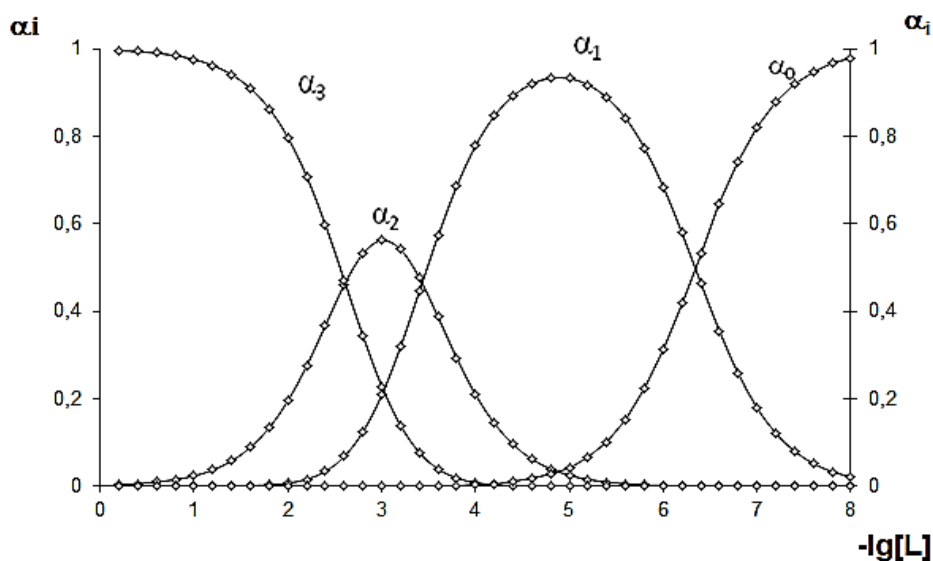


Рис. 2. Кривые распределения 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов серебра (I) при 298 К, где $\alpha_0 - [Ag(H_2O)_4]^+$; $\alpha_1 - [AgMI(H_2O)_3]^+$; $\alpha_2 - [Ag(MI)_2(H_2O)_2]^+$; $\alpha_3 - Ag(MI)_3(H_2O)^+$

Полученные результаты по изучению диаграмм распределения комплексных форм дали возможность разработать оптимальные методики синтеза координационных соединений серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водном растворе.

Из литературных источников установлено, что лучшие электролиты для электрохимического покрытия получают на основе тех соединений, которые образуют прочные комплексы с серебром. Устойчивость комплексов количественно выражается через константу устойчивости. Экспериментально найденная нами константа устойчивости 1-метил - 2-меркаптоимидазольного комплекса серебра состава $[Ag(MI)_3(H_2O)]^+$ равна 12.38 лог.ед. Учитывая высокую прочность и хорошую растворимость 1-метил-2-меркаптоимидазольного комплекса серебра в воде мы поставили задачу разработать на его основе электролит для осаждения блестящих серебряных покрытий.

В состав разработанного нами электролита входят: $[Ag(MI)_3(H_2O)]NO_3$, используемый в качестве растворимого соединения серебра, H_2SO_4 , обеспечивающий кислую среду электролита ($pH=1-3$) при следующих соотношениях, г/л: $[Ag(MI)_3(H_2O)]NO_3 - 5$ до 7; серная кислота 15-20; pH раствора 1-3. анод-серебряная пластинка. Режим электроосаждения: катодная плотность тока при 25-30°C составляет 2 А/дм²; при комнатной температуре (не ниже 20°C) с перемешиванием электролита 0.5-1 А/дм².

Рассеивающая способность разработанного электролита высокая. Выход по току – 95%. Серебряные покрытия, получаемые из раствора на основе 1-метил-2-меркаптоимидазольного комплекса серебра, являются блестящими и полублестящими в зависимости от подготовки поверхности изделий, применяемой плотности тока и температуры. Исследование анодной поляризации показало, что потенциал анода при плотно-

сти тока 0.6 – 0.8 А/дм² находится в интервале 4-6 В, что обеспечивает нормальное растворение анода и постоянство концентрации металла в электролите.

Полученные при электроосаждении серебряные осадки подвергались визуальному контролю. Результаты контроля показали, что каждое покрытие было плотное, однородное, мелкокристаллическое и блестящее. Серебряные покрытия характеризуются повышенной химической стойкостью. Электролит отличается высокой устойчивостью в эксплуатации и безвредностью и может быть использован для серебрения изделий в ваннах стационарного колокольного и барабанного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. – Л.: Машиностроение, 1984, 86 с.
2. Пурин Б.А., Цера В.А. Авт. Свид.-во СССР, № 457754. БИОТЕЗ, 1957, № 3.
3. Терешкин В.А., Григорьева Л.Н., Фантгоф Ж.Н. Российский патент RU2536127.
4. Krusenstjern A. Edelmetall – Galvanotechnik. Dekorativetechnische Anwendung. Eugen G. Leuze Verlag. D 7928 Saulgau / Württemberg, 1970, 367 p.
5. Нечаев Е.А., Бек Р.Ю., Соловьёв Г.С., Кудрявцев Н.Т. Защита металлов. 1967, т. 3, № 4, с. 512-514.
6. Бек Р.Ю., Нечаев Е.А., Кудрявцев Н.Т. ЖФХ, 1965, т. 39, № 3, с. 628-630.
7. Блестящие электролитические покрытия. Под ред. Ю. Матулиса. – Вильнюс: Минтис, 1969, с. 613.
8. В кн.: Покрытия драгоценными и редкими металлами. Материалы семинара. – М.: Изд-е Московского Дома научно-техн. пропаганды им Дзержинского Ф.Э. 1968, - 224 с.
9. Соловьёв Г.С., Нечаев Е.А., Кудрявцев Н.Т., Черныш В.В. Кн.: Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева сер. Физическая и аналитическая химия, 1969, вып. 62, с. 201-204.
10. Соловьёв Г.С., Нечаев Е.А., Кудрявцев Н.Т. Электрохимия, 1970, т.6, №4, с. 496-500.
11. Kudrjawzew N.T., Nechaew E.A., Solowjew G.S. Wissenschaftliche Leit-schrift. Der Technische Hochschule Hmenau. 1972. Helft 1, p. 85.
12. Нечаев Е.А., Бек Р.Ю. электрохимия, 1966, Т.2, № 1, с. 150-154.
13. Соловьёв Г.С., Кудрявцев Н.Т. В кн.: Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами. (Всесоюзная научно – техническая конференция). - Харьков, 1972, с. 37-38.
14. Сафармамадов С.М., Каримова З.И., Баходуров Ю.Ф., Мабаткадамзода К.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-этанольных растворах. - М., Журнал физической химии, 2020, т. 94, № 6, с. 844–849.
15. Содатдинова, А.С., Мабаткадамова К.С., Сафармамадов С.М., Аминджанов А.А. Комплексообразование серебра с N,N-этилентиомочевиной. -Душанбе: Извест. АН РТ, 2012, № 4, с. 41-50.
16. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра (I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил - и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. Автореф. канд.хим наук. – Душанбе, 23с.
17. Сангов М.М., Сафармамадов С.М. Комплексообразование серебра (I) с тиокарбогидразидом. Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук, 2016, № 1-3 (200), с. 179-183.
18. Кудратуллоев Ё.К., Мабаткадамзода К.С., Содатдинова А.С., Комплексообразование серебра (I) с тиопирином при 278-318К. – Доклады АН РТ, 2018, т. 61, № 4, с. 382-387.

19. Mehkov A.N. Gamov G.A KEV: a free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constant using UV-Vis and potentiometric data. *Talanta*, 2019, vol. 198, 200 p.
20. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра (I) с N,N-этилендиомочевинной, 1-формил-и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. Автореф. кан.хим.наук. – Душанбе, 2016, 23 с.
21. Шоедарова З.А. Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu(II), с 1,2,4-триазолтиолом. Автореф. кан.хим.наук. – Душанбе, 2017, 26 с.

А.С.СОДАТДИНОВА, С.М.САФАРМАМАДЗОДА, М.М.САНГОВ,
Б.Ф.АБДУРАҲМОНОВ, М.З.ЁДАЛИЕВА

ПАЙВАСТҶОИ КОМПЛЕКСИИ НУҚРА БО 1-МЕТИЛ-2- МЕРКАПТОИМИДАЗОЛ: УСУТУВОРӢ, ХОСИЯТҶОИ ТЕРМОДИНАМИКӢ, ДАР АМАЛ ИСТИФОДАБАРӢ

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Бо усули потенсиометрии таҳлил раванди комплексҳосилкунии нуқра (I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар маҳлули обӣ бо қувваи ионии 0.1 мол/л NaNO₃ дар ҳароратҳои 273-318 К омӯхта шуд.

Муқаррар карда шуд, ки нуқра бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳудуди 273-318 К ду заррачаи комплекси ҳосил мекунад. Собитаҳои устуворӣ ва функсияҳои термодинамикӣ ҳисоб карда шудаанд.

Муайян карда шуд, ки бо зиёдшавии ҳарорат собитаҳои устуворӣ кам мешаванд. Маълум гардид, киммати ΔS дар комплексҳосилшавӣ натиҷаи бештари гидрататсияшавии пайвастиҳои комплекси ҳосилшуда нисбат ба моддаҳои аввала ба ҳисоб меравад. Бузургии ΔH ҳангоми ҳосилшавии ҳарду комплекс манфӣ буда, дар худ ба худ гузариши реаксияи комплексҳосилшавӣ нақши асосӣ иҷро мекунад. Барои руйпушкунии электрохимиявӣ бо нуқра дар асоси пайвасти $[Ag(MI)_2(H_2O)_2]^+$ электролит коркард карда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: нуқра (I), 1-метил-2-меркаптоимидазол, собитаҳои устуворӣ, комплексҳосилшавӣ, комплексҳосилкунӣ.

A.S.SODATDINOVA, S.M.SAFARMAMADZODA, M.M.SANGOV,
B.F.ABDURAKHMONOV, M.Z.EDALIEVA

SILVER COMPLEX COMPOUNDS WITH 1-METHYL-2- MERCAPTOIMIDAZOLE: STABILITY, THERMODYNAMIC PROPERTIES, PRACTICAL APPLICATION

Tajik national university

The process of complexation of silver (I) with 1-methyl-2-mercaptoimidazole in an aqueous solution with an ionic strength of 0.1 mol/l, created by NaNO₃ at 273-318K was studied

by potentiometric titration. It was found that silver with 1-methyl-2-mercaptoimidazole in the range 273 -318K forms two complex forms. General constants of stability of complexes and thermodynamic functions are calculated.

It is shown that the stability constants decrease with increasing temperature. It was revealed that the negative value of ΔS upon complexation is a consequence of the greater hydration of the resulting complex particles in comparison with the initial ones. The ΔH value is negative when both complex forms are formed and is dominant in the spontaneous occurrence of the complexation reaction. An electrolyte for electrochemical deposition of silver based on $[\text{Ag}(\text{MI})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ has been developed.

Key words: silver (I), 1-methyl-2-mercaptoimidazole, constant stability, complexation.

УДК 541.4:(454.76.2+548.736)

Н.С.БЕКНАЗАРОВА, Дж.О.ШОАЛИФОВ

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ (V)
С 6-БИНЗОИЛТИОХИНОЛИНОМ**

Таджикский национальный университет

Поступила в редакцию 07.10.2020 г.

Осуществлен синтез координационных соединений рения (V) с 6-бензоилтиохинолином состава $[ReOL_2Hal_3]$ и $[ReOLHal_4]$ в среде 6 моль/л $HNaI$, где $Hal - Cl, Br$. Состав и строение полученных координационных соединений установлены данными элементного анализа и различными физико-химическими методами.

Ключевые слова: координационные соединения, рений (V), 6-бензоилтиохинолин, синтез, анализ.

Координационная химия рения (V) в течение последних лет интенсивно развивается. При этом установлены соответствующие закономерности по влиянию различных факторов на состав образующихся в растворах комплексных частиц.

Так в работе [1] получены кластерные комплексы рения с трифенилфосфином (PPh), 4-аминофосфином (4-NH₂-Py) и пиразином (pyz) состава: транс- $[{Re}_6Q_8](PPh_3)_4X_2$, $[{Re}_6Q_8](4-NH_2-Py)_6Br_2$, транс- $[{Re}_6Q_8](pyz)_4I_2$ (Q=S, Se, X=Cl, I), которые могут быть использованы в рентгенографии и биовизуализации клеточных структур. Авторами [2] было показано, что кластерные комплексы рения состава $K_4[{{Re}_6(\mu_3-Q)_8}(BTA)_6]$, проникая сквозь клеточную мембрану, локализуются в эндоплазматическом ретикулуме.

Работа [3] посвящена синтезу и исследованию комплексных соединений рения (V) с 2-тиоксантином. Синтезированы оксо- и гидроксокомплексы в средах 4,6,7 моль/л НГ. Г- Cl, Br. Различными физико-химическими методами установлены состав и строение веществ. В работе [4] представлены данные по разработке оптимальных условий синтеза

Адрес для корреспонденции: Бекназарова Назира Соибназаровна, Шоалифов Джасур Олимиевич, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, Таджикский национальный университет. E-mail: nazira64@inbox.ru; jasur.shoalifov@mail.ru

роданидсодержащих комплексов рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. По данным ИК-спектроскопии установлено, что органический лиганд координируется к рению (V) монодентатно посредством атома серы тионной группы. Сведения о взаимодействии NH_3^{Γ} с комплексными соединениями оксогалогено-1-этил-2-меркаптоимидазольных комплексов рения (V) представлены в [5]. Установлено, что молекулы аммиака из состава двухзамещенных комплексов вытесняют только галогенидные ионы, а из состава четырехзамещенных комплексов наряду с галогенидными ионами происходит вытеснение одной молекулы 1-этил-2-меркаптоимидазола. Определены оптимальные условия синтеза новых комплексных соединений рения (V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом [6]. Состав и строение синтезированных комплексов установлены данными элементного анализа и различными физико-химическими методами.

В [7] получены новые комплексные соединения рения (V) с 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl. Физико-химическими методами установлены состав и строение новых полученных соединений. Авторами работы [8] представлены данные по исследованию процесса образования смешанных оксогалогено - роданидных комплексов рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Установлено, что в средах 6 моль/л HCl и 7 моль/л HBr роданидные ионы замещают частично или полностью галогенидные ионы во внутренней сфере комплексов. Работа [9] посвящена синтезу и исследованию координационных соединений рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом. Установлено, что в зависимости от условий синтеза образуются координационные соединения рения с разным числом лиганда во внутренней сфере. Осуществление синтеза комплексных соединений рения, таких как $[\text{PhenH}_2][\text{ReOCl}_5]$, $[\text{PhenH}_2][\text{ReOBr}_5]$, $[\text{ReOCl}_3\text{Phen}]$, $[\text{ReOBr}_3\text{Phen}]$, $[\text{HL}][\text{ReOCl}_5]$, $[\text{HL}][\text{ReOBr}_5]$, $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ посвящена работа [10]. Установлено, что состав бензимидазольных комплексов зависит от концентрации НГ (Г-Cl, Br). При высоких концентрациях образуются комплексы ониевого типа, при малых концентрациях - комплексы с монодентатно координированными лигандами через атом незамещенного азота имидазольного кольца.

Исходя из вышеизложенного, разработка оптимальных условий синтеза Re (V) с б-бензоилтиохинолином, изучение их физико-химических свойств в кислых средах является актуальной и важной задачей.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. Все исходные реактивы и растворители были квалификации «х.ч.», «ч.д.а.». Органический лиганд – б-бензоилтиохинолин, имел марку «х.ч.».

Химический анализ и физико-химические методы исследования. Определение массовой доли рения в полученных соединениях проводили гравиметрическим методом в виде перрената нитрона. Массовую долю хлора и брома определяли гравиметрическим методом в виде AgHal , где Hal – Cl, Br, а содержание водорода, углерода, азота и серы на элементном анализаторе «Variomicrochns». Молярную электрическую проводимость растворов координационных соединений определяли в закрытой ячейке с использованием

моста переменного тока «Conductivitymeter» при температурах 15 – 40°C. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$. ИК спектры синтезированных комплексов в диапазоне 400 - 4000 cm^{-1} в виде суспензии в вазелиновом масле и таблеток с KBr регистрировали на приборе «Shimadzu». Процесс термоллиза синтезированных комплексов изучали на дериватографе марки «Q-1500B» системы «Паулик-Паулик-Эрдей». Навески комплексов составляли 4.0 - 5.0 мг.

Синтез исходных соединений. В качестве исходных соединений для синтеза координационных соединений рения (V) с 6-бензоилтиохинолином использовали растворы оксопентагалогенорената $\text{H}_2[\text{ReOHal}_5]$, где Hal – Cl, Br.

Пентахлорооксореннат (V) $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ – раствор зеленого цвета, полученный восстановлением перрената калия иодидом калия в солянокислой среде по реакции:



Реакцию проводили до полного удаления йода, затем раствор охлаждали во льду и фильтровали, отделяя менее растворимые хлоридные и оксохлоридные комплексы рения (VI).

Пентабромоксореннат (V) $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ – прозрачная жидкость красновато-коричневого цвета, синтезирована путем взаимодействия перрената калия с концентрированной бромоводородной кислотой при нагревании до полного удаления свободного брома.



Смесь охлаждали во льду и фильтровали через бумажный фильтр.

Синтез координационных соединений рения (V) с 6-бензоил-тиохинолином проводили при комнатных условиях в кислой среде. Мольное отношение реагентов – исходное соединение рения: лиганд составляло 1:1 или 1:2.

Синтез $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$ К 0.63 г органического лиганда, растворенного в ацетоне при интенсивном перемешивании прибавляли 15 мл 0.063 моль/л $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в среде 6 моль/л HCl. При перемешивании (2 – 3.5 ч.) происходило выпадение осадка сероватого цвета. Осадок фильтровали, промывали 6 моль/л HCl (50 мл), хлороформом (30 мл), эфиром (30 мл), высушивали в вакуум – эксикаторе над щелочью до постоянной массы. Выход соединения составил 60%.

Осадок сероватого цвета, растворяется в диметилформамиде, диметилсульфоксиде; не растворяется в гексане, хлороформе и эфире.

Найдено, %: Re – 19.97; Cl – 10.75; C – 43.92; N – 3.63; S – 12.70; H – 3.50

Вычислено для $[\text{ReO L}_2\text{Cl}_3]$, %: Re – 20.04; Cl – 11.61; C – 42.07; N – 3.01; S – 11.01; H – 2.62.

Синтез $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$ 0.47 г 6-бензоилтиохинолина, растворенного в диметилформамиде при перемешивании на магнитной мешалке прибавляли 25 мл 0.12 моль/л исходного раствора $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ 6 моль/л HBr. При добавлении исходного раствора цвет стал

синим. После 2 – 3 часового перемешивания цвет раствора стал коричневым. Осадок отделяли фильтрованием, промывали 6 моль/л HBr (60 мл), хлороформом (35 мл), эфиром (30 мл) и высушивали в вакуум – эксикаторе до постоянной массы. Выход комплекса составил 65%. Осадок в диметилформамаиде и диметилсульфоксиде растворяется; не растворяется в гексане, хлороформе, эфире.

Найдено, %: Re – 19.37; Br – 23.95; C – 39.04; N – 6.06; S – 8.01; H – 3.33

Вычислено для $[\text{ReO L}_2\text{Br}_3]$, %: Re – 19.11; Br – 24.52; C – 39.42; N – 6.57;

S – 7.61; H – 2.25.

Синтез $[\text{ReOLCl}_4]$. К 20 мл раствора $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ с концентрацией 0.052 моль/л в среде 6 моль/л HCl при перемешивании прибавляли 0.27 г растворенного в ДМФА 6-бензоилтиохоинолина. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 – 4 ч., после чего выпавший осадок жёлтого цвета отделяли фильтрованием. Осадок промывали HCl (60 мл), хлороформом (50 мл), эфиром (50 мл) и высушивали в вакуум – эксикаторе над сухим KOH до постоянной массы. Осадок растворяется в ацетоне, диметилформамаиде и диметилсульфоксиде; не растворяется в гексане, хлороформе и эфире. Выход комплекса составил 78%.

Найдено, %: Re – 29.95; Cl – 23.71; C – 30.92; N – 2.63; S – 5.70; H – 1.56

Вычислено для $[\text{ReO LCl}_4]$, %: Re – 30.52; Cl – 23.27; C – 31.51; N – 2.29;

S – 5.24; H – 1.80.

Синтез $[\text{ReOLBr}_4]$ 0.44 г 6-бензоилтиохоинолина было растворено в 6 мл ДМФА. После растворения при перемешивании на магнитной мешалке к раствору добавляли 25 мл исходного раствора $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ (C = 0.12 моль/л). После 4 – 5 часового перемешивания из реакционной массы методом фильтрования отделяли выпавший осадок коричневого цвета. Промывали 6 моль/л раствором HBr (50 мл), хлороформом (40 мл), сушили над сухим KOH в вакуум – эксикаторе до постоянной массы. Выход комплекса составил 85%.

В диметилформамаиде и диметилсульфоксиде осадок растворяется; не растворяется в хлороформе и эфире.

Найдено, %: Re – 23.05; Br – 39.84; C – 23.01; N – 6.01; S – 5.09; H – 2.30

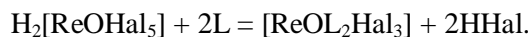
Вычислено для $[\text{ReOLBr}_4]$, %: Re – 23.60; Br – 40.61; C – 24.30; N – 5.78;

S – 6.06; H – 1.49.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что при взаимодействии $\text{H}_2[\text{ReOHal}_5]$ с 6-бензоилтиохоинолином в среде 6 моль/л NHal , где Hal – Cl, Br в соотношениях 1:1 и 1:2 наблюдается последовательное изменение цвета раствора с выпадением осадка. При этом образуются соединения желтого и серого цвета для хлоридных комплексов, а для аналогичных бромидных соединений коричневого.

