

ISSN 1817-2237

**Вісник  
Донецького  
національного  
університету**



НАУКОВИЙ  
ЖУРНАЛ  
Заснований  
у 1997 році

---

*Серія А*  
**природничі  
науки**

---

**2/2013**

---

### Головна редколегія Вісника

**Головний редактор** – д-р фіз.-мат. наук, акад. НАН України **В.П. Шевченко**

**Заст. головного редактора** – д-р фіз.-мат. наук, проф. **С.В. Беспалова**

**Члени редколегії:** д-р екон. наук, акад. НАН України **О.І. Амоша**; д-р фіз.-мат. наук, чл.-кор. НАН України **В.М. Варюхін**; д-р біол. наук, чл.-кор. НАН України **О.З. Глухов**; д-р фіз.-мат. наук, акад. НАН України **О.М. Ковальов**; д-р юрид. наук акад. НАН України **В.К. Мамутов**; д-р філол. наук, проф. **С.С. Отін**; д-р хім. наук, акад. НАН України **А.Ф. Попов**; д-р екон. наук, проф. **Ю.В. Макогон**.

### Редакційна колегія серії А (природничі науки)

**Головний редактор** – д-р фіз.-мат. наук, акад. НАН України **В.П. Шевченко**

**Відповідальний редактор** – д-р фіз.-мат. наук, проф. **С.В. Беспалова**

**Заступник відповідального редактора** – д-р фіз.-мат. наук, проф. **Б.В. Бондарєв**

**Відповідальний секретар** – канд. фіз.-мат. наук, доц. **Є.В. Алтухов**

**Члени редколегії:** д-р хім. наук, проф. **А.С. Алемасова**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **А.І. Бажин**; д-р хім. наук, проф. **С.Л. Богза**; д-р біол. наук, проф. **М.І. Бойко**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **В.П. Бурський**; д-р фіз.-мат. наук, чл.-кор. НАН України **В.М. Варюхін**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **В.В. Волчков**; д-р хім. наук, проф. **Є.І. Гетьман**; д-р біол. наук, чл.-кор. НАН України **О.З. Глухов**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **А.С. Гольцев**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **Г.В. Горр**; д-р фіз.-мат. наук, чл.-кор. НАН України **В.Я. Гутлянський**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **В.О. Деркач**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **К.М. Довбня**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **С.О. Калоєров**; д-р техн. наук, проф. **А.О. Каргін**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **О.А. Ковалевський**; д-р фіз.-мат. наук, акад. НАН України **О.М. Ковальов**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **Ю.М. Кононов**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **О.Г. Милославський**; д-р хім. наук, проф. **В.М. Михальчук**; д-р техн. наук, проф. **С.В. Мишко**; д-р техн. наук, проф. **Ф.В. Недопьокін**; д-р хім. наук, проф. **Й.О. Опейда**; д-р хім. наук, акад. НАН України **А.Ф. Попов**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **В.Ф. Русаков**; д-р біол. наук, проф. **В.І. Соболев**; д-р техн. наук, проф. **В.І. Сторожев**; д-р техн. наук, проф. **О.Б. Ступін**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **Р.М. Тригуб**; д-р фіз.-мат. наук, проф. **В.М. Шаталов**; д-р хім. наук, проф. **О.М. Шендрік**; д-р біол. наук, проф. **М.М. Ярошенко**.

### The Chief Editorial Board of the Bulletin

**The Editor-in-Chief** – Dr. of phys. and math., acad. of NAS of Ukraine **V.P. Shevchenko**

**The Deputy Editor-in-Chief** – Dr. of phys. and math., prof. **S.V. Bespalova**

**The Members of the Editorial Board:** Dr. of econ., acad. of NAS of Ukraine **A.I. Amosha**; Dr. of phys. and math., corr. mem. of NAS of Ukraine **V.M. Varyukhin**; Dr. of biol., corr. mem. of NAS of Ukraine **A.Z. Glukhov**; Dr. of phys. and math., acad. of NAS of Ukraine **A.M. Kovalyov**; Dr. of law, acad. of NAS of Ukraine **V.K. Mamutov**; Dr. of philology, prof. **E.S. Otin**; Dr. of chem., acad. of NAS of Ukraine **A.F. Popov**; Dr. of econ., prof. **Yu.V. Makogon**.

### The Editorial Board of a Series A (Natural Sciences)

**The Editor-in-Chief** – Dr. of phys. and math., acad. of NAS of Ukraine **V.P. Shevchenko**

**Executive Editor** – Dr. of phys. and math., prof. **S.V. Bespalova**

**The Deputy of the Executive Editor** – Dr. of phys. and math., prof. **B.V. Bondarev**

**Executive Secretary** – Cand. of phys. and math., assoc. prof. **E.V. Altukhov**

**The Members of the Editorial Board:** Dr. of chem., prof. **A.S. Alemasova**; Dr. of phys. and math., prof. **A.I. Bazhin**; Dr. of chem., prof. **S.L. Bogza**; Dr. of biol., prof. **M.I. Boyko**; Dr. of phys. and math., prof. **V.P. Burskii**; corr. mem. of NAS of Ukraine **V.M. Varyukhin**; Dr. of phys. and math., prof. **V.V. Volchkov**; Dr. of chem., prof. **E.I. Getman**; Dr. of biol., corr. mem. of NAS of Ukraine **A.Z. Glukhov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.S. Goltsev**; Dr. of phys. and math., prof. **G.V. Gorr**; Dr. of phys. and math., prof. **V.Ya. Gutlianskiy**; Dr. of phys. and math., prof. **V.A. Derkach**; Dr. of phys. and math., prof. **E.N. Dovbnya**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Kaloerov**; Dr. of tech., prof. **A.A. Kargin**; Dr. of phys. and math., prof. **A.A. Kovalevskii**; Dr. of phys. and math., acad. of NAS of Ukraine **A.M. Kovalyov**; Dr. of phys. and math., prof. **Yu.N. Kononov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.G. Miloslavsky**; Dr. of chem., prof. **V.M. Mihal'chuk**; Dr. of tech., prof. **S.V. Myshko**; Dr. of tech., prof. **F.V. Nedopiokin**; Dr. of chem., prof. **I.A. Opeyda**; Dr. of chem., acad. of NAS of Ukraine **A.F. Popov**; Dr. of phys. and math., prof. **V.F. Rusakov**; Dr. of biol., prof. **V.I. Sobolev**; Dr. of tech., prof. **V.I. Storozhev**; Dr. of tech., prof. **A.B. Stupin**; Dr. of phys. and math., prof. **R.M. Trigub**; Dr. of phys. and math., prof. **V.M. Shatalov**; Dr. of chem., prof. **A.N. Shendrik**; Dr. of biol., prof. **N.N. Jaroshenko**.

**Адреса редакції:** Донецький національний університет  
вул. Університетська, 24  
83001, Донецьк

**Тел:** (062) 302-92-23, 302-92-93

**E-mail:** res.pro-rector@donnu.edu.ua

**ЗМІСТ**

*Математика*

- Величко О.В., Ткаченко І.Г.* Обчислення деяких інтегралів типа Ханкеля 7
- Золота А.В.* Явні розв'язки однієї стохастичної моделі В.Леонтьєва 11

*Механіка*

- Антоньєва Н.В., Кононов Ю.М.* Необхідні умови стійкості рівномірного обертання на струнному підвісі дзиги Лагранжа з двошаровою ідеальною рідиною 14
- Бондаренко Н.С., Гольцев А.С.* Коефіцієнти інтенсивності напружень при термопружному згині ізотропних пластин із теплоізолюваним розрізом у випадку симетричного теплообміну 20
- Возняк А.О., Котов Г.О.* Прецесійні рухи гіростата зі змінним гіростатичним моментом 27
- Гачкевич О.Р., Козакевич Т.В., Гаск М.* Варіант числової методики визначення зумовленого структурними перетвореннями залишкового напруженого стану сталевих пластин за нагріву рухомими розподіленими джерелами тепла 37
- Жоголева Н.В.* Другі гармоніки хвиль Лява в анізотропних шарі на півпросторі при жорсткому закріпленні або мембранному покритті зовнішньої грані 44
- Ковальов В.А.* Розподіл швидкостей рідини у тороїдних посудинах обертового тіла з рідиною 51
- Николишин М.М., Махоркін М.І.* Гранична рівновага замкнутої циліндричної оболонки з поздовжньою тріщиною за змінного в часі навантаження 56
- Процюк Б.В., Горун О.П.* Термопружний стан безмежного трискладового тіла за періодичної дії теплового потоку 64
- Фоменко М.В.* Коливання неперервно-неоднорідної за товщиною пружної пластини з жорсткими торцями 71
- Ванг К., Пан І., Дергачова Н.В.* Чутливість параметрів гірської породи блочно-ієрархічної структури у випадку системного розсіювання енергії на поширення маятникових хвиль 78