Образование двухзамещенных комплексов протекает по реакции:



Для установления типа электролита, к которому относятся синтезированные координационные соединения, изучалась их электрическая проводимость кондуктометрическим методом. Проведенные кондуктометрические исследования для оксогалогенидных комплексов рения (V) с 6-бензоилтиохинолином в ДМФА показали, что при повышении температуры молярная электропроводность комплексов увеличивается. Для монозамещённых оксогалогенидных комплексов рения (V) с бензоилтиохинолином величины молярной электрической проводимости в зависимости от температуры изменяются в 1.26 раза для хлоридного, а для бромидного соединения эта величина составляет 1.07 раза. Этот экспериментальный факт, вероятно, связан с увеличением подвижности ионов в растворе. По данным значениям μ диметилформамидные растворы двухзамещённых оксохлоридных комплексов ведут себя как соединения электролитного типа 1:1. Для комплекса состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$ при 15°C значение μ равно $92.3 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, а для бромидного комплекса $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$ при этой же температуре оно составляет $130.2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. То есть, увеличение количества органического лиганда во внутренней сфере комплекса влияет на величины электропроводности растворов комплексов. На основании вышеизложенного можно предполагать, что вытеснение галогенидных ионов из внутренней сферы комплексов молекулой органического растворителя, приводит к увеличению величины μ . В результате образующиеся комплексы ведут себя в растворе как электролиты типа 1:1 и 1:2. Сравнение электрической проводимости оксохлоридных и оксобромидных комплексов Re (V) с 6-бензоилтиохинолином показало, что при увеличении температуры значение электрической проводимости бромидных комплексов выше, чем хлоридных.

Для установления способа координации 6-бензоилтиохинолина к рению (V) были изучены спектры некоординированной 6-бензоилтиохинолина и синтезированных комплексов в области $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$.

Проведенные ИК-спектроскопические исследования показали, что в спектре свободного 6-бензоилтиохинолина в области $900\text{-}690 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются средние полосы поглощения при 645 см^{-1} ср, 682 см^{-1} , 704 , 758 см^{-1} , 682 см^{-1} , 835 ср и очень интенсивная полоса при 898 см^{-1} , также в области $2000 - 1500 \text{ см}^{-1}$ проявляется сильная полоса при 1790 см^{-1} . В ИК спектре комплекса состава $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$ в области $900 - 690 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы при 626 , 756 , 823 см^{-1} и очень интенсивная полоса при 912 см^{-1} , которые в спектре лиганда были обнаружены при 645 , 780 , 835 и 898 см^{-1} , то есть эти полосы претерпевают высокочастотные смещения. Полоса поглощения в спектре некоординированного лиганда проявляется при 898 см^{-1} , а в спектре оксобромидного комплекса смещается в низкочастотную область и проявляется при 823 см^{-1} . Эту полосу можно отнести к валентным колебаниям $\nu(\text{CS})$ - группы. В полосу, проявляющуюся в области $1700\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$ существенный вклад вносит $\text{C} = \text{O}$ группа. В ИК спектре свободного органического лиганда в этой области наблюдается очень сильная полоса, проявляющаяся при 1690 см^{-1} . В спектре хлоридного комплекса состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$ эта полоса смещается в высокочастотную область

и проявляется при 1970 см^{-1} , а в спектре аналогичного бромидного комплекса эта полоса проявляется с меньшей интенсивностью при 1680 см^{-1} (рис.).

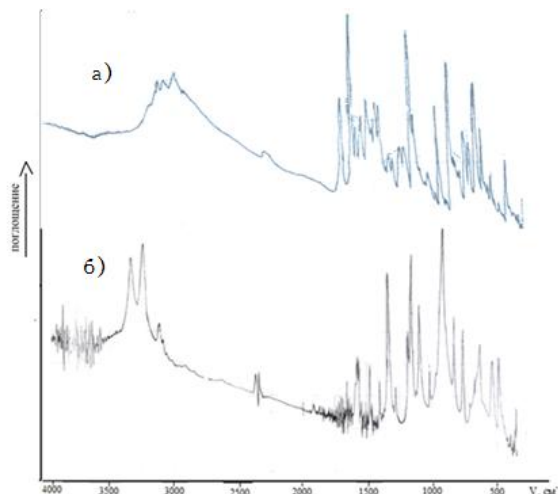


Рис. Инфракрасные спектры комплексов: а) $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$ и б) $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$, где *L* – *б*-бензоилтиохинолин.

Этот экспериментальный факт можно связывать с участием атома кислорода в координации с атомом рения (V).

Анализ ИК-спектров аналогичных монозамещённых галогенидных комплексов Re (V) состава $[\text{ReOLCl}_4]$ и $[\text{ReOLBr}_4]$ с ИК-спектром некоординированного *б*-бензоилтиохинолина показал, что в спектрах комплексов некоторые полосы поглощения некоординированного лиганда сохраняются, а некоторые из них претерпевают смещение. Сильная полоса, которая в спектре некоординированного лиганда проявлялась при 1690 см^{-1} и была отнесена к $\text{C}=\text{O}$ группе, в спектре монозамещенного хлоридного комплекса, претерпевая высокочастотное смещение, с большей интенсивностью проявляется при 1680 см^{-1} , что даёт основание предполагать, что атом кислорода карбонильной группы участвует в координации с рением (V). В ИК – спектре аналогичного бромидного комплекса эта полоса вовсе исчезает. Полоса, которая в спектре некоординированного *б*-бензоилтиохинолина проявляется при 898 см^{-1} и нами отнесена к валентным колебаниям $\nu(\text{CS})$ - группы, в спектре комплекса состава $[\text{ReOLCl}_4]$, смещается в низкочастотную область на 10 см^{-1} . На основании изучения ИК-спектров свободного *б*-бензоилтиохинолина и комплексов рения (V) с этим органическим лигандом установлено, что независимо от соотношения реагирующих компонентов и природы галогенидного иона, атом металла координируется с *б*-бензоилтиохинолином монодентатно, посредством атома кислорода карбонильной группы хинолинового гетероцикла.

Исследования по термическому анализу двухзамещенных оксогоалогенидных координационных соединений рения (V) с *б*-бензоилтиохинолином показывает, что дериватограммы данных комплексов сопровождаются рядом эффектов на кривых ДТА, ДТG и TG. На дериватограмме комплексов состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$ и $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$, в области темпера-

тур 80 – 120°C никакие эффекты не проявляются. Этот экспериментальный факт, а также данные ИК – спектроскопических исследований свидетельствуют о том, что данные комплексы не содержат кристаллизационную и координационную воду. В интервале температур 125°C – 200°C $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$ процент потери массы составляет 12.5%. На этой стадии термоллиза из состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$ удаляются молекулы хлороводородной кислоты, в итоге образовывается димерное соединение состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\mu(\text{L}-2\text{H})_2\text{L}_2\text{Cl}_2]$. Следующая стадия термоллиза оксохлоро-6-бензоилтиохинолинового комплекса приходится в интервале температур 225°C – 600°C. По кривой ДТГ, при температуре 225°C комплекс теряет 23.6% своей массы. На кривой ДТА в этой области наблюдается небольшой экзоэффект с пиком при 590°C. На этой стадии термоллиза происходит полное разложение 6-бензоилтиохинолина. При дальнейшем нагревании до 800°C происходит образование и улетучивание оксидов рения.

Следует отметить, что кривая TG аналогичного бромидного комплекса при 160°C характеризуется практически неизменностью массы. Это соединение начинает медленно терять свой вес при 225°C с небольшим эндоэффектом на кривой ДТА, которому, по данным кривой TG, соответствует потеря массы равная 25%. Предположительно на этой стадии терморазложения происходит димеризация комплекса с образованием соединения состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_3\text{Br}_4]$. При этом из состава исходного комплекса удаляется одна молекула органического лиганда и две молекулы HBr. В интервале 225°C-480°C процент потери массы комплекса составляет 36%, что предположительно соответствует удалению еще одной молекулы органического лиганда из состава димерного соединения (теоретически 35%).

Таким образом, по результатам проведенных исследований разработаны условия получения моно- и двухзамещенных комплексов рения (V) с 6-бензоилтиохинолином и физико-химическими методами установлены состав и строение полученных координационных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А.А., Хлесткин В.К., Шестопалов М.А., Миронов Ю.В. Октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения с производными фосфина и пиридина. XXVI международная конференция по координационной химии. – Казань, 2014, с. 636.
2. Шестопалов М.А., Красильников А.А., Зубарева К.Э., Брылев К.А., Миронов Ю.В. Перспективы октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения в биологии и медицине. Материалы XXVI международной конференции по координационной химии. – Казань, 2014, с. 677.
3. Бекназарова Н.С., Аминджанов А.А. Комплексные соединения рения (V) с 2-тиоксантином. – ДАН РТ, 2007, т. 49, № 6, с. 527-530.
4. Аминджанов А.А., Рафиев Р.С. Бекназарова Н.С. Роданидсодержащие комплексные соединения рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. – ДАН РТ, 2010, т. 53, № 9, с. 682-686.
5. Аминджанов А.А., Сафармаядов С.М., Баходуров Ю.Ф. Аммиачно-1-этил-2-меркаптоимидазольные комплексы рения (V). – ДАН РТ, 2006, т. 49, № 5, с. 439-443.

6. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Машали М.М., Баходуров Ю.Ф. Комплексные соединения рения (V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом. – Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011, т. 54, № 7, с. 62-65.
7. Аминджанов А.А., Кабиров Н.Г., Сафармамадов С.М. Комплексные соединения рения (V) с 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl. – Журнал неорганической химии, 2005, т. 50, № 3, с. 231-235.
8. Шоалифов Дж.О., Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С. Роданидные комплексные соединения рения (V) с 6-бензоилтиохинолином. Вестник Таджикского национального университета. Сер. естеств. наук. 2014, № 1/4(153), с. 58-62.
9. Гагиева С.Ч., Саламова Н.А. Синтез и физико-химические свойства координационных соединений рения (V) с 2-меркаптобензоксазолом. – Башкирский химический журнал. 2010, т. 17, № 5, с. 128-132.
10. Мамедова Л.Н., Мамедов Г.М., Агагусейнова М.М. Синтез и свойства комплексных соединений рения с органическими лигандами. - Башкирский химический журнал. 2012, т. 19, № 2, с. 89-92.

Н.С.БЕКНАЗАРОВА, Х.О.ШОАЛИФОВ

ПАЙВАСТАГИҶОИ КООРДИНАТСИОНИИ РЕНИЙ (V) БО 6-БИНЗОИЛТИОХИНОЛИН

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Синтези пайвастиҳои координатсионии рений (V) бо 6-бензоилтиохинолини таркибашон $[ReOL_2Hal_3]$ ва $[ReOLHal_4]$ дар муҳити 6 мол/л $HHal$, ки дар ин ҷо $Hal - Cl, Br$ ба роҳ монда шуд. Таркиб ва сохти пайвастиҳои координатсионии ҳосилшуда бо роҳи таҳлили элементӣ ва усулҳои гуногуни физикӣ-химиявӣ омӯхта шуд.

Калимаҳои калидӣ: пайвастиҳои координатсионӣ, рений (V), 6-бензоилтиохинолин, синтез, таҳлил.

N.S.BEKNAZAROVA, J.O.SHOALIFOV

COORDINATION COMPOUNDS OF RHENIUM (V) WITH 6-BENZOYLTHIOPHENE

Tajik national University

The synthesis of rhenium (V) coordination compounds with 6-benzoylthioquinoline of the composition $[ReOL_2Hal_3]$ and $[ReOLHal_4]$ in a medium of 6 mol/l $Hhal$, where $Hal - Cl, Br$ is realized. The composition and structure of the obtained coordination compounds was established by elemental analysis and various physical and chemical methods.

Key words: coordination compounds, rhenium (V), 6-benzoylthioquinoline, synthesis, analysis.

УДК 544.3132;546.65

С.К.НАСРИДДИНОВ, А.БАДАЛОВ

**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ГАЛОГЕНИДОВ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ (II) И ИХ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Таджикский технический университет имени акад. М.С. Осими

Поступила в редакцию 04.10.2020 г.

Проведён системный анализ термодинамических характеристик галогенидов 3d-металлов (II) полуэмпирическим методом, который учитывает особенности электронного строения, спин- и орбитальных моментов количества движения катионов.

Получены наиболее полные термодинамические характеристики – энтальпия образования, энтропия и теплоемкость галогенидов 3d-металлов (II). Закономерности изменения свойств соединений в зависимости от природы катионов имеет сложный характер и разделяется по, так называемым «подгруппам», с проявлением «тетрад-эффект»-а, а – для анионов идентичны. Соединения хрома и меди выпадают из общей закономерности, обусловленным особым их электронным строением – частичным (Cr) или полным (Cu) заполнением 3d-орбиталей электронами.

Ключевые слова: галогениды, 3d-элементы (II), термодинамические характеристики, закономерности изменения, «тетрад-эффект».

Достоверные сведения о физико-химических свойствах сходных соединений позволяют проводить системный анализ и установить закономерности их изменения в зависимости от влияния различных факторов. Эти исследования способствуют научно обоснованному подбору оптимальных условий получения соединений и материалов с заранее заданными характеристиками.

Закономерности изменения свойств переходных элементов и их сходных соединений в зависимости от природы элементов, катионов или анионов, имеют сложный характер в пределах естественных групп [1-6]. Отклонение от линейной, непрерывной закономерности изменения свойств соединений, связанное с особенностью электронного строе-

Адрес для корреспонденции: Насриддин Субхиддин Камарович. 734042, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рахмонов, 10, Таджикский технический университет.
E-mail: Subhiddin@mail.ru

ния переходных элементов, особенно ярко проявляются для $4f$ -элементов [6]. В работе [6] обобщены результаты многочисленных исследований для соединений лантанидов (Ln). Установлено, что закономерности изменения свойств соединений лантанидов протекают с проявлением «гадолиниевого излома» или более известное, как «тетрад-эффект». Предложены различные теории проявления «тетрад-эффекта» [6-8].

В работах [8-9] показано, что отклонение от непрерывности в изменениях свойств соединений лантанидов обусловлено, в большей степени, влиянием следующих факторов – наличием $4f$ -электронов (N_f), спиновыми (S) и орбитальными (L) угловыми моментами количества движения для основных состояний частиц лантанидов. Приведены возможные виды кривых зависимостей свойств (A) лантанидов и их соединений. Выведено корреляционное уравнение (расчёт 1)

$$A_{Ln} = A_{La} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' (\gamma'')L. \quad (1)$$

Коэффициенты корреляционного уравнения (1) учитывают вклад каждого фактора на определяемое свойство (A) лантанидов и их соединений. Коэффициенты относятся к лантанидам γ' – цериевой и γ'' – иттриевой подгрупп.

Экспериментальная часть

Работа посвящена системному анализу термодинамических характеристик – энтальпия образования, энтропия и теплоемкость галогенидов $3d$ -элементов в степени окисления (II). Анализ проведён полуэмпирическим методом, описанным в работах [10, 11] (расчёт 1).

Правомочность применённого полуэмпирического метода и достоверности результатов расчёта проверены для хлоридов, как имеющие наиболее полные и взаимосогласованные справочные термодинамические характеристики. Общие характеристики $3d$ -элементов, необходимые для расчёта, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Общие сведения $3d$ -элементов

Характеристики Элементов	№	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	Символ	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10
	4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
	Терм	$^2D_{1/2}$	3F_1	$^4F_{3/2}$	7S_3	$^8S_{3/2}$	6D_4	$^4F_{1/2}$	8F_4	$^2S_{1/2}$	1S_0
	ΣL	2	3	3	0	0	2	3	3	0	0
	ΣS	0.5	1.0	1.5	3.0	2.5	2.0	1.5	1.0	0.5	0

В результате обработки справочных значений термодинамических характеристик соединений $MeCl_2$ (Me - $3d$ -элементы) полуэмпирическим методом определены величины коэффициентов уравнения (1), которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения коэффициентов уравнения (1)

Соединение	Характеристика	α	β	γ'	γ''
MeCl ₂	$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	12.49	-1.51	10.75	52.07
	S^0_{298} , Дж/моль К	-1.39	0.06	-9.87	-2.68
	Cr^0 , Дж/моль К	-0.32	0	-1.35	1.35

По значениям коэффициентов корреляционного уравнения (1) (табл. 2) можно установить долевое участие каждого компонента системы на величину определяемой характеристики соединений.

Расчитанные по корреляционному уравнению (1) справочные термодинамические характеристики MeCl₂ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Термодинамические характеристики MeCl₂

MeCl ₂		$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль		S^0 , Дж/моль К		Cr^0 , Дж/моль К	
Me	№	Лит-ра	Расч.1	Лит-ра	Расч.1	Лит-ра	Расч.1
Ti	22	513.8	484.3	87.4	92.7	69.8	69.8
V	23	443.0	472.5	97.0	91.3	-	69.6
Cr	24	395.4	395.0	115.3	115.3	71.2	71.2
Mn	25	481.3	481.3	118.2	118.2	72.9	72.9
Fe	26	341.8	364.0	118.0	111.4	76.7	75.3
Co	27	312.5	298.8	109.2	107.3	78.5	76.3
Ni	28	305.3	285.6	97.7	105.9	71.7	76.0
Cu	29	220.1	218.1	108.1	108.1	71.9	71.9
Zn	30	415.1	415.1	111.1	111.1	71.3	71.3

При расчётах в качестве реперных величин взяты термодинамические характеристики хлоридов металлов (II) скандия (виртуально), марганца и цинка, имеющие, соответственно, следующие электронные конфигурации [Ar]4s²d¹, [Ar]4s²d⁵ и [Ar]4s²d¹⁰. В литературе отсутствуют сведения для виртуального соединения скандия, которые нами оценены методом сравнительного расчёта [11] (Расчёт 2). Оценка произведена, исходя из допущения, что изменение в свойствах соединений в зависимости от числа 3d-электронов имеет линейный характер. Допущение основано на частичном (для Mn) или полном заполнении (для Zn) 3d-орбиталей электронами, по аналогии для соединений 4f-элементов лантана, гадолиния и лютеция.

По указанной методике определено и/или уточнено значение термодинамических характеристик других галогенидов 3d-металлов (II), которые приведены в табл. 4.

Данные для отсутствующих виртуальных соединений получены методами разностей Киреева В.А. и сравнительного расчёта Карапетьянца М.Х. (табл. 4 (*)). Значения коэффициентов корреляционного уравнения (1) для других галогенидов 3d-металлов (II) рассчитаны с учётом особенности электронного строения этих металлов и приведены в табл. 5. Расчёты произведены на основе фундаментальных характеристик 3d-металлов,

которые приведены в табл. 1. Для соединений хрома и меди полученные результаты носят оценочный характер.

Таблица 4

Стандартные термодинамические характеристики галогенидов *3d*-металлов:

M		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
MF ₂	-Δ _f H	a	-	-	778.0	846.7	711.3	692.0	651.4	542.7	764.4
		б	896.1*	879.3*	789.2	846.7	730.0	675.5	659.0	563.0	764.4
	S ⁰	a	-	-	-	93.9	87.0	82.0	73.6	-	73.7
		б	105.9*	101.9*	88.1*	93.9	86.2	80.4	76.4	65.3	73.7
	C _p	a	-	-	-	68.0	68.1	68.8	64.1	-	65.7
		б	69.4*	68.9*	63.5*	68.0	68.3	66.5	66.0	62.0	65.7
MBr ₂	-Δ _f H	a	402.0	364.4	302.1	384.9	249.8	220.9	212.1	141.8	328.7
		б	402.0	390.9	356	384.9	250.0	222.2	210.9	143.5	328.7
	S ⁰	a	126.0	-	-	140.0	140.6	-	129.0	-	138.5
		б	126.0	126.7	126.0	140.0	135.1	132.5	132.2	119.1	138.5
	C _p	a	101.7	-	-	-	67.4	79.5	-	-	66.0
		б	103.1	104.3	82.2	94.9*	96.4	101.8	102.2	83.0	98.8*
MI ₂	-Δ _f H	a	270.9	256.0	156.9	263.0	113.0	88.7	78.2	-	208.0
		б	268.0	269.0	183.4	263.0	115.0	88.5	78.7	61.2	208.0
	S ⁰	a	-	122.5	-	-	153.0	170.0	-	158.0	-
		б	144.9	122.4	124.1	151.0	153.0	162.4	167.9	169.5	158.1
	C _p	a	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		б	117.6*	120.7*	107.2*	107.9*	123.7*	137.2*	139.5*	122.0*	121.4*

(а) – литературные, (б) – расчётные; Δ_fH⁰₂₉₈, кДж/моль; S⁰ и C_p^o, Дж/моль К

Таблица 5

Значения коэффициентов корреляционного уравнения (1)

Соединения	Характеристика	α	β	γ'	γ''
MeF ₂	-Δ _f H ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	16.46	0.05	0	49.57
	S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль К	-4.03	0.08	0.03	-1.80
	C _p ^o , Дж/моль К	-0.46	0	0	-0.20
MeBr ₂	-Δ _f H ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-11.24	0.11	5.54	46.75
	S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль К	-0.32	0.10	-4.97	-2.31
	C _p ^o , Дж/моль К				
MeI ₂	-Δ _f H ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	9.82	0.13	10.02	53.65
	S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль К	1.62	0.04	-2.54	3.88
	C _p ^o , Дж/моль К				

Обсуждение результатов

Таким образом, полученные наиболее полные сведения термодинамических характеристик галогенидов *3d*-элементов в степени окисления (II) (табл. 3 и 4), позволили установить характерные особенности закономерности изменения свойств сходных галогенидов в зависимости от природы катионов и анионов.

Из рис. 1 видно уменьшение величины энтальпии образования соединений с ростом порядкового номера (*N*) *3d*-металлов, а также четкое разделение кривых на две «подгруппы» у марганца.

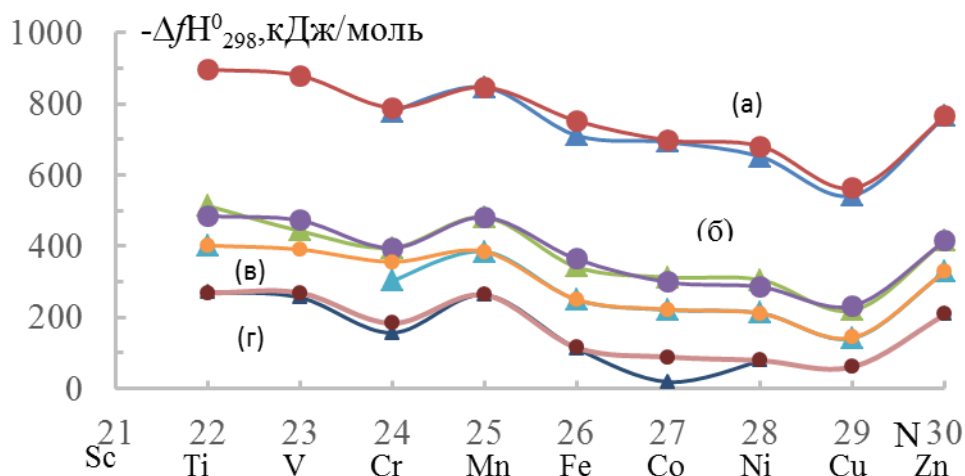


Рис. 1. График зависимости энтальпии образования MF_2 (а), MCl_2 (б) MBr_2 (в) и MI_2 (г) от природы (N) металлов: (• – расчёт; Δ – литература).

Для фторидов в первой «подгруппе» (Ti-Mn) наблюдается линейное уменьшение энтальпии образования, при явном отклонении для фторида хрома. Во второй «подгруппе» (Mn - Zn) наблюдается заметное снижение энтальпии образования фторидных соединений с минимумом у никеля, с явным отклонением у меди. Для остальных галогенидов, в первой «подгруппе» (Ti-Mn), наблюдается уменьшение энтальпии образования соединений с минимумом для VCl_2 . Энтальпия образования CrCl_2 выпадает из общей закономерности. Во второй «подгруппе» (Mn-Zn) наблюдается уменьшение энтальпии образования фторидов и хлоридов с минимумом для соединений никеля. Соединение меди выпадает из общей закономерности. Отклонение от общей закономерности характеристик для соединения хрома и меди связано с особым их электронным строением – выравниванием энергии орбиталей и переходом электрона с $4s$ - на $3d$ -орбиталь.

Кривые закономерности изменения энтропии фторидов и хлоридов в зависимости от порядкового номера $3d$ -металлов приведены на рис. 2. Для фторидов и бромидов наблюдается почти линейное уменьшение энтропии соединений с ростом порядкового номера металлов. Явное отклонение данной характеристики наблюдается для фторидов хрома и меди. Для хлоридов и иодидов, в целом, наблюдается возрастание величин энтропии соединений с ростом порядкового номера металлов. В подгруппе (Ti-Mn) видно резкое увеличение величины энтропии с ростом порядкового номера металлов. В подгруппе (Mn-Zn) наблюдается снижение значения энтропии хлоридов с ростом порядкового номера металлов.

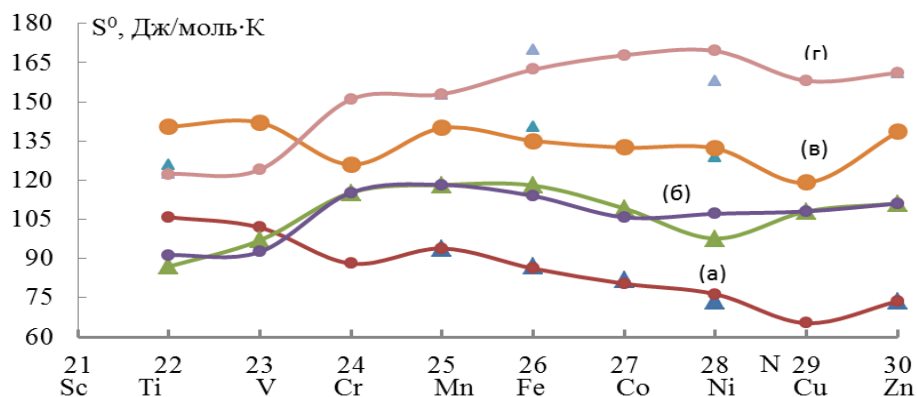


Рис. 2. Кривые зависимости энтропии MF_2 (а), MCl_2 (б), MBr_2 (в) и MI_2 (г) от природы (N) металлов (• – расчёт, Δ – литература).

Кривые зависимости изменения теплоёмкости фторидов (рис. 3 а) и хлоридов (рис. 3 б) имеют идентичный, почти прямолинейный характер. Для бромидов (рис. 3 в) и иодидов (рис. 3 г) данная закономерность имеет сходный характер с проявлением «тетра-рад-эффект» - а. Возможно, это связано с более высокой плотностью заряда ядер атомов фтора, хлора и нивелированию влияния спин- и орбитальных взаимодействий.

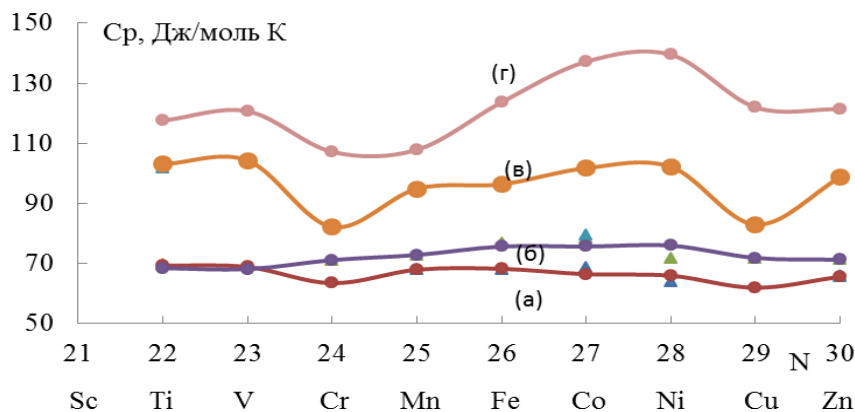


Рис. 3. График зависимости теплоёмкости MF_2 (а), MCl_2 (б), MBr_2 (в) и MI_2 (г) от природы (N) металлов: (• – расчёт, Δ – литература).

Закономерности изменения энтальпии образования $3d$ -металлов (II) в зависимости от природы анионов идентичны для всех металлов. На кривой этой зависимости (рис. 4, для галогенидов Fe) наблюдается уменьшение величины энтальпии образования в среднем $\Delta(\Delta_f H \approx 350)$, от фторидов к хлоридам. Это обусловлено уникальным электронным строением атома фтора и появлением виртуальных $3d$ -орбиталей атома хлора. Для ряда более тяжёлых галогенидов в ряду хлоридов \rightarrow бромидов \rightarrow иодидов эта разница составляет в среднем $\Delta(\Delta_f H \approx 80)$ и $\Delta(\Delta_f H \approx 120)$, соответственно. Небольшое отклонение от линейности в закономерности изменения свойств соединений брома, возможно, объясняется кайносимметричностью $3d$ -электронов и более глубоким их проникновением к ядру в составе атома брома, по сравнению с атомом иода.

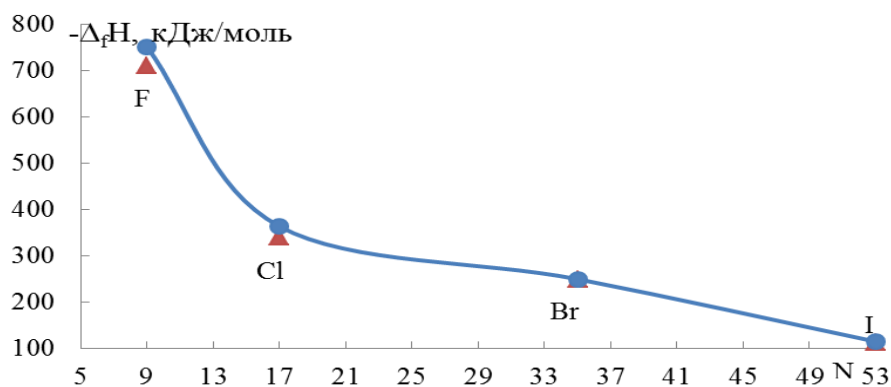


Рис. 4. График зависимости энтальпии образования MF_2 (а), MCl_2 (б), MBr_2 (в) и MI_2 (г) от природы галогенидов (N): \bullet – расчёт, Δ – литература.

Математическое моделирование данных проведено по стандартной программе EXCEL. Обработка данных проведена отдельно, по так называемым, «подгруппам» 3d-металлов – первая (от титана до марганца) и вторая (от марганца до цинка). Уравнения этих закономерностей, для галогенидов каждой «подгруппы» 3d-металлов, приведены отдельно в табл. 6. При расчётах не учтены данные для термодинамических характеристик соединений хрома и меди.

Таблица 6

Уравнения кривых изменения термодинамических свойств галогенидов 3d-металлов (II) по подгруппам

Соединение	Функции		Вид уравнений		R^2
			(а) – Ti, V, Mn; (б) – Fe, Co, Ni, Zn		
MCl_2	$\Delta_f H$	(а)	$y = 14.842n^3 - 1006.4n^2 + 22667n - 169088$		0.998
		(б)	$y = 1717.63n^2 - 969.46n + 13632$		0.996
	S	(а)	$y = 4.95n^2 - 224.15n + 2628.2$		1.000
		(б)	$y = -0.0042n^3 + 1.6875n^2 - 84.758n + 1247.6$		1.000
	Cp	(а)	$y = -0.5833n^3 + 41.586n^2 - 985.26n + 7827.9$		0.998
		(б)	$y = -0.5545n^2 + 30.011n - 329.88$		0.977
MF_2	$\Delta_f H$	(а)	$y = -16.443n + 1257.7$		1.000
		(б)	$y = 21.773x^2 - 1210.9x + 17496$		1.000
	S	(а)	$y = -4n + 193.9$		1.000
		(б)	$y = 0.8886n^2 - 52.888n + 860.56$		1.000
	Cp	(а)	$y = -0.4643x + 79.6$		1.000
		(б)	$y = 0.2864x^2 - 16.657x + 307.72$		0.977
MBr_2	$\Delta_f H$	(а)	$y = 2.7n^2 - 132.6n + 2012.4$		1.000
		(б)	$y = 23.953n^2 - 1326.2n + 18561$		0.972
	S	(а)	$y = 2.4833n^2 - 112.05n + 1389.2$		1.000
		(б)	$y = 1.15n^2 - 63.55n + 1010$		1.000
MI_2	$\Delta_f H$	(а)	$y = -1.9667x^2 + 89.7x - 918.43$		1.000
		(б)	$y = -1.2727x^2 + 71.775x - 909.08$		0.952
	S	(а)	$y = -1.3333n^2 + 61n - 428.67$		1.000
		(б)	$y = 25.999n^2 - 1438.1n + 19954$		0.966

Таким образом, показана возможность и правомочность применения полуэмпирического метода [21-23] для расчёта различных свойств соединений $3d$ -металлов (II). Полученные наиболее полные сведения о термодинамических свойствах галогенидов $3d$ -элементов пополняют банк термодинамических характеристик новыми данными. Установленные закономерности и их математические модели способствуют возможности целенаправленного синтеза соединений и материалов с заранее заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Когтон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. – М.: Мир, 1969, ч. 3, 592 с.
2. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2004, 527 с.
3. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия. – М.: Изд-во МГУ, 1994, с. 54-338.
4. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актининов. – М.: Наука, 1990, 240 с.
5. Кустов Е.Ф., Бандуркин Г.А. Электронные спектры соединений редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1981, 303 с.
6. Мешкова З.Б., Полуэктов Н.С., Топилова З.М., Данилкович М.М. Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов. Коорд. хим., 1986, т. 12, вып. 4, с. 481-484.
7. Насриддинов С.К., Бадалов А. Закономерности изменения термодинамических характеристик фторидов и хлоридов $3d$ -элементов (II). – Вестник СПбГУ. Физика и химия. 2018, т. 5(63), вып. 1, с. 59-67.
8. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках (под ред. акад. В.П.Глушко). – М.: АН СССР, ВИНТИ, НВТ, (1975-1982).
9. Волков А.Н., Жарский И.М. Большой химический справочник. – Минск: Современная школа, 2005, 608 с.
10. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968, 470 с.
11. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975, 536 с.

С.К.НАСРИДДИНОВ, А.БАДАЛОВ

ТАҲЛИЛИ СИСТЕМАВИИ ХАРАКТЕРИСТИКАИ ТЕРМОДИНАМИКИИ ГАЛОГЕНИДҲОИ $3d$ -ЭЛЕМЕНТҲО ВА МОДЕЛИКУНОНИИ ОНҲО

Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи акад. М.С.Осими

Дар ин кори мазкур бо усули эмпирикӣ, анализи пурраи хосиятҳои термодинамикии галогенидҳои $3d$ -металлҳо (II) гузаронида шуд, ки ин усул сохти электронӣ, спин ва моменти орбиталии микдори ҳаракати катионҳоро ба назар мегирад. Хarakterистикаҳои пурраи термодинамикии – энталпияи ҳосилшавӣ, энтропия ва гармиғунҷоиши галогенидҳои $3d$ -металлҳо (II) муайян карда шуд. Қонуниятҳои тағйирёбии хосиятҳои пайвастагиҳо, вобаста аз табиати катионҳо, характери мураккаб дорад ва ба зергурӯҳҳо бо хосияти тетрад-эффeкт ҷудо мешавад, барои анионҳо бошад, низ монанд аст. Пайвастагиҳои хром ва мис ба ин қонуниятҳои умумӣ, итоат намекунанд.

Сабаб дар сохти электронии махсус доштани онҳо мебошанд, яъне пуршавии $3d$ -зеркабат қисман (Cr) ва пурра (Cu) бо электронҳо мебошад.

Калимаҳои калидӣ: галогенидҳо, $3d$ -элементҳо (II), характеристикаи термодинамикӣ, қонуниятҳои тағйирёбӣ, «тетрад-эффekt».

S.K.NASRIDDINOV, A.BADALOV

SYSTEM ANALYSIS OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF HALOGENIDES OF 3D-ELEMENTS (II) AND THEIR MODELING

Tajik Technical University named after acad. M.S. Osimi

A systematic analysis of the thermodynamic characteristics of $3d$ metal halides (II) is carried out by a semi-empirical method, which takes into account the features of the electronic structure, spin and orbital angular momenta of cations. The most complete thermodynamic characteristics have been obtained – enthalpy of formation, entropy and heat capacity of $3d$ -metal halides (II). The regularities of changes in the properties of compounds depending on the nature of cations are complex and are divided into so-called "subgroups", with the manifestation of the "tetrad-effect", and for anions are identical. Compounds of chromium and copper fall out of the general pattern due to their special electronic structure – partial (Cr) or complete (Cu) filling of $3d$ -orbitals with electrons.

Key words: halides, $3d$ -elements (II), thermodynamic characteristics, patterns of change, "tetrad-effect".

УДК 546.273÷521.633

Ш.Б.НАЗАРОВ, Ш.Х.САВЗАЕВА, З.С.ТУРАЕВА, Б.Ш.НАЗАРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ КРИОЛИТА ИЗ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Институт химии им. В.И.Никитина Национальной академии наук Таджикистан

Поступила в редакцию 30.12.2020 г.

В статье приведены результаты исследования получения криолита из солей алюминия ($AlCl_3$ и $NaAlO_2$), полученных из местных алюмосодержащих руд: нефелиновых сиенитов месторождения Турпи и алунитовых руд Токмака методом спекания с последующим разложением полученного спека водой и минеральной кислотой. В качестве кислоты для переработки руд использована соляная. Из солянокислого раствора алюминия, а также алюмината натрия криолит получили путем обработки солей фторидом натрия.

Ключевые слова: нефелиновые сиениты, алуниты, кислотное разложение, спек, солянокислые соли алюминия, алюминат натрия, фторид натрия, обработка соли с фторидом натрия.

В Таджикистане широко распространены месторождения высококремнистых алюминиевых руд, таких как нефелиновые сиениты (Турпи), каолиновые глины и сиаллиты (Зидды, Миенаду), граниты (Такоб), алуниты (Токмак) и др., которые до настоящего времени не освоены в промышленном масштабе [1-5].

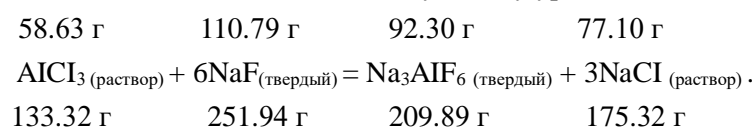
Также в природе ограничены запасы криолита [6], основного сырья процесса электролиза глинозема. Получение криолита нелегкая задача в связи с отсутствием приемлемых эффективных технологий. Каждая руда своеобразна. Поэтому получение криолита требует новых подходов к переработке криолит-содержащих сырьевых материалов, технологических процессов их переработки, чему и посвящается данная статья.

Целью данной статьи является исследование процесса получения криолита из хлоридов алюминия и алюмината натрия путем их обработки с фторидом натрия.

Получение криолита из хлорида алюминия - $AlCl_3$. Раствор хлористого алюминия для проведения опытов получали переработкой 100 г нефелиновых сиенитов Турпи методом спекания с хлоридом магния (при температуре $900^\circ C$, длительности спекания

Адрес для корреспонденции: Назаров Шамс Бароталиевич. 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, Институт химии НАНТ, E-mail: shams_n63@list.ru

45 мин, массовом соотношении сырья и хлорида магния – 1:2, крупности частиц сырья и соли – 0.16 мм и менее) и дальнейшей обработкой спека водой и соляной кислотой. Водной обработкой 95% хлорида магния выделили из состава спека, который подаётся в голову технологического процесса на стадию спекания. После соляно-кислотной обработки твёрдого алюмосиликатного остатка от водной обработки спека, разделение кремнезёмистого остатка пульпы (SiO₂-53 г) от жидкой фазы, раствор содержит хлориды натрия (12.08 г), калия (10.46 г), кальция (4.95 г), магния (2.61 г), алюминия (58.63 г) и железа (13.00 г), которые известными методами подвергаются разделению на: NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, Fe(OH)₃ и AlCl₃. Далее выделенный солянокислый алюминий помещается в реактор с магнитной мешалкой, соединенной с термостатом и туда же добавляется фторид натрия (виллиомит), полученный путем: NaCl + HF = NaF + HCl из расчета стехиометрического необходимого количества согласно следующему уравнению химической реакции:



Исследовано влияние различных физико-химических факторов на степень образования криолита и хлорида натрия согласно вышеуказанной реакции взаимодействия AlCl₃ и NaF. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние физико-химических факторов на степень образования криолита и хлорида натрия

№ п/п	Температура обработки, °С	Длительность процесса, мин	Соотношение Ж:Т	Дозировка NaF, %	Степень образования компонентов, %	
					Na ₃ AlF ₆	NaCl
1.	10	30	10:1	100	89.0	89.1
2.	20	30	10:1	100	95.5	95.4
3.	40	30	10:1	100	98.6	98.5
4.	60	30	10:1	100	99.7	99.5
5.	80	30	10:1	100	100.0	99.7
6.	100	30	10:1	100	100.0	99.9
7.	95	5	12:1	100	86.9	86.9
8.	95	10	12:1	100	95.4	95.3
9.	95	20	12:1	100	98.6	98.6
10.	95	30	12:1	100	100	99.8
11.	100	40	12:1	100	100	99.9
12.	100	60	12:1	100	100	100
13.	95	40	2:1	100	84.3	84.3
14.	95	40	4:1	100	89.3	90.9
15.	95	40	6:1	100	97.3	96.8
16.	95	40	8:1	100	99.7	99.7
17.	95	40	10:1	100	100	99.8
18.	95	40	15:1	100	100	99.9
19.	100	30	10:1	90	90.5	90.8
20.	100	30	10:1	95	95.6	95.7
21.	100	30	10:1	100	100	99.8

№ п/п	Температура обработки, °С	Длительность процесса, мин	Соотношение Ж:Т	Дозировка NaF, %	Степень образования компонентов, %	
					Na ₃ AlF ₆	NaCl
22.	100	30	10:1	103	100	99,9
23.	100	30	10:1	105	100	100

После завершения процесса обработки полученную пульпу фильтровали. Снимали рентгенограммы исходных реагентов и продуктов реакции взаимодействия AlCl₃ с NaF. Кристаллогидрату хлористого алюминия соответствуют следующие рентгеновские характеристики: 5.95, 3.89, 3.68, 2.56, 2.30, 2.05. Эти дифракционные линии соответствуют минералу хлоралюминита. Штрих-диаграмма хлоралюминита - AlCl₃·6H₂O представлена на рис. 1. Минеральной формой фторида натрия является виллиомит, который подтвержден анализом.

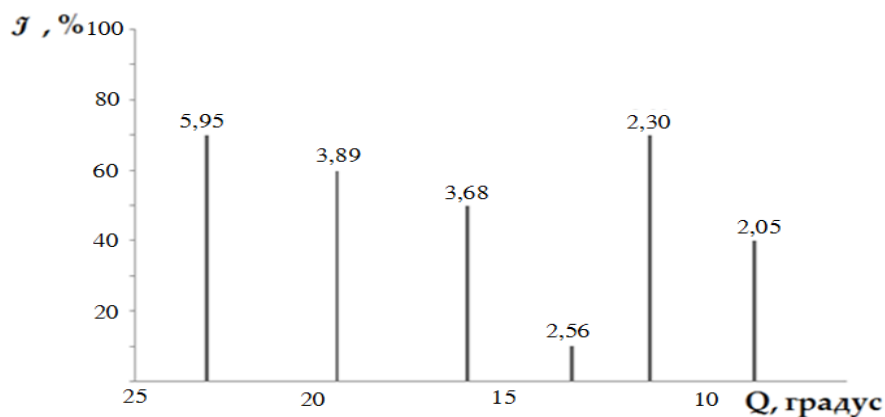


Рис.1. Штрих-диаграмма хлоралюминита – AlCl₃·6H₂O.

Образовавшийся при переработке солей нерастворимый твердый продукт выделили фильтрацией, высушили при 120°С, подвергли рентгенометрическому анализу. Также жидкую фазу, высушили до соли и с неё сняли рентгенограмму, которая показала, что она в основном состоит из хлорида натрия – галлит - NaCl со следующими рентгеновскими характеристиками: 3.10, 2.81, 1.99, 1.62, 1.26, 1.15 (рис. 2).

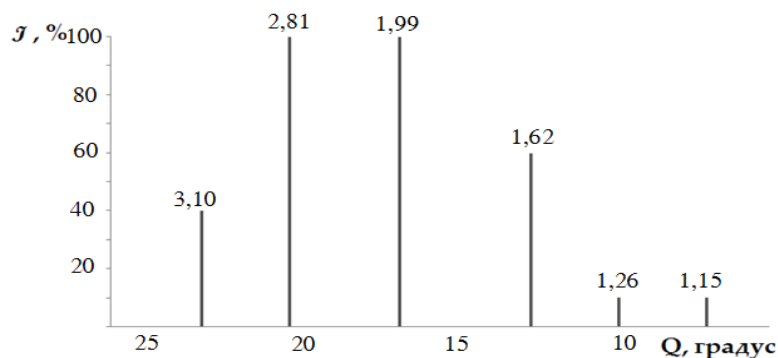


Рис. 2. Штрих-диаграмма галлит – NaCl.