*Фізика*

- Метлов Л.С.* Розрахунок параметрів НЕТ на прикладі твердого тіла з вакансіями методами молекулярної динаміки 84
- Нікітенко М.І.* Механізм утворення і гіроскопічна модель атома водню 90
- Пащинська О.Г.* Інтенсифікований рух дефектів у наноструктурних матеріалах, отриманих інтенсивною пластичною деформацією 98

*Хімія*

- Александров В.Д., Покинтелиця О.А., Щebetовська Н.В., Александрова О.В.* Аналіз шляхів кристалізації сплавів в системі нафталін-дифеніл 103

<i>Біла Н.І., Білий О.В., Пронько Л.М., Попов О.А.</i> Розрахунок констант дисоціації моногідроксибензойних кислот та їх естерів у присутності ПАР	108
<i>Виноградов В.В., Николаєвський А.М., Хіжан О.І.</i> Поліфункціональні інгібітори в реакціях окиснення органічних речовин молекулярним киснем	113
<i>Гумерова Н.І., Касьянова К.В., Нотіч А.В., Розанцев Г.М., Радіо С.В.</i> Синтез та морфологія поверхні гетерополігексавольфрамнікелатів (II) Європія та лютеція	118
<i>Кочканян Р.О., Празднікова Т.М., Боровик А.Д.</i> Синтез глобулярних мідь-вуглецевих наноструктур з графеновою оболонкою	123
<i>Малиш О.В., Швед О.М.</i> Поведінка галогенідів тетраетиламонію в реакції розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину протонвмісними нуклеофілами	130
<i>Прокопчук Н.М.</i> Термічні перетворення потрійних акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-купрум(II)	134
<i>Чеботарьов О.М., Снігур Д.В., Єфімова І.С.</i> Кольорометричні функції повного колірнього розрізнення та показника жовтизни – кількісні характеристики кислотно-основних властивостей пеларгонідину	139

### **Біологія**

<i>Герасимов І.Г.</i> Внутрішній час біологічних систем, що самоорганізуються	143
<i>Кирилов А.К., Казиміров О.М.</i> Фрактальна розмірність часових рядів біологічних процесів та об'єктів	149
<i>Соболев В.І., Кметко І.Л.</i> Характер дії експериментального гіпертиреозу на температурний ефект ізотонічного скорочення скелетного м'яза білих щурів	156

### **Екологія**

<i>Недопьокін Ф.В., Дрьомов В.В., Куліков М.І.</i> Розрахунок гідродинамічного опору волосяних йоржів рідкому потоку	161
<i>Шавкун В.В., Капустін О.Є., Бутенко Е.О.</i> Кінетичні дослідження процесів нейтралізації відстійника полігону твердих побутових відходів	164

### **Інформатика**

<i>Маковецький Д.М.</i> Обґрунтування вимог та вибір засобів тестування генераторів псевдовипадкових послідовностей	168
<i>Романюк В.В.</i> Єдиний розв'язок у загальній строгій задачі усунення однопараметричної тримодельної невизначеності за принципом гарантовано мінімальних абсолютних відхилень	176
Правила для авторів	183

### **До відома авторів**

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

№ 1-05/8 від 22.12.2010 – *Механіка (фіз.-матем. науки)*;

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

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

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

Реферативна інформація відображається:

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

**СОДЕРЖАНИЕ**

*Математика*

- Величко Е.В., Ткаченко И.Г.* Вычисление некоторых интегралов типа Ханкеля 7  
*Золотая А.В.* Явные решения одной стохастической модели В.Леонтьева 11