Результаты рентгенофазового анализа твердой фазы от переработки $AlCl_3$ с NaF подтвердили, что представляет собой криолит - Na_3AlF_6 со следующей рентгеновской характеристикой, значением угла вращения: 4.47, 3.87, 2.75, 2.33, 2.26, 1.94 (рис. 3).

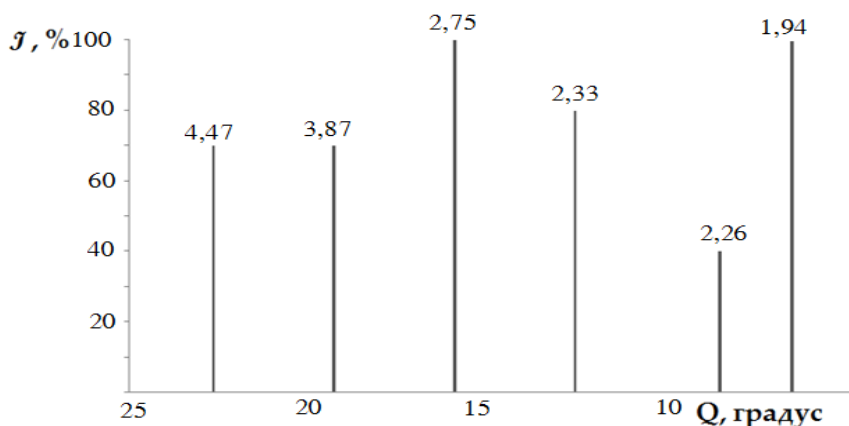
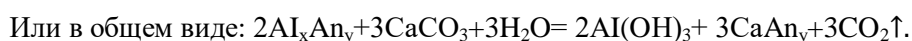
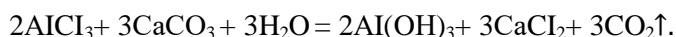
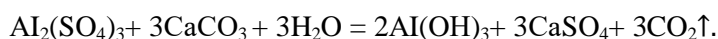
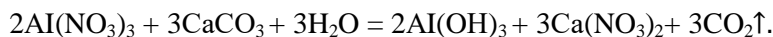


Рис. 3. Штрих-диаграмма криолита – Na_3AlF_6 .

На основании полученных результатов исследований можно представить следующую принципиальную технологию получения криолита из солянокислого алюминия с применением фторида натрия (рис. 4).

Получение криолита из алюмината натрия $NaAlO_2$. Раствор алюмината натрия получили путем обработки раствора нитрата алюминия, сульфата алюминия и хлорида алюминия карбонатом кальция по реакции:



Результаты обработки всех солей алюминия с карбонатом натрия дают одинаковое значение с выходом гидроксида алюминия и $CaAn_y$. Условия образования $Al(OH)_3$ из солей алюминия, технологические параметры и процессы тоже одинаковые. Далее после разделения водо-нерастворимого - $Al(OH)_3$ последний обработали раствором гидроксида натрия по реакции: $Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$.

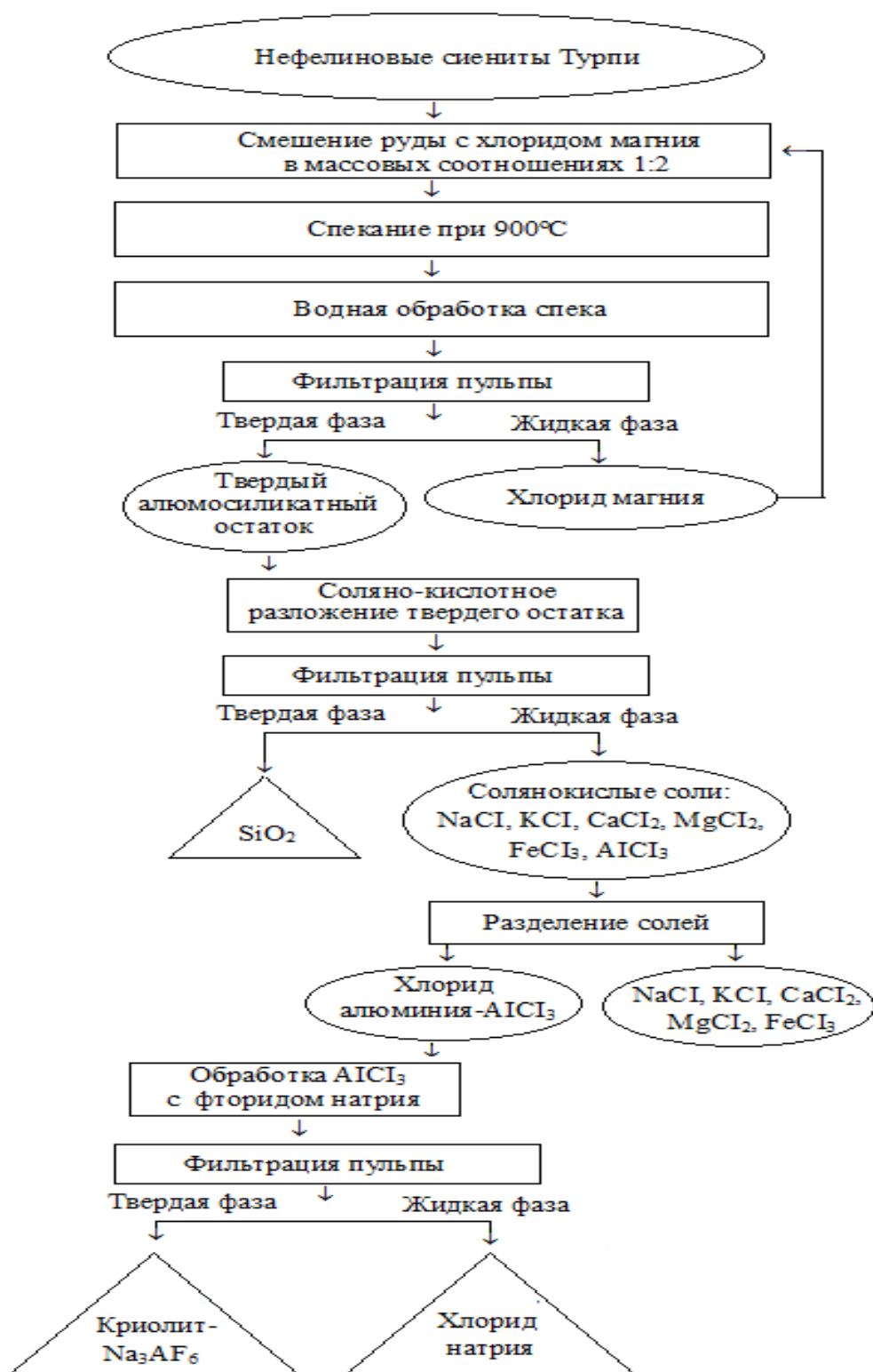


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения криолита из солянокислого алюминия.

На рис. 5 представлена рентгенограмма алюмината натрия. Для получения криолита из алюмината натрия использовали метод фторирования с фторидом водорода и плавиковой кислотой. С этой целью в перемешивающий в реакторе раствор NaAlO_2 подавали гидроген фторид, который получали путем взаимодействия CaF_2 с концентрированной серной кислотой по известной реакции: $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}\uparrow$.

Гидроген фторид, взаимодействуя с раствором алюмината натрия, образует криолит по реакции: $\text{NaAlO}_2 + 4\text{HF} = \text{NaF} + \text{AlF}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Также параллельно протекает реакция: $3\text{NaF} + \text{AlF}_3 = \text{Na}_3\text{AlF}_6$.

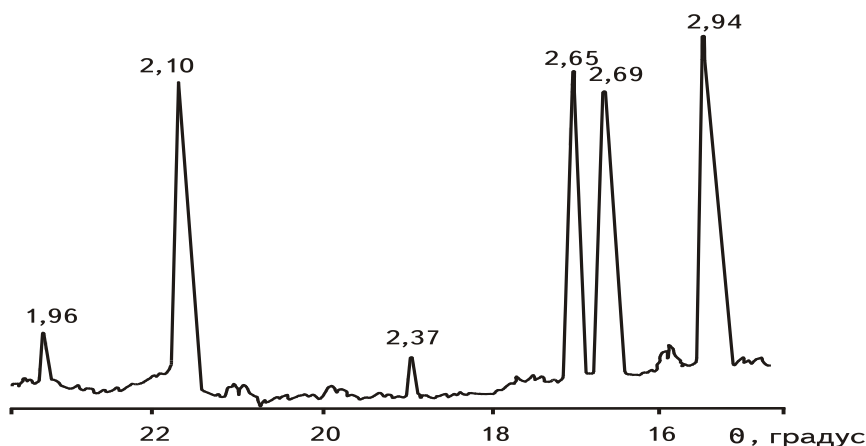


Рис. 5. Рентгенограмма алюмината натрия – NaAlO_2 .

Образовавшийся при переработке солей нерастворимый твердый продукт выделили фильтрацией, высушили при 120°C , подвергли рентгенометрическому анализу. Твердый остаток представляет собой криолит, что подтверждается результатами анализов. На основании полученных результатов исследований можно представить следующую принципиальную технологию получения криолита из алюмината натрия с применением фторида натрия (рис. 6).

Также растворы азотно-, серно- и солянокислых солей алюминия использовали с целью получения криолита. Основным процессом является получение фторида натрия. Сущность известного щелочного метода получения криолита [6] заключается во взаимодействии соды с фторидом натрия с последующим выщелачиванием фторида натрия из спека водой, которая в дальнейшем может использоваться для переработки солей алюминия до криолита.

В силу низкой растворимости NaF в воде (при $t=15-100^\circ\text{C}$ растворимость составляет 4.0-4.1% мас.), полученные слабые растворы фторида натрия выпаривать экономически невыгодно. Однако разработанные нами методы, то есть обработка выделенного раствора NaF с солями алюминия позволяет избежать процесс упаривания, технология упрощается и становится экономически выгодной. Так как соли алюминия,

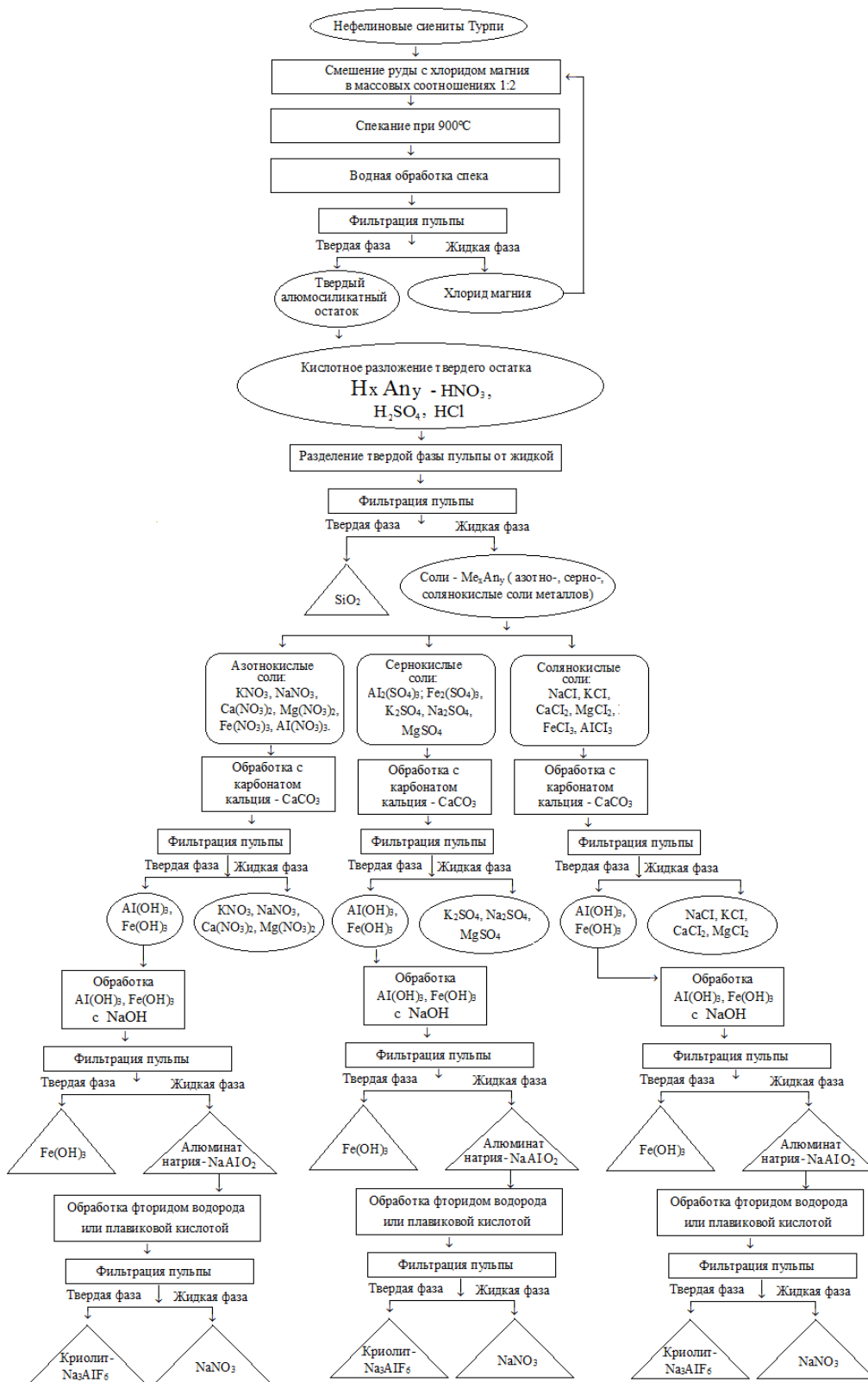


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения криолита из алюмината натрия

взаимодействуя с фторидом натрия, образуют криолит, который осаждается на дне реактора и фильтрацией пульпы легко выделяется.

Также этот процесс можно осуществлять с алюминатом натрия. Образование и кристаллизация криолита в щелочной среде при карбонизации описывается реакцией: $6\text{NaF} + \text{NaAlO}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Разработанные нами методы основываются на следующих уравнениях реакций: первоначально протекает в реакторе взаимодействие алюмината натрия с фторидом водорода с образованием фторидов натрия и алюминия по реакции: $\text{NaAlO}_2 + 4\text{HF} = \text{NaF} + \text{AlF}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, а далее образовавшиеся продукты реакции фториды натрия и алюминия, взаимодействуя между собой, образуют криолит на основе протекания следующей реакции: $3\text{NaF} + \text{AlF}_3 = \text{Na}_3\text{AlF}_6$, то есть процесс проводится, минуя упаривание растворов и использования оксида углерода, что удешевляет технологию.

Таким образом, для производства криолита из хлорида алюминия и алюмината натрия необходима организация производства солей алюминия из высококремнезёмных видов сырья и фторида натрия, фторида водорода и плавиковой кислоты, которые производятся в республике. При наличии этих реагентов получение криолита разработанным и предложенным нами простым и эффективным способом вполне возможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент №298 ТД (Таджикистан). Способ переработки глинозёмсодержащего сырья. Назаров Ш.Б., Запольский А.К., Мирсаидов У.М., Сафиев Х., Рузиева Д.Д., Амиров О.Х. – Опубл. в Б.И., 1998, № 12.
2. Назаров Ш.Б., Амиров О.Х., Рузиева Д.Д. Новый способ получения глинозёма. Доклады АН РТ, 1998, т. 12, № 1-2, с. 67-72.
3. Сафиев Х. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: Дисс. ... д.х.н. – Душанбе, 1997.
4. Назаров Ш.Б. Исследование двухстадийного разложения нефелиновых сиенитов серной и соляной кислотами: Дисс. ... к.х.н. – Душанбе, 1993.
5. Мирсаидов У.М., Сафиев Х. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья. – Душанбе: Дониш, 1999, 238 с.
6. Барановская Р.Г. Производство криолита, фтористого алюминия и фтористого натрия. – М.: Metallurgia, 1964, 239 с.

Ш.Б.НАЗАРОВ, Ш.Х.САВЗАЕВА, З.С.ТУРАЕВА, Б.Ш.НАЗАРОВ

ҲОСИЛ НАМУДАНИ КРИОЛИТ АЗ МАЪДАНИ АЛЮМИНИЙДОР

Институти химияи ба номи В.И.Никитини АМИТ

Дар мақола натиҷаи тадқиқотҳо оид ба ҳосил намудани криолит аз намакҳои алюминий (AlCl_3 ва NaAlO_2), ки аз маъданҳои алюминийдори маҳаллӣ: нефелинҳои сиенитиҳои кони Турпи ва маъдани алунитҳои Токмак бо усули гудозиш ва коркарди минбаъдаи гудохтаи ҳосилгашта бо об, кислотаҳои минералӣ ва коркарди ишқорӣ $\text{Al}(\text{OH})_3$ то ҳосил шудани NaAlO_2 ба даст омадаанд, оварда шудаанд. Ба сифати кислота барои коркарди маъданҳо кислотаи хлорид ва ба сифати асос гидроксиди нитрий истифода шудаанд. Аз маҳлулҳои хлориди алюминий ва алюминати натрий криолит бо роҳи коркарди намакҳо бо фториди натрий ҳосил карда шуд.

Калимаҳои калидӣ: нефелинҳои сиенитӣ, алунитҳо, тачзияи гудохта, намакҳои хлорди алюмини-ний, алюминати натрий, фториди натрий, коркарди намак бо фториди натрий.

Sh.B.NAZAROV, Sh.Kh.SAVZAEVA, Z.S.TURAEVA, B.Sh.NAZAROV

**OBTAINING CRYOLITE FROM ALUMINUM-CONTAINING
RAW MATERIALS**

Institute of Chemistry V.I.Nikitin, National Academy of Sciences of Tajikistan

The article presents the results of a study on the preparation of cryolite from aluminum salts ($AlCl_3$ and $NaAlO_2$) obtained from local aluminum-containing ores: nepheline syenites of the Turpy deposit and Tokmak alunite ores by sintering followed by decomposition of the obtained cake with water and mineral acid races. Hydrochloric acid was used as an acid for ore processing. From a hydrochloric acid solution of aluminum, as well as sodium aluminate, cryolite was obtained by treating salts with sodium fluoride.

Key words: nepheline syenites, alunites, acid decomposition, cake, aluminum hydrochloride salts, sodium aluminate, sodium fluoride, salt treatment with sodium fluoride.

УДК 550.0 (575.3)

М.М.МАМАДВАФОЕВ, Д.А.ДАВЛАТШОЕВ

**О КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЯХ МЕЖДУ МИНЕРАЛАМИ
ИНТРУЗИВНЫХ ПОРОД КАФАНДАРСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ
(ВОСТОЧНЫЙ ГИССАР)**

*УП «Геологическая поисково-съёмочная экспедиция» Главного управления геологии
при Правительстве Республики Таджикистан
Поступила в редакцию 08.01.2021 г.*

В статье впервые рассмотрены линейные корреляционные связи между нормативными петрогенными и акцессорными минералами пород интрузивных комплексов Центрального Таджикистана на примере Кафандарского рудного поля. Установлено, что инверсионные (C_2) гранитоиды повышенной основности и ассимиляционного происхождения, а также постинверсионно-орогенные (P_1) субвулканические дайки кварцевых латит-порфиров особо выделяются большим числом значимо и сильно коррелируемых минералов. Породы же меньшей основности, но большей кремнекислотности и щёлочности, независимо от возраста и геотектонического положения отличаются меньшим количеством значимо коррелируемых минералов. Выявленные корреляционные связи и зависимости между минералами отдельных пород и их совокупности отражают, вероятнее всего, закономерности кислотно-основной дифференциации компонентов (минералов) в кристаллизующемся магматическом расплаве.

Ключевые слова. Восточный Гиссар, Кафандарское рудное поле, породы интрузивных комплексов, нормативные минералы, линейные корреляционные связи.

Введение. Вопрос о важности и необходимости количественного изучения меры и характера стохастической связи и зависимости между вещественными компонентами в геохимии, минералогии и петрографии одним из первых, как известно, изучал и активно распространял А.Б.Вистелиус [1-3]. Основная литература по данному вопросу, по состоя-

Адрес для корреспонденции: Мамадвафоев Мабатио Мамадвафоевич. 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Мирзо Турсунзаде, 25, УП «Геологическая поисково-съёмочная экспедиция» Главного управления геологии при Правительстве РТ. E-mail: m.tamadvafoev@gmail.com

нию на начало 1986 года, отражена в реферативном систематическом указателе [4]. В последующие годы данный вопрос стали изучать многие другие исследователи [5-8 и др.].

А.Б.Вистелиус ещё в начале 50-х годов XX-го столетия отмечал [9], что химические анализы магматических пород представляют большую ценность, а игнорирование математических методов их обработки ведёт к гибели ценных наблюдений. Между тем по Кафандарскому рудному полю накопилось значительное число анализов магматитов, статистическая обработка и анализ которых способны обеспечить выявление дотоле неосвещённых в литературе петрохимических закономерностей.

В основу настоящей работы положено 208 полных силикатных химических анализов пород интрузивных комплексов Кафандарского рудного поля, из которых 143 анализа опубликовано [10]. Дополнительно 65 анализов в распоряжении авторов любезно предоставил В.Г.Нестеров. Данные о содержании минералов в породах авторами выведены методом Кросса, Иддингса, Пирсона, Уошингтона [11] по пересчёту химических анализов пород на их нормативный минеральный состав.

Краткие сведения об интрузивных комплексах. На площади рудного поля развиты породы следующих последовательно сформированных интрузивных комплексов: 1) инверсионного, среднекарбонowego, комплекса диоритов, кварцевых диоритов и гранодиоритов; 2) то же, позднекаменноугольного комплекса порфиридных крупно-среднезернистых биотитовых и роговообманково-биотитовых гранитов-адамеллитов; мелко-среднезернистых роговообманково-биотитовых гранитов-адамеллитов; мелкозернистых биотитовых, двуслюдяных и турмалинизированных аплитовидных гранитов; дайковые дериваты среднекарбонowego интрузивного комплекса; 3) постинверсионно-орогенного, раннепермского, комплекса субвулканических порфиридных интрузий; 4) тафrogenного, позднепермского, комплекса субвулканических даек и трубок взрыва базальтоидов и щелочных базальтоидов. Более полные сведения о них содержатся в работах [10, 12, 13].

В работе рассматриваются корреляционные связи и зависимости в породах первых трёх упомянутых интрузивных комплексов попарно между десятью минералами – кварцем, ортоклазом, альбитом, анортитом, биотитом, магнетитом, ильменитом, апатитом, кальцитом, корундом.

О связях и зависимостях между минералами интрузивных комплексов. В связи с тем, что коэффициент корреляции, как мера связи между парами переменных величин, правомерно вычислить лишь при условии подчинения распределения вероятностей обеих величин одной и той же гипотетической функции, авторами предварительно были проведены расчёты по проверке возможной согласованности эмпирических функций распределения с гипотетическими нормальным и логарифмически-нормальным (логнор-

мальным) функциями¹. В результате выяснилось, что в 11 типах пород 3-х интрузивных комплексов в ряде случаев эмпирические распределения вероятностей минералов не согласуются с гипотетической нормальной функцией. Проверка же возможной согласованности эмпирических распределений вероятностей минералов с гипотетической логнормальной функцией подтвердила их согласованность в абсолютном большинстве случаев, что дало основание вычислить оценки линейных коэффициентов корреляции между логарифмами содержаний минералов (табл.1, рис.1).

Обобщение и анализ данных табл. 1² позволяет, прежде всего, выявить некоторые индивидуальные особенности пород интрузивных комплексов, определяемые числом попарно коррелируемых минералов в них (табл. 2). Табл. 2 показывает, что среднекарбонатные гранитоиды повышенной основности и ассимиляционного генезиса – диориты, кварцевые диориты и гранодиориты, равно как и раннепермские кварцевые латит-порфиры, в сравнении с другими интрузивными породами, выделяются сравнительно большим количеством (13-18) значимо и сильно ($R_{xy} > 0.50$) коррелируемых минералов. Едва ли возможно дать сколько-нибудь удовлетворительного объяснения этому факту не иначе, как ассимиляционным генезисом данных пород [19-21]. Породы же меньшей основности, но большей щёлочности и кремнекислотности – позднекарбонатные граниты - адамеллиты, аплитовидные граниты, лампрофиры, раннепермские гранит - порфиры и кварцевые порфиры, отличаются меньшим количеством значимо коррелируемых пар минералов.

Интересно рассмотреть силы и характер корреляционных связей и зависимостей между минералами в типах пород интрузивных комплексов в порядке понижения их основности и роста щёлочности и кремнекислотности. Так, в среднекарбонатных *диоритах* устанавливается наличие двух групп антагонистических минералов: 1) кварц + кальцит, биотит + апатит, образующие положительные связи, и 2) ортоклаз – альбит, ортоклаз – анортит, находящиеся с минералами первой группы в отрицательных зависимостях. Если первая группа минералов, без учёта кварца, характеризует магнезиально-известковый парагенезис, то вторая группа – полевошпатовые известково-щелочные алюмосиликаты. Двойственную природу кварца, – его нахождение в сильной отрицательной зависимости с

¹ Согласно теореме О.В.Сарманова и А.Б.Вистелиуса [14], истинный коэффициент корреляции между процентными величинами отвечает коэффициенту корреляции между отношениями процентного содержания переменных компонент (катионов) к процентному содержанию постоянной компоненты (аниона кислорода) в анализах. Однако, рядом учёных-геохимиков [15-17 и др.] убедительно доказана правомерность применения при выводе коэффициента корреляции процентных величин силикатных химических анализов, что и принято в настоящих исследованиях.

² В табл. 1 полужирным шрифтом выделены и подчёркнуты значимые, на 5%-ном уровне, коэффициенты корреляции с указанием величин их критических значений ($R_{0,05}$) по соответствующей таблице в работе [18]. Из 99 случаев наличия значимых коэффициентов корреляции, 87 из них относятся к категории сильных ($R_{xy} > 0.50$). \bar{X}_{lg} и S_{lg} – соответственно среднее арифметическое и среднее квадратическое (стандартное) отклонение логарифмов содержаний минералов.

Таблица 1

Оценки линейных коэффициентов корреляции между логарифмами содержаний минералов пород интрузивных комплексов
Кафандарского рудного поля

Диориты С ₂ , n=14, R _{0,05} = 0.53	Xlg	Slg	Минералы	Q	or	ab	an	mt	il	ap	cc	bi	Xlg	Slg	Кварцевые диориты С ₂ , n=26, R _{0,05} = 0.39
	1.37	0.05	Q	1	<u>0.43</u>	0.02	<u>-0.68</u>	0.15	-0.36	-0.07	<u>0.47</u>	<u>-0.52</u>	1.37	0.08	
	0.33	0.63	or	<u>-0.60</u>	1	<u>0.61</u>	<u>-0.44</u>	<u>0.61</u>	-0.37	-0.07	0.03	<u>-0.71</u>	0.62	0.40	
	1.38	0.06	ab	-0.44	<u>0.78</u>	1	-0.19	<u>0.56</u>	<u>-0.45</u>	-0.03	-0.28	<u>-0.43</u>	1.42	0.08	
	1.14	0.24	an	<u>-0.69</u>	<u>0.67</u>	0.23	1	-0.18	0.13	0.08	<u>-0.58</u>	<u>0.72</u>	1.14	0.55	
	0.39	0.13	mt	-0.01	0.09	0.08	-0.07	1	<u>-0.59</u>	0.05	-0.21	<u>-0.51</u>	0.11	0.30	
	0.00	0.13	il	-0.36	0.48	0.37	0.20	<u>0.79</u>	1	-0.03	0.00	0.33	0.00	0.14	
	-0.34	0.17	ap	0.28	<u>-0.73</u>	<u>-0.66</u>	<u>-0.63</u>	0.20	0.01	1	-0.11	-0.16	-0.45	0.26	
	0.34	0.54	cc	<u>0.83</u>	-0.50	-0.31	<u>-0.62</u>	-0.19	-0.47	0.13	1	-0.17	-0.20	0.47	
	1.29	0.09	bi	0.46	<u>-0.87</u>	<u>-0.87</u>	-0.42	-0.22	-0.50	<u>0.69</u>	0.30	1	1.22	0.15	
Гранодиориты С ₂ , n=26, R _{0,05} = 0.39	Xlg	Slg	Минералы	Q	or	ab	an	mt	il	ap	cc	bi	Xlg	Slg	Граниты-адамеллиты С ₃ , n=19, R _{0,05} = 0.45
	1.42	0.06	Q	1	-0.02	<u>-0.77</u>	<u>0.72</u>	-0.13	0.14	0.03	-	0.13	1.40	0.08	
	1.02	0.20	or	0.01	1	0.02	-0.10	0.09	-0.28	-0.10	-	-0.41	1.07	0.10	
	1.46	0.08	ab	<u>-0.50</u>	0.18	1	<u>-0.93</u>	0.13	-0.22	0.00	-	<u>-0.54</u>	1.50	0.09	
	1.07	0.41	an	-0.17	-0.05	<u>-0.61</u>	1	-0.03	0.19	0.09	-	0.43	1.14	0.15	
	0.18	0.26	mt	-0.11	<u>0.39</u>	-0.29	<u>0.46</u>	1	0.09	-0.22	-	-0.44	0.02	0.23	
	-0.15	0.20	il	-0.16	-0.30	<u>-0.51</u>	<u>0.63</u>	0.13	1	-0.38	-	0.40	-0.04	0.07	
	-0.46	0.14	ap	-0.19	-0.22	-0.15	0.17	0.01	<u>0.72</u>	1	-	0.00	-0.44	0.19	
	-0.19	0.50	cc	0.30	-0.15	0.35	<u>-0.70</u>	<u>-0.70</u>	<u>-0.46</u>	-0.27	1	-	-	-	
1.03	0.16	bi	0.12	<u>-0.72</u>	<u>-0.53</u>	0.35	-0.19	<u>0.52</u>	0.25	-0.11	1	1.04	0.13		

Таблица 1. Продолжение

Аплитовидные лейкограниты С ₃ . n=30, R _{0.05} = 0.35	$\bar{X}lg$	Slg	Минералы	Q	or	ab	an	mt	il	ap	cc	bi	$\bar{X}lg$	Slg	Вогезиты С ₃ , n=10, R _{0.05} = 0.63
	1.47	0.06	Q	1	-	-0.59	0.85	-0.04	-0.49	0.20	0.95	0.83	0.78	0.57	
	1.20	0.13	or	-0.19	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	1.62	0.08	ab	-0.35	-0.51	1	-0.34	-0.28	0.16	-0.76	-0.43	-0.64	1.48	0.22	
	0.30	0.62	an	0.25	0.07	-0.62	1	-0.16	-0.73	-0.24	0.76	0.85	0.95	0.25	
	-0.21	0.32	mt	-0.15	0.15	-0.20	0.18	1	0.04	0.47	-0.19	-0.23	0.56	0.09	
	-0.69	0.34	il	-0.11	-0.19	0.13	0.20	-0.03	1	0.35	-0.37	-0.62	0.39	0.05	
	-0.70	0.40	ap	-0.08	0.51	-0.30	0.03	0.47	0.00	1	0.17	0.06	0.31	0.13	
	-0.32	0.43	cc	0.21	-0.38	0.20	-0.31	-0.16	-0.09	-0.29	1	0.68	0.55	0.34	
	0.55	0.22	bi	0.00	-0.35	-0.21	0.34	0.40	0.03	0.01	0.17	1	1.32	0.12	
Спессартиты С ₃ , n=27, R _{0.05} = 0.38	$\bar{X}lg$	Slg	Минералы	Q	ab	an	mt	il	ap	cc	bi	$\bar{X}lg$	Slg	Керсангиты С ₃ , n=17, R _{0.05} = 0.48	
	1.10	0.40	Q	1	0.40	-0.30	-0.22	-0.50	-0.17	-0.16	-0.38	0.94	0.66		
	1.33	0.18	ab	0.12	1	-0.64	-0.26	-0.44	0.19	0.10	-0.46	1.32	0.17		
	0.90	0.64	an	0.30	-0.07	1	0.08	0.36	-0.32	-0.40	0.46	1.00	0.44		
	0.32	0.31	mt	-0.19	-0.25	0.34	1	0.64	0.32	0.34	0.13	0.28	0.37		
	0.27	0.13	il	0.12	-0.16	-0.03	0.43	1	0.02	0.27	0.62	0.28	0.19		
	0.02	0.25	ap	0.00	0.11	-0.31	0.32	0.66	1	0.12	0.03	-0.14	0.32		
	0.52	0.51	cc	0.24	-0.19	-0.36	-0.05	0.25	0.18	1	0.08	0.53	0.62		
	1.37	0.11	bi	0.11	-0.52	-0.16	0.04	0.50	0.33	0.16	1	1.34	0.14		

Таблица 1. Окончание

Кварцевые лагит-порфиры P ₁ , n=14, R _{0,05} = 0.53	Xlg	Slg	Минералы	Q	c	or	ab	an	mt	il	ap	cc	bi	Xlg	Slg	Гранит-порфиры P ₁ , n=9, R _{0,05} = 0.66
	1.41	0.12	Q	1	0.58	0.09	-0.36	<u>-0.71</u>	0.03	-0.42	-0.32	0.23	-0.59	1.50	0.06	
	0.29	0.75	c	<u>0.60</u>	1	-0.42	-0.26	-0.58	0.34	0.14	0.33	<u>0.85</u>	-0.19	0.14	0.60	
	0.86	0.49	or	<u>0.60</u>	0.38	1	0.35	-0.10	-0.47	<u>-0.73</u>	-0.57	<u>-0.66</u>	-0.53	1.18	0.08	
	1.44	0.09	ab	<u>0.77</u>	<u>0.67</u>	<u>0.68</u>	1	-0.15	-0.37	-0.07	-0.29	-0.30	-0.42	1.55	0.06	
	0.46	0.84	an	<u>-0.87</u>	<u>-0.69</u>	-0.40	<u>-0.62</u>	1	-0.31	0.36	0.34	-0.23	<u>0.69</u>	0.18	0.59	
	0.39	0.22	mt	<u>-0.56</u>	<u>-0.56</u>	-0.19	<u>-0.68</u>	<u>0.61</u>	1	0.11	0.05	0.25	0.16	-0.22	0.20	
	-0.09	0.25	il	0.23	-0.22	0.04	-0.02	-0.17	0.15	1	0.64	0.55	<u>0.70</u>	-0.39	0.43	
	-0.37	0.11	ap	-0.30	-0.38	-0.42	-0.17	0.51	0.29	0.21	1	<u>0.74</u>	<u>0.70</u>	-0.51	0.19	
	0.62	0.45	cc	<u>0.57</u>	0.26	<u>0.74</u>	0.36	-0.46	0.18	0.25	-0.25	1	0.29	-0.06	0.48	
	0.91	0.26	bi	<u>-0.77</u>	-0.38	<u>-0.67</u>	<u>-0.65</u>	<u>0.70</u>	0.33	-0.20	0.37	-0.51	1	0.75	0.17	

Кварцевые порфиры P ₁ , n=16, R _{0,05} = 0.49	Xlg	Slg	Минералы	Q	c	or	ab	an	mt	il	ap	bi
	1.56	0.07	Q	1	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.24	0.41	c	0.21	1	-	-	-	-	-	-	-
	1.22	0.18	or	-0.15	-0.03	1	-	-	-	-	-	-
	1.47	0.13	ab	<u>-0.56</u>	0.01	-0.40	1	-	-	-	-	-
	0.40	0.60	an	0.26	-0.32	0.31	<u>-0.58</u>	1	-	-	-	-
	-0.04	0.37	mt	0.01	0.08	-0.02	-0.34	0.46	1	-	-	-
	-0.57	0.25	il	-0.12	-0.10	0.09	0.01	0.39	0.41	1	-	-
	-0.76	0.28	ap	-0.42	0.62	0.18	0.34	-0.20	0.37	0.23	1	-
0.57	0.23	bi	<u>-0.49</u>	-0.32	0.14	-0.26	0.08	0.25	-0.10	-0.07	1	

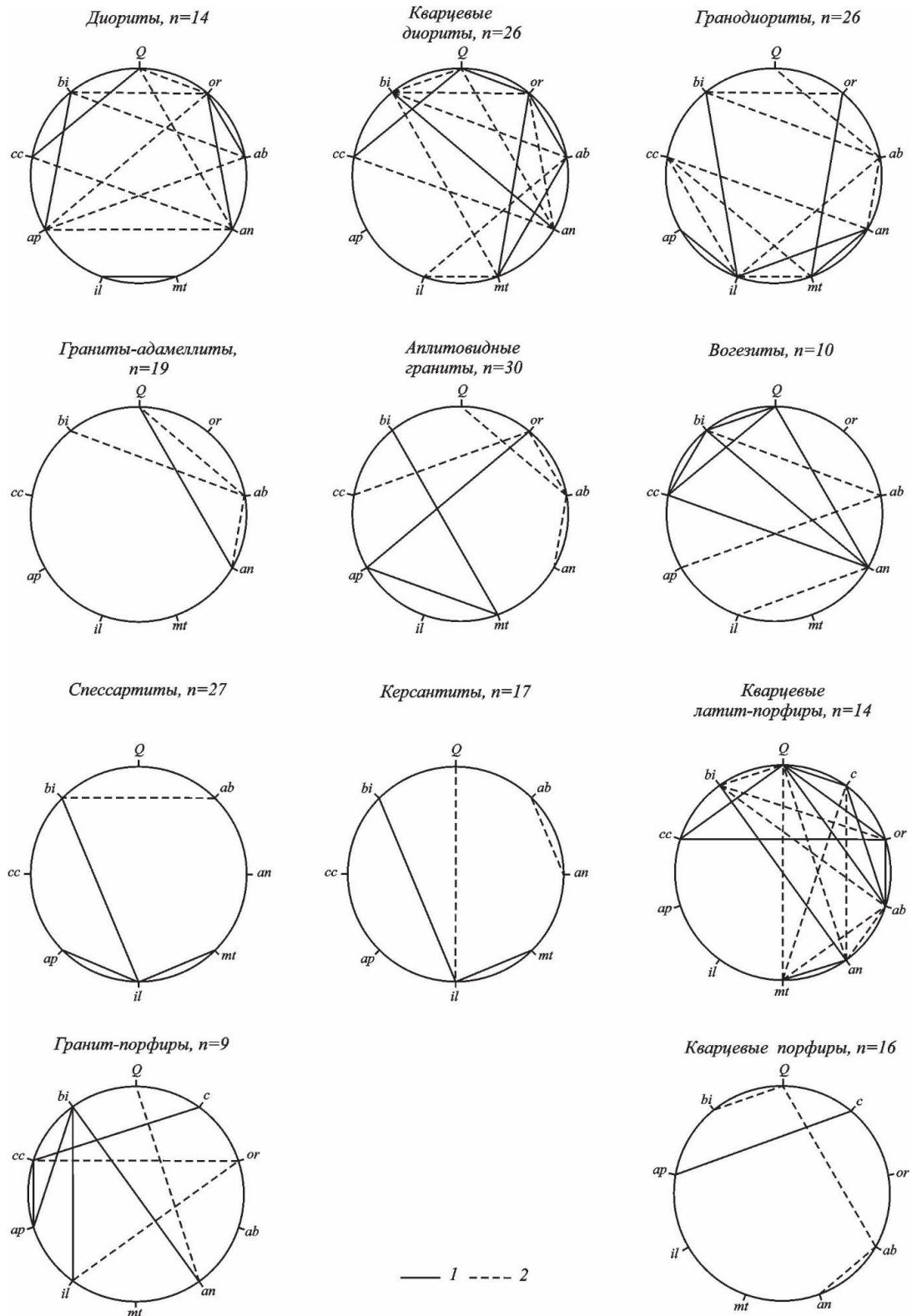


Рис. 1. Круговые корреляционные диаграммы минеральных парагенезисов пород интрузивных комплексов Кафандарского рудного поля: 1 – положительные связи; 2 – отрицательные связи; n – количество анализов.

Таблица 2

Количество значимо коррелируемых пар минералов в породах интрузивных комплексов
Кафандарского рудного поля

Интрузивные комплексы	Породы, число анализов	Общее число пар коррелируемых минералов	Число значимо коррелируемых пар минералов	Процент значимо коррелируемых пар минералов	Число сильно коррелируемых пар минералов
Средне-карбонный	Диориты, 14	36	13	36	13
	Кварцевые диориты, 26	36	15	42	10
	Грано-Диориты, 26	36	13	36	10
Поздне-карбонный	Граниты-адамеллиты, 19	28	4	14	4
	Аплитовидные граниты, 30	36	7	19	3
	Вогезиты, 10	28	9	32	9
	Спессартиты, 27	28	4	14	3
	Керсантиты, 17	28	4	14	4
Ранне-пермский	Кварцевые латит-порфиры, 14	45	18	40	18
	Гранит-порфиры, 9	45	8	18	8
	Кварцевые порфиры, 16	36	4	4	3

анортитом (и ортоклазом!) при сильной положительной связи с кальцитом, допустимо принять как следствие образования кальцита в результате деанортитизации плагиоклаза в ходе кислотного метасоматоза. Обособленный парагенезис ильменит + магнетит, не образующий значимые связи с другими минералами, возможно характеризует наложенные послемагматические процессы в связи с железорудением в скарнах контактовых зон.

В среднекарбонных *кварцевых диоритах*, связанных с диоритами постепенными переходами, сильнейший кислотный компонент – кварц, как и в диоритах, образует с кальцитом значимую положительную связь при сильной отрицательной зависимости с анортитом. Сильную отрицательную связь кварц образует и с биотитом, при значимой положительной зависимости с ортоклазом, что легко принять кислотно-основной дифференциацией компонентов в кристаллизующейся магме [22, 23]. Биотит в породе образуется раньше кварца и калишпата, которые выделяются позже и почти синхронно. В целом, в кварцевых диоритах выделяются две антагонистические кислотно-основные минеральные парагенезисы: 1) кальцит + кварц + ортоклаз + альбит + магнетит, последовательно и попарно связанные сильными положительными зависимостями, и 2) биотит + анортит, образующий с минералами первой группы сильные отрицательные зависимости.

Ильменит и магнетит находятся в сильной отрицательной зависимости между собой, причём если магнетит с альбитом (и ортоклазом) связан сильной положительной зависимостью, то ильменит с альбитом обнаруживает значимую отрицательную зависимость. Отсюда следует, что поведение магнетита и ильменита регулируется режимом щелочных алюмосиликатов, прежде всего – альбита.

Среднекарбонатные *гранодиориты* характеризуются положительными связями в парах ортоклаз + магнетит, магнетит + анортит, анортит + ильменит, ильменит + апатит, ильменит + биотит, отрицательными зависимостями кальцита с ильменитом, магнетитом и анортитом, а альбита – с анортитом, ильменитом, биотитом и кварцем. Эти связи и зависимости обусловлены, вероятнее всего, кислотно-основной дифференциацией минералов в кристаллизующейся магме.

Интересным представляется отрицательная связь ортоклаза с кварцем и биотитом при положительной связи с магнетитом, что возможно указывает на роль калиевого метасоматоза в магнетитовой минерализации в скарновых зонах; ортоклаз с другими минералами значимые связи не образует.

Позднекарбонатные крупно-среднезернистые порфириновые граниты-адамеллиты резко отличаются от охарактеризованных выше гранитоидов небольшим числом значимо коррелируемых минералов. В них сильной отрицательной зависимостью связаны пары: альбит-кварц, альбит-биотит, а пара альбит-анортит, как и следовало ожидать, связана почти функциональной отрицательной зависимостью ($R_{xy} = -0.93$). Кварц с анортитом, в противовес альбиту, находится в положительной зависимости. Выявленные сочетания зависимостей между минералами обусловлены, вероятнее всего, наложенной альбитизацией исходной породы.

Позднекарбонатные биотитовые, двуслюдяные и турмалинизированные аплитовидные мелкозернистые граниты также отличаются небольшим числом коррелируемых минералов. В них положительной зависимостью связаны пары: магнетит + апатит, магнетит + биотит, апатит + ортоклаз, а отрицательной – кальцит-ортоклаз, ортоклаз-альбит, альбит-анортит, альбит-кварц. Характер корреляционных связей и зависимостей между минералами в аплитовидных гранитах вполне согласуется с кислотно-основной дифференциацией минералов при кристаллизации магмы.