*Механика*

- Антоньева Н.В., Кононов Ю.Н.* Необходимые условия устойчивости равномерного вращения на струнном подвесе волчка Лагранжа с двухслойной идеальной жидкостью 14  
*Бондаренко Н.С., Гольцев А.С.* Коэффициенты интенсивности напряжений при термоупругом изгибе изотропных пластин с теплоизолированным разрезом в случае симметричного теплообмена 20  
*Возняк А.А., Котов Г.А.* Прецессионные движения гиростата с переменным гиростатическим моментом 27  
*Гачкевич А.Р., Козакевич Т.В., Гаек М.* Вариант численной методики определения обусловленного структурными преобразованиями остаточного напряженного состояния стальных пластин при нагреве подвижными распределенными источниками тепла 37  
*Жоголева Н.В.* Вторые гармоники волн Лява в анизотропных слое на полупространстве при жестком закреплении или мембранном покрытии внешней грани 44  
*Ковалев В.А.* Распределение скоростей жидкости в тороидальных сосудах вращающегося тела 51  
*Николишин М.М., Махоркин М.И.* Предельное равновесие замкнутой цилиндрической оболочки с продольной трещиной под изменяющейся во времени нагрузкой 56  
*Процюк Б.В., Горун О.П.* Термоупругое состояние неограниченного трехсоставного тела при периодическом воздействии теплового потока 64  
*Фоменко М.В.* Колебания непрерывно-неоднородной по толщине упругой пластины с жесткими торцами 71  
*Ванг К., Пан И.Ш., Дергачева Н.В.* Чувствительность параметров горной породы блочно-иерархической структуры в случае системного рассеивания энергии на распространение маятниковых волн 78

*Физика*

- Метлов Л.С.* Расчет параметров НЭТ на примере твердого тела с вакансиями методами молекулярной динамики 84  
*Никитенко Н.И.* Механизм образования и гироскопическая модель атома водорода 90  
*Пашинская Е.Г.* Интенсифицированное движение дефектов в наноструктурных материалах, полученных интенсивной пластической деформацией 98

## **Химия**

- Александров В.Д., Покинтелица Е.А., Щебетовская Н.В., Александрова О.В.* Анализ путей кристаллизации сплавов в системе нафталин–дифенил 103
- Белая Н.И., Белый А.В., Пронько Л.М., Мирошниченко И.В.* Расчет констант диссоциации моногидроксibenзойных кислот и их эфиров в присутствии ПАВ 108
- Виноградов В.В., Николаевский А.Н., Хижан А.И.* Полифункциональные ингибиторы в реакциях окисления органических веществ молекулярным кислородом 113
- Гумерова Н.И., Касьянова Е.В., Нотич А.В., Розанцев Г.М., Радио С.В.* Синтез и морфология поверхности гетерополигексавольфрамоникелатов (II) европия и лютеция 118
- Кочкян Р.О., Праздникова Т.Н., Боровик А.Д.* Синтез глобулярных медь-углеродных наноструктур с графеновой оболочкой 123
- Мальши Е.В., Швед Е.Н.* Поведение галогенидов тетраэтиламония в реакции раскрытия оксиранового цикла эпихлоргидрина протонсодержащими нуклеофилами 130
- Прокончук Н.Н.* Термические превращения тройных аквааминодифосфатов кобальта(II)-никеля(II)-меди(II) 134
- Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Ефимова И.С.* Цветометрические функции полного цветового различия и показателя желтизны – количественные характеристики кислотно-основных свойств пеларгонидина 139

## **Биология**

- Герасимов И.Г.* Внутренне время самоорганизующихся биологических систем 143
- Кириллов А.К., Казимиров А.Н.* Фрактальная размерность временных рядов биологических процессов и объектов 149
- Соболев В.И., Кметко И.Л.* Характер действия экспериментального гипертиреоза на температурный эффект изотонического сокращения скелетной мышцы белых крыс 156

## **Экология**

- Недопекин Ф.В., Дрёмов В.В., Куликов Н.И.* Расчет гидродинамического сопротивления волосяных ершей жидкому потоку 161
- Шавкун В.В., Капустин А.Е., Бутенко Э.О.* Кинетические исследования процессов нейтрализации отстойника полигона твердых бытовых отходов 164

## **Информатика**

- Маковецкий Д.Н.* Обоснование требований и выбор средств тестирования генераторов псевдослучайных последовательностей 168
- Романюк В.В.* Единственное решение в общей строгой задаче устранения однопараметрической трёхмодельной неопределённости с принципом гарантировано минимальных абсолютных отклонений 176
- Правила для авторов 183

**CONTENTS**

*Mathematics*

- Velichko H.V., Tkachenko I.G.* The calculation of some integrals of Hankel 7  
*Zolotaya A.V.* The explicit solution of some V.Leontief stochastic model 11