В вогезитах сильными положительными корреляционными связями выделяется парагенезис кварц+кальцит+биотит+анортит. Отрицательными зависимостями связаны пары: ильменит-анортит, апатит-альбит, альбит-биотит. Эти связи и зависимости генетически обусловлены, вероятнее всего, кислотно-основным взаимодействием трансмагматических флюидов повышенной щёлочности с расплавом диабазового [24] или диоритового [12] состава.

В спессартитах отмечается положительная корреляционная зависимость в парах апатит-ильменит, ильменит-магнетит, ильменит-биотит («Ca, Mg, Fe, Ti») и отрицательная

зависимость между биотитом и альбитом («К, Na»), что не противоречит механизму кислотно-основной дифференциации компонентов в кристаллизующейся магме.

В *керсантитах* выявлена сильная положительная корреляционная зависимость в парах: ильменит-биотит, ильменит-магнетит при сильной отрицательной зависимости в парах: ильменит-кварц, альбит-анортит, которые также вполне объяснимы с позиции кислотно-основной дифференциации компонентов в магматическом расплаве.

Раннепермские кварцевые латит-порфиры отчётливо выделяются наибольшим числом значимо коррелируемых пар минералов, что, как отмечалось, характеризует гранитоиды ассимиляционного генезиса. В данных породах положительной зависимостью связаны триады: кварц + корунд + альбит, кварц + ортоклаз + альбит, кварц + кальцит + ортоклаз, а также пары: магнетит + анортит, анортит + биотит. Отрицательные зависимости существуют в парах: кварц-магнетит, кварц-анортит, кварц-биотит; корунд-магнетит, корунд-анортит; альбит-магнетит, альбит-биотит; ортоклаз-биотит. Минералы с различными по характеру связями также заметно различаются по степени основности – кислотности [25, 26].

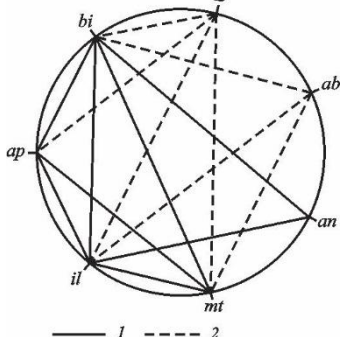
Гранит-порфиры (P_1) характеризуются сильными положительными корреляционными зависимостями в парах: кальцит + корунд, кальцит + апатит, апатит + биотит, биотит + ильменит, биотит + анортит, то есть преимущественно между известково-железо-магнезиальными минералами-основаниями. Сильные отрицательные зависимости установлены в парах: кальцит-ортоклаз, ортоклаз-ильменит, анортит-кварц – парагенезисы, достаточно различающихся по своим кислотно-основным свойствам [25, 26].

Кварцевые порфиры (P_1) отличаются сильной положительной зависимостью в паре апатит + корунд и сильными отрицательными связями в парах: кварц-биотит, кварц-альбит, альбит-анортит, различающихся по основности-кислотности.

В табл. 2 приведены линейные коэффициенты корреляции между средних логарифмов содержаний минералов в 11 выборках, представляющих соответствующие типы пород рудного поля. Данные табл. 2 указывают на наличие (в 90.4% случаев) сильных (> 0.50) и весьма сильных ($>> 0.50$) оценок корреляционных связей и зависимостей между минералами. На совмещённой с табл. 2 круговой корреляционной диаграмме закономерно обособляются две группы (парагенезисы) минералов с различающимися по характеру связями и зависимостями. Положительными зависимостями связаны между собою биотит + апатит + ильменит + магнетит + анортит – более «электроположительные минералы» [26], с которыми сильными отрицательными зависимостями связаны кварц и альбит – более «электроотрицательные минералы» [26]. Симптоматична почти функциональная, отрицательная зависимость между кварцем и апатитом ($R_{xy} = -0.93$), а также положительная зависимость в триаде: апатит + ильменит + биотит («Ca, Mg, Fe, Ti»). Допустимо принять, что выявленные связи и зависимости между минералами имитируют кислотно-основную дифференциацию молекул будущих минералов в исходной магме, эволюция которой привела к формированию генетического ряда интрузивных комплексов.

Таблица 2

Линейные коэффициенты корреляции между средних логарифмов содержаний нормативных минералов в совокупности пород интрузивных комплексов Кафандарского рудного поля

Минералы	<i>ab</i>	<i>an</i>	<i>mt</i>	<i>il</i>	<i>ap</i>	<i>bi</i>	$\bar{X}lg$	Slg
<i>Q</i>	0.50	-0.44	<u>-0.70</u>	<u>-0.85</u>	<u>-0.93</u>	<u>-0.75</u>	1.30	0.25
<i>ab</i>	1	-0.59	<u>-0.67</u>	<u>-0.74</u>	-0.51	<u>-0.79</u>	1.45	0.09
<i>an</i>		1	0.56	<u>0.71</u>	0.45	<u>0.81</u>	0.79	0.37
<i>mt</i>			1	<u>0.83</u>	<u>0.80</u>	<u>0.77</u>	0.16	0.26
<i>il</i>				1	<u>0.90</u>	<u>0.96</u>	-0.09	0.35
<i>ap</i>					1	<u>0.81</u>	-0.35	0.31
<i>bi</i>						1	1.04	0.31

Примечание. Полужирным шрифтом выделены значимые на 5%-ном уровне коэффициенты корреляции ($R_{0.05} = 0.60$). На корреляционной круговой диаграмме обозначены: 1 – сильные положительные связи, 2 – сильные отрицательные связи. Из-за неполноты количества анализов в выборках расчёты коэффициента корреляции для корунда (с), ортоклаза (ог) и кальцита (сс) не производились. $\bar{X}lg$ и Slg – соответственно среднее арифметическое и среднее квадратическое (стандартное) отклонение логарифмов содержаний.

Заклучение. Изложенные в работе данные позволяют прийти к следующим основным выводам:

1. Впервые рассмотрены линейные корреляционные связи и зависимости между нормативными минералами пород интрузивных комплексов Центрального Таджикистана на примере Кафандарского рудного поля, что имеет важное петрогенетическое значение.

2. Инверсионные, среднекарбонные, гранитоиды повышенной основности и ассимиляционного генезиса, равно как и раннепермские кварцевые латит-порфиры, на фоне других пород интрузивных комплексов отчётливо выделяются бóльшим количеством значимо и сильно коррелируемых минералов. Породы же меньшей основности, но большей щёлочно-металльности и кремнекислотности, включая лампрофиры, независимо от возраста и геотектонического положения, отличаются значительно меньшим количеством значимо коррелируемых минералов.

3. Линейные корреляционные связи и зависимости между минералами, выявленные в отдельных типах пород, и в их совокупности, наряду с частными факторами обу-

словлены универсальным механизмом кислотно-основной дифференциации минералов в кристаллизующейся магме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вистелиус А.Б. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1948, ч. 77, № 2, с. 147-158.
2. Вистелиус А.Б. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1956, ч. 85, № 1, с. 58-74.
3. Вистелиус А.Б. – Геохимия, 1962, № 2, с. 117-133.
4. Математическая геология. Реферативный систематический указатель. – Л.: Издательский отдел Библиотеки АН СССР, 1969, 246 с. / Под редакцией А.Б.Вистелиуса.
5. Давыденко И.В. – Сб.: Вопросы петрохимии. – Л.: Изд-во Ленинградская картфабрика ВАГТ, 1969, с. 85-87 / Главный редактор В.А.Рудник.
6. Шестаков Ю.Г., Романова В.П., Володина Е.Н. – Советская геология, 1969, № 2, с. 138-141.
7. Хейсканен К.И., Слюсарёв В.Д., Файнберг В.Л. и др. Корреляционный анализ в петрохимических исследованиях. – Л.: Наука, 1975, 94 с.
8. Усманов Ф.А., Мацокина Т.М. – Вопросы петрохимии. – Л.: Изд-во Ленинградская картфабрика ВАГТ, 1969, с. 276-277 / Главный редактор В.А. Рудник.
9. Вистелиус А.Б. – Изв. АН СССР, 1952. Сер. геол., № 1, с. 155-156.
10. Мамадзафоев М.М. Петролого-геохимические особенности интрузивных комплексов некоторых рудных полей Зеравшано-Гиссарской металлогенической зоны и связанное с ними оруденение. – Душанбе: Ирфон, 2017, 237 с.
11. Четвериков С.Д. Руководство к петрохимическим пересчётам химических анализов горных пород и определению их химических типов. – М.: Госгеолтехиздат, 1956, 246 с.
12. Мамадзафоев М.М., Давлатшоев Д.А. – Изв. АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2019, № 2, с. 92-99.
13. Мамадзафоев М.М., Бахтдавлатов Р.Д., Давлатшоев Д.А. – Труды Института геологии, сейсмостойкого строительства и сейсмологии АН Республики Таджикистан. Выпуск 2. – Душанбе: Дониш, 2019, с. 53-68.
14. Сарманов О.В., Вистелиус А.Б. – ДАН СССР, 1959, том 126, № 1, с. 22-25.
15. Груза В.В. – ДАН СССР, 1967, том 173, № 5, с. 1177-1180.
16. Давыденко И.В. – Вопросы петрохимии. – Л.: Изд-во Ленинградская картфабрика ВАГТ, 1969, с. 180-181 / Под редакцией В.А.Рудника.
17. Шестаков Ю.Г., Романова В.П., Володина Е.Н. – Советская геология, 1969, № 2, с. 138-141.
18. Беус А.А., Григорян С.В., Ойзерман М.Т. и др. Руководство по предварительной математической обработке геохимической информации при поисковых работах. – М.: Недра, 1965, 120 с.
19. Абдуллаев Х.М. Генетическая связь оруденения с гранитоидными интрузиями. – М.: Госгеолтехиздат, 1954, 294 с.
20. Хасанов А.Х. Петрология и рудоносность метасоматических комплексов Центрального Таджикистана. – Душанбе: Дониш, 1976, 249 с.
21. Баратов Р.Б., Горецкая Е.Н., Щукин С.И. Дацил-липаритовая формация Южного Гиссара. – Душанбе: Дониш, 1973, 132 с.
22. Коржинский Д.С. – Сб.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. – М.: Госгеолтехиздат, 1960, с. 21-30.
23. Коржинский Д.С. – Сб.: Исследование природного и технического минералообразования. – М.: Наука, 1966, с. 5-22.
24. Коржинский Д.С. – Геохимия. Минералогия. Петрология. МГК, XXV сессия. – М.: Наука, 1976, с. 320-327.

25. Маракушев А.А. – Бюлл. МОИП. Отдел геологич. 1976, № 1, с. 5-25.
 26. Адамчук И.П. – Сб.: Вопросы петрологии и рудообразования. – Труды Томского ун-та, том 221, 1974, с. 3-10.

М.М.МАМАДВАФОЕВ, Д.А.ДАВЛАТШОЕВ

**ОИД БА АЛОҚАҲОИ КОРРЕЛЯТСИОНӢ БАЙНИ МИНЕРАЛҲОИ
 ЧИНСҲОИ ИНТРУЗИВИИ МАЙДОНИ МАЪДАНИИ КАФАНДАР
 (ҲИСОРИ ШАРҚӢ)**

*КВ «Экспедицияи ҷустуҷӯю аксардории геологи» -и
 Саридораи геологии назди Ҳукумати Ҷумҳурии Тоҷикистон*

Дар мақола нахустин бор алоқаҳои хаттии коррелятсионӣ байни минералҳои нормативии петрогенӣ ва актсессории чинсҳои комплексҳои интрузивии Тоҷикистони Марказӣ дар масоили майдони маъдании Кафандар аз назар гузаронда шудаанд. Муайян карда шудааст, ки гранитоидҳои инверсионии (C_2) дорои асоснокии баланд ва пайдоиши ассимилятсионӣ, ҳамчунин дайқаҳои субвулкони латит-порфирии квартсии постинверсионӣ (P_1), бо микдори зиёди минералҳои дорои куллан ва зич иртиботи мутақобилона фарқ мекунанд. Чинсҳои дорои асоснокии пасттар, вале кислотанокии кремнигӣ ва ишқорнокии баландтар, новобаста аз синну сол ва меъёри геотектоникӣ бо микдори камтари минералҳои дорои куллан иртиботи мутақобилона фарқ мекунанд. Алоқаҳо ва вобастагиҳои коррелятсионии муайяншуда байни минералҳои чинсҳои алоҳида ва маҷмӯи онҳо эҳтимолиятноктар аз ҳама қонуниятҳои ҷудошавии кислотагӣ-асоснокии қисматҳои таркибиро (минералҳоро) дар гудохтаи магматикӣ инъикос менамоянд.

Калимаҳои калидӣ: Ҳисори Шарқӣ, майдони маъданноки Кафандар, чинсҳои комплексҳои интрузивӣ, минералҳои нормативӣ, алоқаҳои хаттии коррелятсионӣ.

M.M.MAMADVAFOEV, D.A.DAVLATSHOEV

**ABOUT CORRELATION RELATIONSHIP BETWEEN MINERALS OF
 INTROSIVE ROCRS OF KAFANDARA ORE FIELD (EASTERN HISSAR)**

*UE “Geological mapping and survey expedition” of the Main Department of Geology
 under the Government of the Republic of Tajikistan*

The article as first examined the linear correlation between the normative petrogenic and accessory minerals of the rocks of the intrusive complexes of Central Tajikistan using the Kafandara ore field as an example. It has been established that inversion (C_2) granitoids of increased basicity and assimilation origin, as well as post-inversion orogenic (P_1) subvolcanic dikes of quartz latith-porphyry, are particularly distinguished by a large number of significantly

and strongly correlated minerals. A smaller number of significantly correlated minerals distinguishes the rocks of lower basicity, but greater silicic acidity and alkalinity, regardless of age and geotectonic position. The revealed correlation relationships and dependences between the minerals of individual rocks and their combination most likely reflect the patterns of acid-base differentiation of components (minerals) in a crystallizing magmatic melt.

Key words. East Gissar, Kafandara ore field, rocks of intrusive complexes, standard minerals and linear correlation relationships.

УДК 551.324.63

А.К.КАЮМОВ

**ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ОЛЕДЕНЕНИЯ ВЕРХОВЬЯ РЕКИ СУРХОБ
НА ПРИМЕРЕ БАСЕЙНА РЕКИ КАМАРОВ В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЕНИЯ
КЛИМАТА**

Государственное научное учреждение «Центр изучения ледников

Национальной Академии наук Таджикистана»

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.

В данной статье рассматривается состояние ледников бассейна реки Камаров. Ледники в бассейне реки Камаров преимущественно имеют северные и северо-западные экспозиции, а по морфологическому типу относятся к каровым, всяче-каровым и присклонным. Проведенная оценка показала, что в бассейне реки Камаров наблюдается деградация ледников. Общая площадь оледенения в целом уменьшилась на 27.3 %. При такой тенденции, в перспективе возможно исчезнут ледники в бассейне реки Камаров, что приведет к нарушению баланса в горной экосистеме.

Ключевые слова: ледники, деградация, площадь оледенения, климат, осадки, температура.

Литературных данных о ледниках бассейна р. Сурхоб почти нет. Результаты работ Таджикско-Памирской высокогорной гляциологической экспедиции Института географии АН СССР, выполнявшей исследования совместно с УГМС Таджикской ССР, отражены в Каталоге ледников СССР, который издан почти 50 лет назад [1].

Последующие гляциологические работы носили фрагментарный характер и были проведены в основном на территории Памира. Результаты этих работ анализированы, обобщены в Национальных сообщениях [2-5]. Однако в этих работах нет информации о состоянии ледников долины реки Камаров.

Адрес для корреспонденции: Каюмов Абдулхамид Каюмович, 734063, г. Душанбе, пр. Рудаки, 33. Государственное научное учреждение «Центр изучения ледников НАНТ» E-mail: abdkaumov@mail.ru

Цель настоящей работы – оценка современного состояния оледенения верховья реки Сурхоб.

Исходя из того, что с момента издания первого каталога ледников прошло более 50 лет, для оценки текущего состояния ледников бассейна реки Камаров анализированы спутниковые снимки (Лансат и Сантинель) за август 2018 года с разрешением до 10-12 м.

Гидрография местности

Сарбог – река, протекающая по территории Раштского района, районов республиканского подчинения Таджикистана. Правый приток реки Вахш. Основные притоки – Камароб (Камаров, Камароу), Дарахтихирсон, Дубурса. Длина - 81 км. Площадь водосбора – 1780 км². Количество притоков протяжённостью менее 10 км, расположенных в бассейне Сарбог – 109, их общая длина составляет 138 км.

Река Сарбог – наиболее крупный приток р. Сурхоба между устьями рек Обихингоу и Муксу, как по площади бассейна (1780 км²) и длине (81 км), так и по водоносности (68.5 м³/сек). В связи с тем, что значительная часть хребтов поднимается выше снеговой границы (3800 м), в бассейне выпадает очень много осадков (до 2500 мм) и развито мощное оледенение (105.6 км²), составляющее 6% площади бассейна.

Камаров – река, протекающая по территории Раштского района в одноимённом ущелье, расположенном между Каратегинским и Кабудкрымским хребтами. Левый приток реки Сарбог (бассейн Вахша). Основной приток – Сободай. Длина – 36 км. Площадь водосбора – 347 км². Количество притоков протяжённостью менее 10 км, расположенных в бассейне Камароб - 78, их общая длина составляет 122 км.

Основными источниками питания реки являются талые воды сезонных снегов, ледников и подземные воды. Незначительную роль в годовом стоке реки играют также дождевые воды.

Климат

Высокогорья данной долины имеют климат умеренно тёплый с недостаточностью увлажнения. Самым холодным считается январь, в долине температура опускается от -2 до -4°C, а в высокогорьях опускается от -8 до -10°C. В отдельных возвышенностях она опускается в среднем до -20°C. Абсолютный минимум опускается от -35 до -40°C в высокогорьях, а в долинах температура опускается от -30 до -35°C. Летом в долине температура повышается и достигает отметки от +28 до +30°C, а в высокогорьях она составляет от 8 до 12°C. Абсолютный максимум составляет в низовьях 40°C, а в высокогорьях абсолютная температура поднимается до отметки 30°C.

Годовая сумма осадков примерно 800 мм/год, и эта величина также зависит от экспозиции и высоты места в тёплый период, чуть ниже 400 мм, а в холодный период чуть выше 400 мм. Число дней с осадками составляет 120-130 дней.

Число дней со снежным покровом составляет в долинах 30-40 дней, а в высокогорьях 200 дней. Максимальная высота снега составляет 120 см в высокогорьях.

Средняя годовая температура воздуха в долине колеблется в пределах 10.8°C в Гарме (табл. 1).

В Гарме температура самого холодного месяца (января) опускается до -3.8°C. В отдельные зимы температура опускается до -27°C, в летние месяцы максимальная температура поднимается до 40.4°C.

Таблица 1

Среднегодовая температура воздуха													
станция	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Год
Гарм	-3.8	-2.0	3.7	11.3	15.6	19.8	23.5	23.7	19.3	12.3	5.9	0.2	10.8
Средне минимальная температура воздуха													
Гарм	-7.0	-5.3	0.2	6.6	10.0	12.8	15.5	14.9	10.4	5.7	1.9	-2.7	
Средне максимальная температура воздуха													
Гарм	-0.2	1.6	7.9	17.2	22.4	27.5	32.1	32.4	28.0	20.0	11.4	3.7	
Абсолютная минимальная температура воздуха													
Гарм	-27.1	-26.7	-21.9	-4.9	0.6	5.6	8.9	7.2	1.3	-8.6	-12.5	-23.8	
Год	1937	1974	1945	1994	1992	1949	1951	1968	1969	1982	1957	1968	
Абсолютная максимальная температура воздуха													
Гарм	11.8	14.8	23.7	29.5	33.5	37.2	39.5	40.4	35.5	31.6	22.5	15.9	29.5
Год	1966	1963	1971	1963	1961	1940	1971	1944	1939	1970	1952	1983	1988

По закономерности географической местности температура понижается при поднятии на каждые 100 метров на 0.73°C, а по физическим законам свободной атмосферы она меняется на каждые 100 метров на 0.6°C. Отсюда данные изменения приведены в табл. 2.

Таблица 2

На каждые 100 м по метео данным	2000	3000	4000	5000	6000
0,73 по географическим данным	6.5	-0.8	-13.8	-21.1	-28.4
0,6 по физическим свойствам атмосферы	6.5	0.5	-12.5	-18.5	-24.5

Следовательно, на высоте зоны аккумуляции ледников от 3800 до 4000 метров температуры отрицательные (-13.8°, -12.5°C) и создают благоприятные условия для образования оледенения.

Наиболее достоверными и без пропусков являются метеорологические данные за базовые годы (1960 - 1990 гг). В бассейне реки Камаров показатели температуры меняются от 0°C до 0.5°C. [4]. В последующих работах также не выявлены существенные изменения [1-3].

Основные влагонесущие воздушные массы поступают с юго-запада и юга при прохождении холодного фронта южно-каспийских циклонов и переносе влажного тропического воздуха из Средиземноморья (зимой, весной и в начале лета).

Основная масса осадков в районе выпадает в зимние и весенние месяцы (табл. 3). Максимальная месячная сумма осадков на метеостанции Гарм приходится на март (144 мм), а в восточной части долины р. Сурхоб на апрель (100-120 мм). В ледниковой зоне эти сроки, очевидно, могут быть несколько смещены. Самые сухие месяцы в году — июль, август и сентябрь совпадают с периодом абляции ледников. В это время в долине месячные суммы осадков составляют 3-16 мм, а в месяц минимума 2-5 мм. (Для сравнения можно отметить, что на станции Ледник Федченко в месяц минимума – сентябрь выпадает 35 мм осадков, а в месяц максимума – март -304 мм.)

Таблица 3

Среднее количество осадков в Гарме (в мм)

месяцы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	год
мм	69	82	133	118	109	42	18	7	6	42	51	76	752

С увеличением высоты местности растут годовая сумма осадков, их вертикальный градиент, а также количество твердых осадков. Выше 2000 м более половины годовой суммы осадков на Памиро-Алае выпадает в виде снега, на 3000 м - около 70%, а выше 4200-4300 м, практически все осадки являются твердыми.

Фирновая линия. В бассейне р. Сангикар она проходит в среднем на высоте 3780 м, в бассейнах рек Сорбог и Ярхыч на высоте 3880 м, а в бассейне р. Коксу поднимается до 3990 м. Ледники левобережья Сурхоба находятся на подветренном склоне, то есть в худших условиях питания, однако положение фирновой линии здесь низкое (в среднем 3630 м). Высота фирновой линии меняется на ледниках, принадлежащих мезосклонам различной экспозиции. Это относится главным образом к территории правобережья, так как в бассейнах левых притоков Сурхоба ледники ориентированы только на север.

Таблица 4

Средняя многолетняя высота снега (в см) в бассейне реки Камаров

№ п/п	Бассейн реки	Высотная зона	Месяц					
			Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май
2	Камаров	2000	70	110	140	110	45	0
		2500	115	165	205	195	115	0
		3000	160	215	265	285	230	150
		3500	205	265	330	390	400	370

По данным Каталога СССР всего в бассейне р. Сурхоб находится 534 ледника размером более 0.1 км², общей площадью 393.3 км². 148 ледников меньших размеров занимают 7.8 км². Таким образом, средняя площадь одного ледника составляет 0.6 км², а с исключением малых ледников (менее 0.1 км²) - 0.74 км².

Основная масса ледников (295.4 км²) лежит вдоль северной окраины района, на склонах Алайского и Зеравшанского хребтов и их отрогов. В горных цепях, расположенных южнее, ледников меньше: 85.3 км² на склонах Каратегинского хребта и 19.4 км² на северном склоне хр. Петра Первого. В невысоких горах Кабуд-Крым ледники занимают 1.0 км². Крупных ледников в районе очень мало.

Согласно «Руководству по составлению Каталога ледников СССР» [1] и Атласу ледников Таджикистана, ледники бассейнов рек Сангикар и Сорбог (имеется рабочая версия, 2019) имеют нумерации от № 1 до 217.

В бассейне реки Камаров находится 15 ледников № 200 – 215, с 200 до 206 ледника относятся к притоку Сабода, а с 207 по 211 относятся чисто к основному притоку Камаров и к правому притоку относятся ледники 212 -215. (рис. 1, 2)

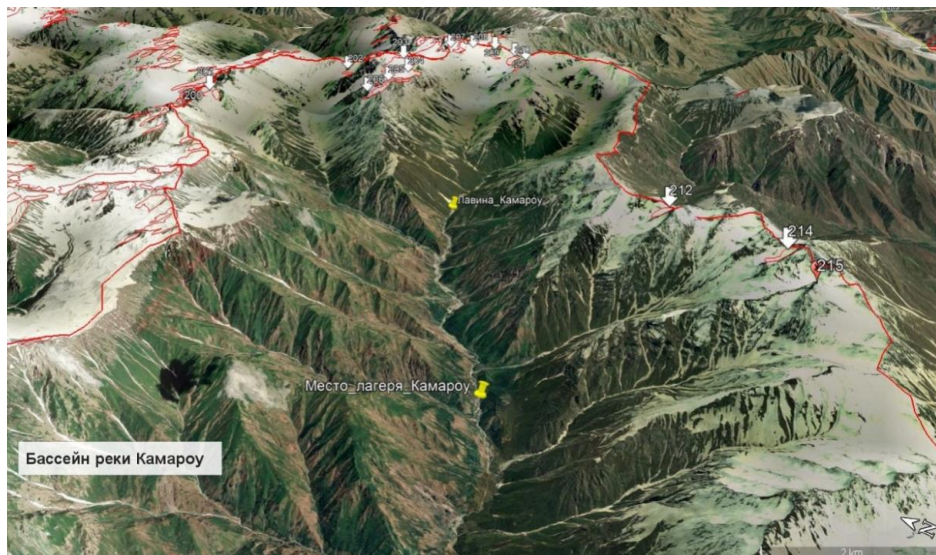


Рис. 1. Ледники в бассейне реки Камаров.

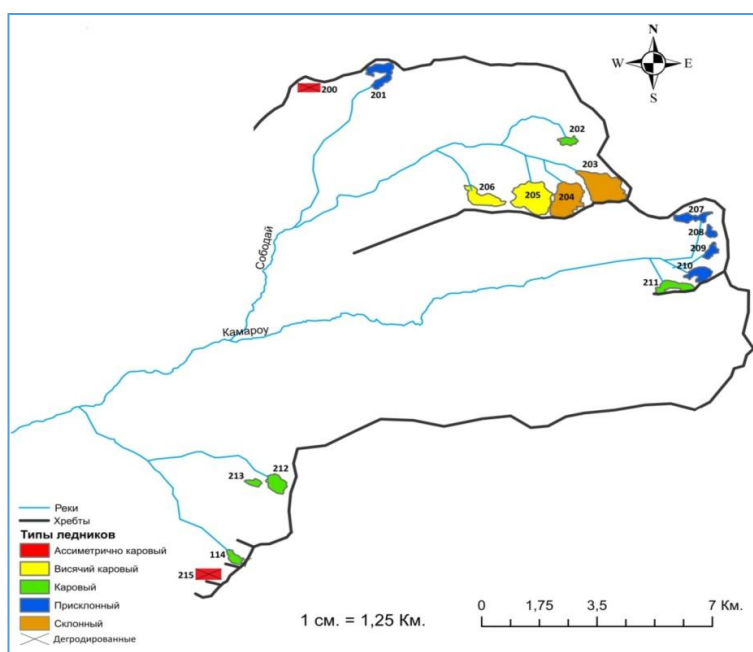


Рис. 2. Схема расположения ледников долины реки Камаров

Всего в бассейне реки Сорбог насчитываются 285 ледников с площадью 114.8 км² из них 217 малые ледники.

Ледники в бассейне реки Камаров преимущественно имеют северные и северо-западные экспозиции (табл. 5), а по морфологическому типу относятся к – каровым, всяче-каровым и присклонным (табл.6).

Как показывают данные табл. 6, все ледники имеют тенденции к деградации, а ледники под номером 2000 и 2015 практически исчезли (рис. 2), что составляет 1.522 км² или 27.7 % от общей площади данных Каталога СССР (табл.6).

Таблица 5

Ледники долины Камаров

Номер ледника	Высота низшей точки конца ледника, м	Высота высшей точки ледника, м	Морфологический тип	Общая экспозиция	Площадь, км ² 2018 г.
200	0	0	Ассиметрично каровый	ЮВ	0
201	3747	3883	Присклонный	З	0.281
202	3384	3491	Каровый	СЗ	0.093
203	3615	3949	Склонный	СЗ	0.752
204	3623	3836	Склонный	С	0.663
205	3555	3846	Всячий каровый	С	0.741
206	3556	3801	Всячий каровый	СЗ	0.321
207	3779	3912	Присклонный	Ю	0.175
208	3694	3764	Присклонный	ЮЗ	0.068
209	3606	3778	Присклонный	З	0.098
210	3533	3716	Присклонный	С	0.198
211	3555	3749	Каровый	С	0.211
212	3537	3817	Каровый	СЗ	0.21
213	3530	3835	Каровый	СЗ	0.063
214	3455	3765	Каровый	С	0.104
215	0.0	0.0	Ассиметрично каровый	С	0.0

Таблица 6

Площадь деградации ледников

Номер ледника	Площадь км ² , 2018г.	Площадь км ² , Каталог ледников СССР.	Площадь деградации, км ²
200	0.0	0.3	-0.300
201	0.281	0.3	-0.019
202	0.093	0.1	-0.007
203	0.752	0.8	-0.048
204	0.663	0.8	-0.137
205	0.741	0.8	-0.059
206	0.321	0.4	-0.079
207	0.75	0.3	-0.125
208	0.068	0.2	-0.132
209	0.098	0.2	-0.102
210	0.198	0.3	-0.102
211	0.211	0.4	-0.189
212	0.21	0.2	0.01
213	0.063	0.1	-0.037
214	0.104	0.1	0.004
215	0.0	0.2	-0.200
Всего	3.978	5.5	-1.522

Выводы:

1. Проведенная оценка показала, что в бассейне реки Камаров наблюдается деградация ледников. По сравнению с данными Каталога ледников СССР в бассейне реки Камаров общая площадь оледенения уменьшилась в 2018.
2. Из 15 ледников бассейна реки Камаров 2 ледника практически деградировали, что составляет 14 %, а общая площадь оледенения в целом уменьшилась на 27.3 % (3. 98 км²) по сравнению с данными Каталога СССР (5.5 км²).
3. При такой тенденции, в перспективе, возможно исчезнут ледники в бассейне реки Камаров, что приведет к нарушению баланса в горной экосистеме.
4. Необходимо наладить спутниковый и экспедиционный мониторинг ледников бассейна реки Камаров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каталог ледников СССР. Том 14. Средняя Азия. Выпуск 3. Амударья. Часть 6. Бассейн реки Сурхоб между устьями рек Обихингоу и Муксу. – Л.: Гидрометеоздат, 1971, с. 35-39.
2. Kayumov A. Novikov V. The Third National Communication of the Republic of Tajikistan under the United Nations Framework Convention on Climate Change. – Dushanbe, 2014, 155 p. <http://unfccc.int/resource/docs/natc/tainc2.pdf>, http://unfccc.int/resource/docs/natc/tjknc3_eng.pdf.
3. Kayumov A. Makhmadaliev B., Novikov V. Second National Communication of the Republic of Tajikistan under the United Nations Framework Convention on Climate Change. – Dushanbe, 2008, 80 p. (<http://unfccc.int/resource/docs/natc/tainc2.pdf>).
4. Kayumov A. Makhmadaliev B., Novikov V. The First National communication of the Republic of Tajikistan. Phase 2 under the United Nations Framework Convention on Climate Change. – Dushanbe, 2003, 112 p. <http://unfccc.int/resource/natcom/nctable.html#nonannex1>.
5. Kayumov A. Makhmadaliev B., Novikov V., Karimov U., Perdomo M National Action Plan of the Republic of Tajikistan for Climate Change Mitigation – Dushanbe, Tajik Met Service, 2003, 234 p. <http://unfccc.int/resource/natcom/nctable.html#nonannex1>.

А.К.КАЮМОВ

АРЗЁБИИ ҲОЛАТИ ПИРЯХҲОИ БОЛООБИ ДАРЁИ СУРХОБ ДАР МИСОЛИ ҲАВЗАИ ДАРЁИ КАМАРОБ ДАР ШАРОИТИ ТАҒЙИРЁБИИ ИҚЛИМ

*Муассисаи давлатии илмӣ "Маркази омӯзишии пирияхҳои
Академияи миллии илмӣ Тоҷикистон"*

Дар ин мақола вазъи пирияхҳоро дар ҳавзаи дарёи Камароб баррасӣ карда шуд. Пирияхҳо дар ҳавзаи дарёи Камароб асосан шимол ва шимолу ғарб ҷойгир мебошанд ва мувофиқи типи морфологии онҳо қаров, қарово-овезон ва моил мебошанд. Арзёбӣ нишон дод, ки пирияхҳо дар ҳавзаи Камароб паст ёфтаанд. Масоҳати умумии пирияхҳо дар маҷмӯъ 27.3% кам шудааст. Бо чунин тамоюл, пирияхҳо дар ҳавзаи дарёи Камароб дар оянда метавонанд нобуд шаванд, ки ин боиси номутоносибии экосистемаи кӯҳҳо мегардад.

Калимаҳои калидӣ: пирияхҳо, таназзул, минтақаи пирияхҳо, иқлим, боришот, ҳарорат.

A.K.KAYUMOV

**ASSESSMENT OF THE GLACIATION STATE OF THE UPPER RIVER
SURKHOB ON THE EXAMPLE OF THE KAMAROV RIVER BASIN UNDER
CLIMATE CHANGE**

*State Scientific Institution "Glacier Research Center
National Academy of Sciences of Tajikistan "*

This article examines the state of the glaciers in the Kamarov river basin. Glaciers in the Kamarov river basin mainly have northern and north-western exposures, and according to their morphological type they belong to karov, hanging-tar and sloping ones. The assessment has shown that glaciers are degrading in the Kamarov basin. The total area of glaciation as a whole has decreased by 27.3%. With such a trend, glaciers in the Kamarov River basin may disappear in the future, which will lead to an imbalance in the mountain ecosystem.

Key words: glaciers, degradation, glaciation area, climate, precipitation, temperature.

УДК 620.92

Г.Н.ПЕТРОВ, С.РАСУЛОВ, Х.М.АХМЕДОВ, М.ИЛОЛОВ, А.С.КОДИРОВ,
К.РАДЖАБОВ

К ВОПРОСУ СТРОИТЕЛЬСТВА ДЕРИВАЦИОННОЙ ГИДРОЭЛЕКТРОСТАНЦИИ НА РЕКЕ КАРАТАГ

Центр инновационного развития науки и новых технологий

Национальной академии наук Таджикистана

Поступила в редакцию 26.01.2021 г.

В статье рассматривается проект малой ГЭС, расположенной в 31 км от районного центра Шахринав на реке Каратаг, основное назначение которой – электроснабжение села Хакими, эко-туристического Центра, рыбного питомника по восстановлению исчезающей Амударьинской форели и мини насосных станций по подъему воды для создания предгорных фруктовых садов. Определены все основные параметры проектируемой малой ГЭС, в частности: способ создания напора – деривационный, мощность – $N = 100$ кВт, тип турбины SH 4.094/8g “Ossberger” с расчетным напором $H_p = 7.5$ м, расход воды $Q = 2$ м³/с и длина деривационного канала $L = 278$ м. Авторы работы считают, что реализация проекта малой деривационной ГЭС на реке Каратаг может стать инновационным и демонстрационным объектом по дальнейшему развитию малой гидроэнергетики в Республике Таджикистан.

Ключевые слова: водный сток, деривация, ирригационные попуски, малая ГЭС, мощность, питание реки, расчетный напор, санитарные попуски, экологические попуски, эффективность использования гидроресурсов.

Сегодня одним из наиболее приоритетных направлений развития энергетики во всем мире являются возобновляемые источники энергии (ВИЭ). В Таджикистане основным ресурсом ВИЭ является гидроэнергетика [1, 2]. В республике накоплен большой, многолетний опыт строительства малых гидроэлектростанций [3, 4].

Адрес для корреспонденции: Ахмедов Хаким Мунавварович, 734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Рудаки, 33а. Центр инновационного развития науки и новых технологий НАНТ.
E-mail: ahmedovhakim@gmail.com

Каратаг – трансграничная река, протекающая по территории районов республиканского подчинения Таджикистана (длина около 80 км) и Сурхандарьинской области Узбекистана (около 19 км), является одной из составляющих реки Сурхандарьи.

Основные притоки: Ширкент, Дехкондара и Пайрон, а также Большой Гиссарский канал. Общая длина 99 км. Площадь водосбора 2430 км². Средневзвешенная высота водосбора 2650 м. Количество притоков, имеющих длину менее 10 км расположенных в бассейне Каратаг – 107, их общая длина составляет 213 км.

Река Каратаг берёт начало из ледников южного склона Гиссарского хребта на высоте 4400 метров над уровнем моря. Общая площадь ледников, расположенных в бассейне реки 27.2 км². Питание реки снеголедниковое, имеет следующий состав: грунтовое 25%, ледниковое 10%, снеговое 62% и дождевое 3% от годового стока. Месяцем максимального стока является май [1, 5].

Цель настоящей работы заключается в прогнозировании и изучении возможности строительства малой ГЭС для обеспечения электроэнергией неэлектрифицированного населенного пункта Хаками с 15 домохозяйствами, Туристического центра, Питомника по выращиванию исчезающей Амударьинской форели и мини насосных станций по подъему воды для создания предгорных фруктовых садов.

В табл. 1 приведены технико-гидрологические характеристики р. Каратаг [1].

Створ малой ГЭС выбран на участке, расположенном в 23 км ниже по течению от истока. Топографические и инженерно-геологические условия участка строительства позволяют спроектировать и построить одну из самых простых и экологических типов – деривационную малую ГЭС.

Таблица 1

Технико-гидрологические характеристики р. Каратаг

	Падение, м	Длина от истока, км	Уклон, I_p , м/км	Q_{cp} , м ³ /с	N , тыс. кВт	W_{cp} , млн. кВт.ч
Исток				0		
	1416	8.5	0.1667	1.8	12.75	111.7
	334	16.1	0.0439	6.09	19.93	174.59
	94	18.1	0.047	8.65	7.97	69.82
	263.3	26.6	0.031	13.1	33.8	296.09
	448.7	38	0.0394	18.24	80.25	702.99
	314	59.1	0.0149	22.75	70.1	614.08
Устье	140	82	0.0061	24.03	33.13	290.02

Мощность любой ГЭС, в том числе деривационной, определяется известной формулой [6-8]:

$$N = 9,81\eta H_p Q, \quad (1)$$

где N – мощность, кВт, H_p – расчетный напор, м, Q – расход воды через турбины ГЭС, м³/с, η – КПД турбин.

Отсюда, зная требуемую мощность ГЭС, расход воды в реке, возможный для использования и КПД турбин, можно определить необходимый напор на ГЭС:

$$H_p = \frac{N}{9,81Q\eta}. \quad (2)$$

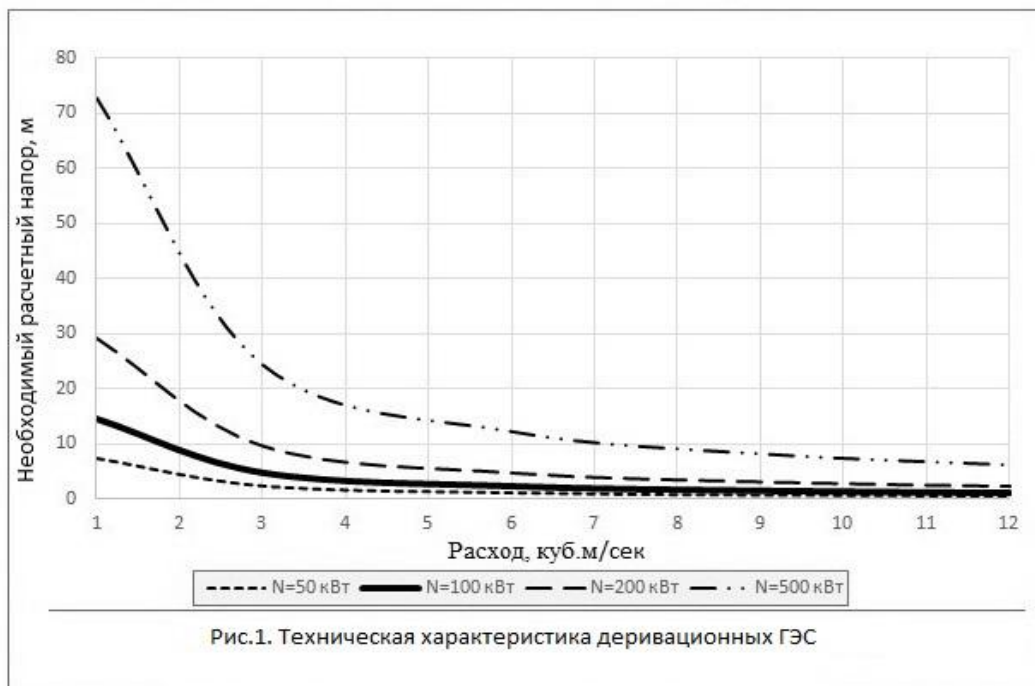
Такие расчеты H_p в диапазоне расходов воды в реке Каратаг приведены в табл. 2 и показаны на рис. 1.

Таблица 2

Значения $H = f(N, Q, \eta)$

N, кВт	Q, м ³ /с	1	3	6	9
	H, м				
N, кВт	50	7.29	2.43	1.21	0.81
	100	14.58	4.86	2.43	1.62
	200	29.15	9.72	4.86	3.24
	500	72.89	24.30	12.15	8.10

Все расчеты выполнены для значения $\eta = 0.7$, характерного для оборудования малых ГЭС. Номограмма на рис. 1 позволяет определить параметры МГЭС в диапазоне мощностей от 50 до 500 кВт.



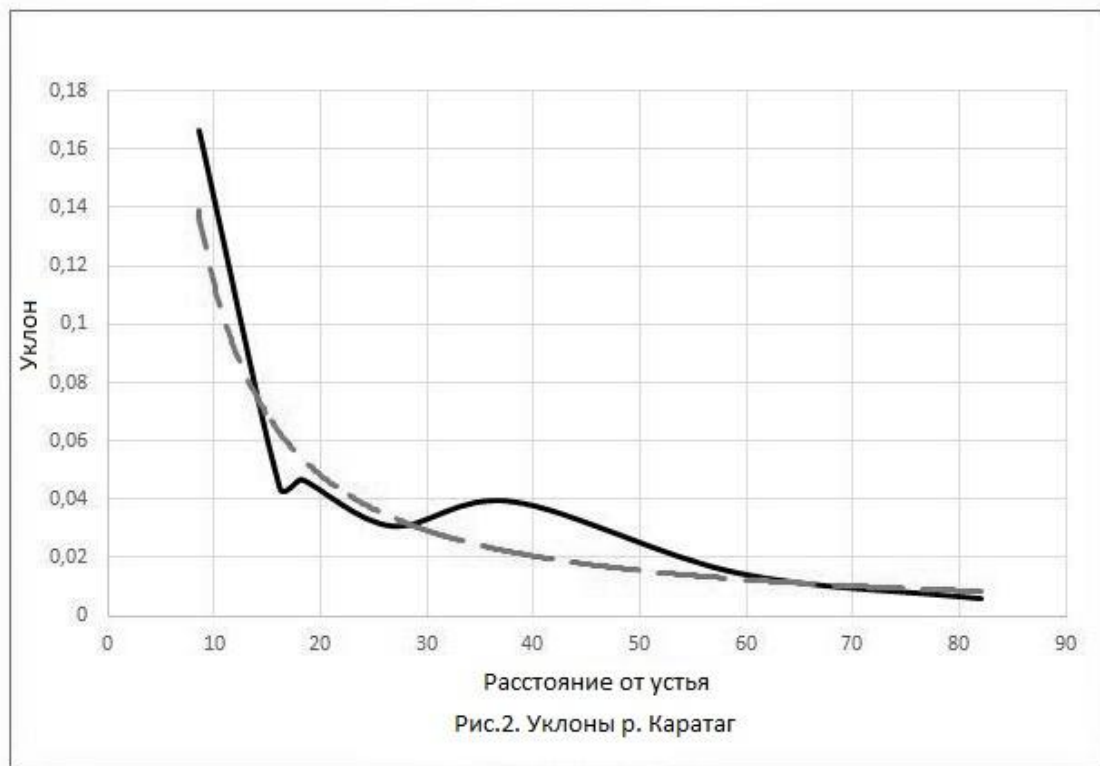
Мощность ГЭС, необходимая для энергоснабжения указанных выше основных потребителей, согласно расчету, составляет 100 кВт.