*Mechanics*

- Antonieva N.V., Kononov Y.N.* Necessary conditions for the stability of the uniform rotation on a string suspension Lagrange top with a perfect fluid bilayer 14  
*Bondarenko N.S., Goltsev A.S.* The stress intensity factors in a thermoelastic bending of isotropic plates with heat-insulated cut in the case of a symmetric heat exchange 20  
*Voznyak A.O., Kotov G.O.* Precession motions of gyrostat with variable gyrostatic moment 27  
*Hachkevych A.R., Kozakievych T.V., Hajek M.* Version of a numerical method for determining the residual stress state of steel plates caused by the structural changes in heating moving distributed heat sources 37  
*Zhogoleva N.V.* Surface Love waves second harmonics in anisotropic layer on the halfspace for cases of outer plane rigid attachment or membranned surface 44  
*Kovalev V.A.* The fluid velocities distribution in toroidal reservoirs of rotating body 51  
*Nykolysyn M.M., Makhorkin M.I.* Limit equilibrium of closed cylindrical shell with a longitudinal crack under timerarying loading 56  
*Protsyuk B.V., Gorun O.P.* The thermoelastic state of an infinite threelayer body under the periodic action of a heat flow 64  
*Fomenko M.V.* Vibrations of continuously inhomogeneous in the thickness elastic plate with rigid faces 71  
*Wang K., Pan Y.S., Dergachova N.V.* Energy dissipation and sensitivity analysis of block-hierarchical rock mass on pendulum-type waves propagation 78

*Physics*

- Metlov L.S.* Calculation of NET parameters on example of a solid with vacancies by molecular dynamics simulation 84  
*Nikitenko N.I.* The mechanism of formation and gyroscopic model of the hydrogen atom 90  
*Pashynskaya E.G.* Intensified motion of defects in nanostructured materials, obtained by intensive plastic deformation 98

*Chemistry*

- Aleksandrov V.D., Pokyntelytsia O.A., Shchebetovskaya N.V., Aleksandrova O.V.* Analysis of ways alloy crystallization in naphthalene–diphenyl 103  
*Bila N.I., Bilyj O.V., Pron'ko L.M., Miroshnychenko I.V.* Calculation of the dissociation constants of mono-hydroxybenzoic acids and their esters at the presence of surfactants 108

<i>Vinogradov V.V., Nikolaevskiy A.N., Khyzhan A.I.</i> Polyfunctional inhibitors in oxidation reactions of organic compounds by molecular oxygen	113
<i>Gumerova N.I., Kasyanova K.V., Notich A.V., Rozantsev G.M., Radio S.V.</i> Synthesis and surface morphology of Europium and Lutetium heteropoly hexatungstonickelate (II)	118
<i>Kochkanyan R.O., Prazdnikova T.N., Borovik A.D.</i> Synthesis of copper globular-carbon nanostructures with graphene shell	123
<i>Malysh E.V., Shved E.N.</i> The behavior of tetraethylammonium halides in the reaction of opening of the oxirane ring of epichlorohydrin by protic nucleophiles	130
<i>Prokopchuk N.M.</i> Thermal transformation of ternary Cobalt(II)-Nickel(II)-Copper(II) heterocationic aquaammine diphosphates	134
<i>Chebotaryov A.N., Snigur D.V., Efimova I.S.</i> The CIE color difference and yellowness index functions as quantitative characteristics of pelargonidin acid-base properties	139

### ***Biology***

<i>Gerasimov I.G.</i> Intrinsic time self-organizing biological systems	143
<i>Kirillov A.K., Kazimirov A.N.</i> The fractal dimension of the time series of biological processes and objects	149
<i>Sobolev V.I., Kmetko I.L.</i> Character of action of experimental hyperthyroidism on temperature effect of isotonic muscle contraction in white rats	156

### ***Ecology***

<i>Nedopyokin F.V., Dremov V.V., Kylikov N.I.</i> Calculation of hydrodynamic resistance to liquid flow ruff of hair	161
<i>Shavkun V.V., Kapustin A.E., Butenko E.O.</i> Kinetic studies of neutralization processes settler landfill	164

### ***Computer science***

<i>Makovetsky D.N.</i> Substantiation requirements and the choice of means testing generators of pseudorandom sequences	168
<i>Romanuke V.V.</i> Unique solution in general strict problem of convergence in single-parameter three-model uncertainty with principle of assuredly minimal absolute deviations	176
Instructions for authors	183

УДК 517.3

**ВЫЧИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИНТЕГРАЛОВ ТИПА ХАНКЕЛЯ**

*Е.В. Величко<sup>1</sup>, И.Г. Ткаченко<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Таврический государственный агротехнологический университет, г. Мелитополь*

<sup>2</sup>*Государственное высшее учебное заведение «Запорожский национальный университет», г. Запорожье*

В статье приведен способ вычисления интегралов типа Ханкеля от функций, определяемых интегральным соотношением. Получено тождество, позволяющее сводить их к собственным интегралам, которые не содержат функцию Бесселя. В некоторых случаях рассматриваемые интегралы удается вычислить аналитически.