Приняв $Q = 2.0$ м³/с, по номограмме на рис. 1, определим необходимый рабочий напор $H_p = 7.5$ м.

При этом, рабочий напор деривационной ГЭС H_p , в отличие от плотинных ГЭС, не равен геометрическому напору H_z на рассматриваемом участке реки, а определится по зависимости:

$$H_p = H_z - \Delta H = H_z - i_k * L = (i_p - i_k) * L, \quad (3)$$

где i_p - уклон реки на рассматриваемом участке, i_k – уклон подводящего деривационного канала ГЭС, L – длина подводящего деривационного канала ГЭС, км.



Зависимость (3) позволяет определить необходимую длину деривационного канала проектируемой ГЭС. Принимая уклон деривационного канала $i_k = 0.01$ и учитывая, что согласно рис. 2, геометрический уклон реки на участке строительства ГЭС, $I_z = 0.037$, получим:

$$L = \frac{H_z}{(i_p - i_k)} = \frac{7,5}{(0,037 - 0,01)} = 278 \text{ м.} \quad (4)$$

Очевидно, что в случае деривационной ГЭС, для выработки электроэнергии используется напор рассматриваемого участка реки, уменьшенный на падение напора в деривационном канале [9]. Это позволяет рассчитать показатель эффективности использования гидроресурсов реки и ее участков для строительства деривационных ГЭС, $K_{эфф}$:

$$K_{эфф} = \frac{H_p}{H_z} = \frac{H_z - \Delta H}{H_z} = 1 - \frac{\Delta H}{H_z} = 1 - \frac{i_k * L}{i_p * L} = 1 - \frac{i_k}{i_p}. \quad (5)$$

Видно, что эффективность использования водно-энергетических ресурсов реки, в случае сооружения деривационной ГЭС, зависит только от уклонов самой реки и деривационного канала.

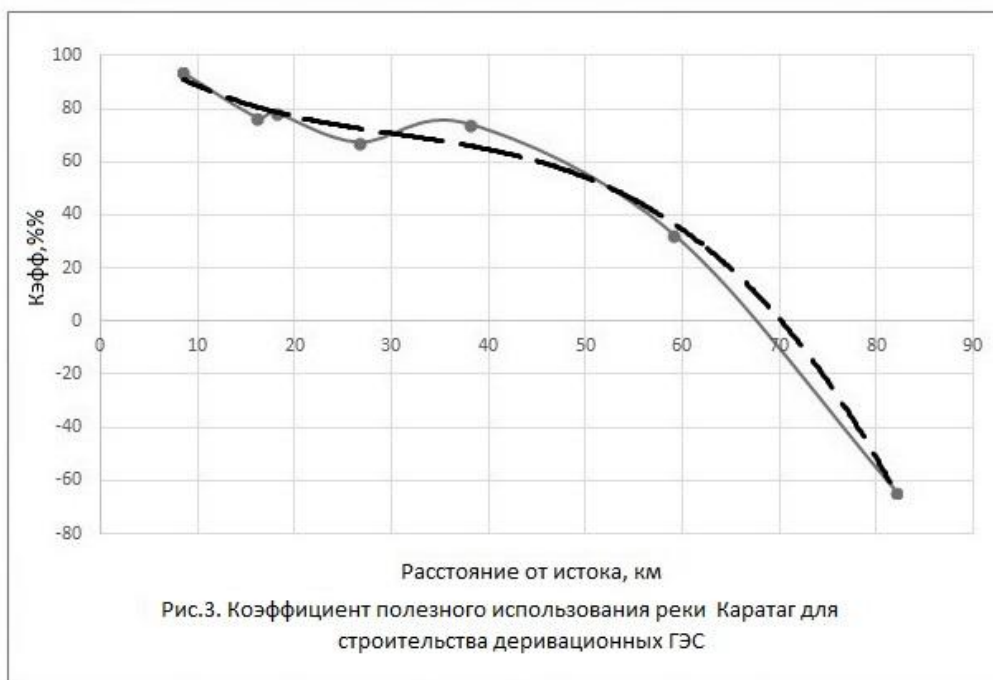
С использованием этих данных, в табл. 3 и на рис. 3. приведены результаты расчетов $K_{эфф}$ ¹ р. Каратаг.

Эти расчеты выполнены для уклона деривационного канала $i_k = 0.01$, обеспечивающего не только неразмывающие и незаиляющие скорости воды в нем, но также возможность периодической его промывки.

Таблица 3

Коэффициент эффективности использования напора р. Каратаг, $K_{эфф}$

Длина от истока, км	8.5	16.1	18.1	26.6	38	59.1	82
Уклон реки, i_p	0.167	0.044	0.047	0.031	0.039	0.015	0.006
i_k/i_p	0.06	0.228	0.213	0.3223	0.254	0.671	1.639
$K_{эфф}$, %%	94.00	77.22	78.72	67.74	74.62	32.89	-63.93



¹ Эти значения $K_{эфф}$ являются максимальными и достигаются только при полном, 100-процентном использовании расхода воды в реке на рассматриваемом участке.

График на рис. 3 показывает, что коэффициент эффективности использования стока $K_{эфф}$ для проектируемой ГЭС имеет довольно высокое значение, равное 0.75.

При сооружении деривационной ГЭС также нужно учитывать, что мы не можем забрать в деривационный канал весь расход воды в реке, осушив ее. На любом участке реки необходимо обеспечить [10-11]: санитарные попуски; экологические попуски; ирригационные попуски.

В нашем случае это обеспечивается тем, что в деривационный канал ГЭС отбирается из реки всего $2 \text{ м}^3/\text{с}$, в то время, как среднегодовой расход реки в створе ГЭС равен $12 \text{ м}^3/\text{с}$ (табл. 1), а минимальный расход в реке, как показываею табл. 4 и рис. 4, никогда не бывает менее 0.7 от среднегодового, то есть менее $8.4 \text{ м}^3/\text{с}$. Таким образом, для работы проектируемой деривационной малой ГЭС будет отбираться всегда менее 25% (23.8) минимального расхода в реке.

Таблица 4

Гидрографы р. Каратаг (в створе гидрометрического поста Каратаг)

Годы	Расход, Q	Месяцы												Среднегодовые
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
2019	Абсолютный. $\text{м}^3/\text{с}$	18.9	19.3	24.3	33.4	40.0	40.0	41.0	31.1	22.0	20.	19.	18.6	27.3
	Нормируемый. б/р	0.69	0.71	0.89	1.22	1.47	1.47	1.50	1.14	0.81	0.73	0.70	0.68	1.00
2020	Абсолютный. $\text{м}^3/\text{с}$	18.6	19.7	21.9	30.2	35.7	34.0	31.0	26.0	23.0	21.	20.	19.7	25.1
	Нормируемый. б/р	0.74	0.78	0.87	1.20	1.42	1.35	1.24	1.04	0.92	0.84	0.80	0.78	1.00

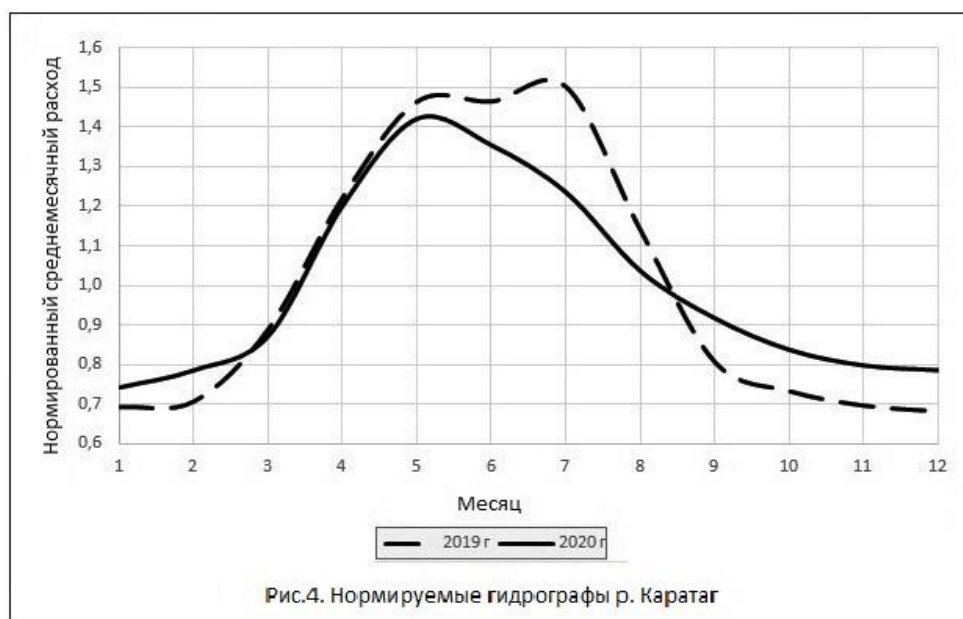
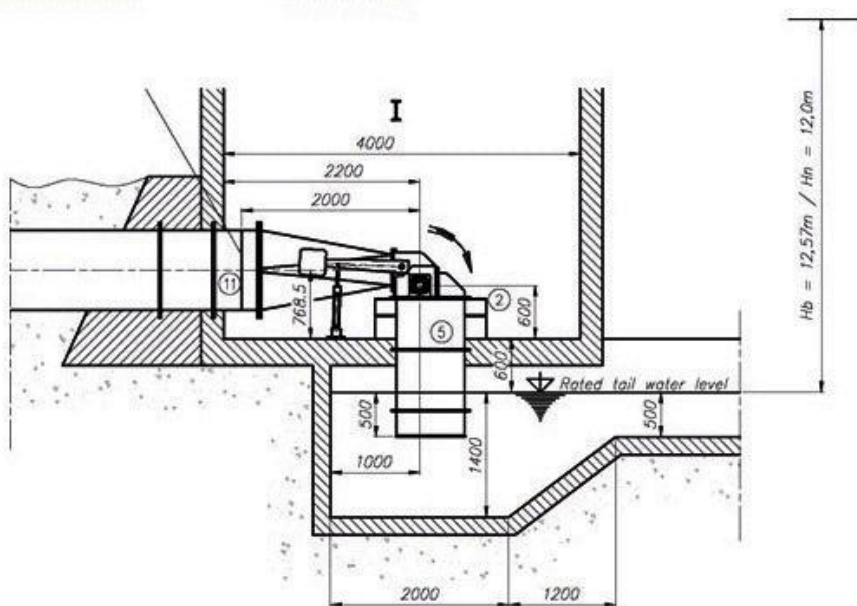


Рис.4. Нормируемые гидрографы р. Каратаг

Кроме всего прочего, это обеспечивает стабильную работу ГЭС с постоянной в течение всего года выработкой электроэнергии.

Таким образом, определены следующие основные параметры проектируемой малой ГЭС на р. Каратаг: тип – деривационный, мощность – $N = 100$ кВт, расчетный напор $H_p = 7.5$ м, расход воды $Q = 2$ м³/с, длина деривационного канала $L = 278$ м.

Гидроэнергетическое оборудование для ГЭС на р. Каратаг предполагается приобрести в известной в Европе фирме – Германской компании по производству современных инновационных турбин для малых и мини ГЭС «Ossberger». При непосредственной консультации со специалистами компании осуществлен выбор типа турбины (SH 4.094/8g), гидрогенератора и всех систем жизнедеятельности гидроузла. На рис. 5 показан продольный разрез проектируемой малой ГЭС «Каратаг»



**Рис.5. Продольный разрез проектируемый малой ГЭС «Каратаг»,
где 11 – водонапорный водовод.**

Таким образом, при благоприятных топографических и инженерно-геологических условиях строительство и эксплуатация деривационной малой ГЭС является наиболее подходящим и экономичным вариантом для горных рек Таджикистана. Авторы считают, что проектируемая деривационная малая ГЭС на р. Каратаг при высоком коэффициенте использования водного стока может удовлетворять всем санитарным, экологическим и ирригационным требованиям, а стабильно работающая малая ГЭС на этой реке может стать демонстрационным объектом по изучению опыта строительства, исследованию и дальнейшему развитию малой гидроэнергетики в Республике Таджикистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллаева Ф.С., Баканин Г.В. и др. Гидроэнергетические ресурсы Таджикской ССР. – Ленинград: «Недра», 1965, 658 с.
2. Академия наук Таджикской ССР, Институт Экономики. «Комплексная программа научно-технического прогресса Таджикской ССР на 1986-2005 гг.» Природные ресурсы. – Душанбе: Дониш, 1983.
3. Азим Иброхим, Петров Г.Н., Леонидова Н.В. Промышленное использование малой гидроэнергетики в Таджикистане. – Горный журнал. Специальный выпуск, 2004, с. 40-42.
4. Петров Г.Н., Ахмедов Х.М. Малая гидроэнергетика Таджикистана. Гидротехническое строительство, 2010, № 12, с. 49-56.
5. Петров Г.Н., Ахмедов Х.М., Илолов М., Кадыров А.С., Расулов С. Схема энергетического освоения водных ресурсов реки Каратаг. – Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2020, № 3, с. 143-151.
6. Асарин А.Е., Бестужева К.Н. Водноэнергетические расчеты. – М.: Энергоатомиздат, 1986, 224 с.
7. Гидротехнические сооружения (справочник проектировщика), под общ. ред. В.П. Недриги. – М.: Стройиздат, 1983, 543 с.
8. Рассказов Л.Н., Орехов В.Г., Правдивец, Ю.П., Воробьев Г.А., Малаханов В.В., Глазов А.И. Гидротехнические сооружения. – М.: Стройиздат, ч. 1,2. 1996.
9. Гидроэнергетика. Под ред. Образцова В.И. – М.: Энергоатомиздат, 1988, 512 с.
10. Петров Г.Н., Ахмедов Х.М., Кабутов К., Каримов Х.С. Ресурсы возобновляемых источников энергии в Таджикистане. – Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2009, № 3 с. 82-91.
11. Петров Г.Н., Ахмедов Х.М. Развитие гидроэнергетики и защита окружающей среды. – Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2011, № 2, с. 138-143.

Г.Н.ПЕТРОВ, С.РАСУЛОВ, Х.М.АХМЕДОВ, М.ИЛОЛОВ, А.С.КОДИРОВ, Қ.РАҶАБОВ

ДОИР БА МАСЪАЛАИ СОХТМОНИ НЕРҶОҶИ ДЕРИВАТСИОНИИ БАРҚИ ОБӢ ДАР ДАРӢИ ҚАРАТОҒ

*Маркази рушди инноватсионии илм ва технологияҳои нави
Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон*

Дар мақола нишон дода шудааст, ки хангоми мавҷуд будани шароити мӯътадили топографӣ ва муҳандисӣ-геологӣ сохтмон ва истифодаи нерӯгоҳи хурди дериватсионии барқи обӣ барои дарёҳои кӯҳии Тоҷикистон варианти аз ҷиҳати иқтисодӣ хуб ба ҳисоб меравад. Муаллифон чунин меҳисобанд, ки лоиҳаи нерӯгоҳи хурди дериватсионии барқи обӣ дар дарёи Қаратоғ хангоми коэффисиенти баланди истифодаи маҷрои об метавонад ҳамаи талаботҳои санитарӣ, экологӣ, ва ирригатсиониро қонеъ гардонад. Кори мунтазами нерӯгоҳи хурди барқи обӣ бошад метавонад ҳамчун объекти намоиши доир ба омӯзиши таҷрибаи сохтмон, таҳқиқ ва рушди ояндаи энергетикаи хурд дар Ҷумҳурии Тоҷикистон гардад.

Калимаҳои калидӣ: маҷрои об, дериватсия, гузаришҳои ирригатсионӣ, НБО-ии хурд, тавоноӣ, фишори ҳисобӣ, гузаришҳои санитарӣ, гузаришҳои экологӣ, истифодаи самараноки захираҳои обӣ.

G.N.PETROV, S.RASULOV, H.M.AKHMEDOV, M.ILOLOV, A.S.KODIROV, K.RAJABOV
ON THE CONSTRUCTION OF A DERIVATIONAL HYDROELECTRIC POWER STATION ON THE KARATAG RIVER

*Center for Innovative Development of Science and New Technologies
of the National Academy of Sciences of the Tajikistan*

Under favorable topographical and engineering-geological conditions, the construction and operation of a derivational small hydroelectric power station is the most suitable and economical option for the mountain rivers of Tajikistan. The authors believe that the proposed derivational small HPPs on the river Karatag at a high utilization rate of water runoff, can satisfy all sanitary, ecological and irrigation requirements, and a stable operating small HPPs on this river can be a demonstration object for the study of construction experience, research and further development of small hydropower in the Republic of Tajikistan.

Key words: water runoff, derivation, irrigation releases, small hydroelectric power station, capacity, river feed, design head, sanitary releases, environmental releases, efficiency of water resources use.

ПАМЯТИ УЧЕНОГО

**Е.М.ГЛАЗУНОВА – ЯРКИЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ
ТАДЖИКИСТАНА (К 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)**



В марте 2021 года видному учёному, одному из основателей направления органического синтеза и химии лекарственных растений, доктору химических наук, профессору, члену-корреспонденту Национальной академии наук Таджикистана Глазуновой Елене Михайловне исполнилось бы 90 лет.

Её жизнь оборвалась в 2020 году на 89 году жизни, и она много сделала для развития органической химии и химии лекарственных растений в Таджикистане. Она была продолжателем дела первого директора Института химии АН Таджикской ССР академика Никитина В.И.

Роль Глазуновой Е.М. в развитии химии лекарственных растений, особенно облепихи Памира, огромна. Она подробно изучала химический состав, свойства различных форм облепихи, произрастающей на Памире, определяя её лечебные свойства.

Сегодня ученики, сотрудники, друзья и близкие Глазуновой Е.М. вспоминают свои встречи и беседы о ней, рисуя образ прекрасного учёного.

Долгие годы работы в Институте химии АН Таджикистана она являлась, наряду с Никитиным В.И., Нумановым И.У., Румянцевой З.А., активным организатором научных направлений в области органической химии. В лаборатории органического синтеза, возглавляемой Глазуновой Е.М., возникали новые научные направления, которые впоследствии выделились в самостоятельные лаборатории. К ним относятся все лаборатории органического профиля, которые существуют сегодня в Институте химии.

Необходимо отметить две работы проф. Глазуновой Е.М., которые имеют важное практическое значение. Во-первых, в Институте химии был создан противоэпилептический препарат карбатин, который прошёл клинические испытания и был рекомендован

Фармкомитетом МЗ СССР к промышленному производству. Совместно с АН Латвийской ССР была разработана лекарственная форма препарата, которая отличается низкой токсичностью, практически не вызывает побочных эффектов.

Второе важное направление, которое было выполнено под руководством проф. Глазуновой Е.М. – это исследования облепихи. Под её руководством было предложено химическое исследование плодов облепихи:

- получение облепихового масла с использованием в качестве экстрагента хлопкового масла, обусловленное тем, что дикая облепиха Памира относится к низкокаротини-дному сырью;
- получение облепихового сока и других напитков, как продуктов питания;
- изучение химии семян облепихи;
- создание лекарственных препаратов из отходов облепихи.

Проф. Глазуновой Е.М. и сотрудниками был разработан технологический регламент получения облепихового масла. Работы Глазуновой Е.М. показали, что второй по значимости регион в СНГ (после Алтайского края) – это Республика Таджикистан (Горно-Бадахшанская автономная область), где имеются большие возможности для создания плантаций облепихи.

На научном наследии Глазуновой Е.М., которое имеет исключительную ценность, будет воспитана новая плеяда учёных-химиков. Глазунова Е.М. была одной из ярких звёзд Института химии, которая будет отражаться в творениях её последователей.

В науке особенно важна и велика роль руководителя института. На примере Никитина В.И. и Нуманова И.У. видно, что они были крупными организаторами химической науки и проф. Глазунова Е.М. высоко ценила их. Работы ак. Никитина В.И. благодаря Глазуновой получили дальнейшее развитие. Она высоко ценила Нуманова И.У. и когда отмечали его 90-летие, Глазунова Е.М. сказала: «Ишанкул Усманович был добрым, отзывчивым человеком, и в этом отношении он был очень похож на Василия Ивановича. Если кто-то приезжал в институт и не мог устроиться в гостиницу, он забирал их к себе. Он всегда беспокоился, как приезжие размещены, и нередко сам помогал в их устройстве.

В 1992 году Ишанкул Усманович лежал в стационаре. Я по целому ряду причин ежедневно ходила в стационар и ежедневно видела Ишанкула Усмановича и говорила с ним по 1.5-2 часа, и вот здесь я узнала другого Ишанкула Усмановича».

Проф. Глазунова Е.М. принадлежала к плеяде замечательных химиков 50-х годов прошлого века и являлась одним из наиболее ярких учёных в области органической химии. Она внесла большой вклад в развитие химии, и её исследования привели к открытию ряда новых соединений.

Проф. Глазунова Е.М. умело решала многие вопросы, которые возникали перед коллективом. Она долгое время возглавляла женсовет Института и всегда защищала интересы прекрасного пола. Её деятельность выходила далеко за рамки её профессии и везде она защищала интересы Института.

Будучи руководителем лаборатории органического синтеза, она бескорыстно отстаивала интересы Института химии им.В.И. Никитина АН РТ. Умело связывала научную работу с практикой.

Жизнь и деятельность проф. Глазуновой Е.М. оставили глубокий след в науке и памяти её учеников и соратников. Её научное наследие, оставленное нам, будет служить развитию химической науки в Таджикистане.

Работая в Институте химии им.В.И.Никитина, Глазунова Е.М. умело сочетала в себе черты прекрасного учёного, и её соратники убедились в том, что она умела убеждать и давала ценные советы по многим направлениям химии, особенно в области органического синтеза

Для многих из нас она была эталоном служения науке, прекрасным человеком и учёным. Она была гордостью нашей науки, жила и трудилась во имя процветания нашей страны.

В эти дни, отмечая юбилей Глазуновой Е.М., мы отдаём дань признательности и уважения прекрасному учёному, поистине прекрасным знаниям, научному интеллекту, заслуживающим уважение нашей химической общественности.

Академики НАН Таджикистана:

У.Мирсаидов,

К.Хайдаров