*Ключевые слова:* функция Бесселя, интеграл Ханкеля, тождество, несобственный интеграл.

**Введение.** Среди математиков и инженеров большое применение имеют справочники, в которых приведены таблицы интегралов. Их использование позволяет значительно упростить математические выкладки. Наиболее известными являются справочники [1–4]. На практике оказывается, что одни и те же интегралы получаются при решении различных конкретных задач, поэтому пополнение этих справочников является актуальной задачей. Многочисленные приложения преобразования Ханкеля описаны в книге [5]. Также преобразование Ханкеля встречается при вычислении кратных преобразования Фурье [6]. Поэтому получение тождества для несобственных интегралов, содержащих функцию Бесселя, является достаточно актуальной задачей.

В данной статье получено новое тождество, которое в некоторых случаях позволяет несобственный интеграл типа Ханкеля записать через элементарные функции, а в некоторых – через более простые собственные интегралы от элементарных функций.

**Частный случай.** Рассмотрим несобственный интеграл Ханкеля второго рода

$$I(a; r) = \int_0^{\infty} \frac{(\sin pa - pa \cos pa)}{p^2} J_0(pr) dp. \tag{1}$$

Заметим, что данный интеграл сходится, поскольку при  $p = 0$  подынтегральная функция имеет устранимый разрыв, а при  $p \rightarrow \infty$  модуль подынтегральной функции мажорируется функцией  $Cp^{-3/2}$ . Интегралов типа (1) нет в указанных выше фундаментальных справочниках. В данной статье вычислим точное его значение. Ограничимся рассмотрением случая  $a > 0, r > 0$ .

Воспользуемся тождеством, которое можно проверить непосредственно:

$$\int_0^a \xi \sin p\xi d\xi = \frac{1}{p^2} (\sin pa - pa \cos pa). \tag{2}$$

Подставим интегральное представление (2) в исходный интеграл

$$I(a; r) = \int_0^{\infty} \frac{(\sin pa - pa \cos pa)}{p^2} J_0(pr) dp = \int_0^{\infty} \left( \int_0^a \xi \sin(p\xi) d\xi \right) J_0(pr) dp.$$

Формально поменяем порядок интегрирования и получим

$$I(a; r) = \int_0^a \xi \left( \int_0^{\infty} \sin p\xi \cdot J_0(pr) dp \right) d\xi = \int_0^a \xi R(\xi; r) d\xi.$$

Функция  $R(\xi; r)$  может быть записана через элементарные функции [4]:

$$R(\xi; r) = \int_0^{\infty} \sin p\xi J_0(pr) dp = \begin{cases} 0, & 0 < \xi < r, \\ \frac{1}{\sqrt{\xi^2 - r^2}}, & 0 < r < \xi. \end{cases} \tag{3}$$

**Замечание.** Поскольку несобственный интеграл в формуле (3) сходится, но неравномерно относительно  $\xi \in (0; a]$ , то доказать законность изменения порядка интегрирования, опираясь на достаточное условие, нельзя.

Рассмотрим два случая. Если  $a > r$ , то

$$I(a; r) = \int_0^r \xi R(\xi; r) d\xi + \int_r^a \xi R(\xi; r) d\xi = \int_r^a \xi R(\xi; r) d\xi = \int_r^a \frac{\xi \cdot d\xi}{\sqrt{\xi^2 - r^2}} = \sqrt{a^2 - r^2}.$$

Если  $a \leq r$ , то

$$I(a; r) = \int_0^a \xi \cdot 0 \cdot d\xi = 0.$$

Запишем полученный результат одной формулой

$$\int_0^\infty \frac{(\sin pa - pa \cos pa)}{p^2} J_0(pr) dp = \begin{cases} 0, & 0 < a < r, \\ \sqrt{a^2 - r^2}, & 0 < r < a. \end{cases}$$

Учитывая, что функция  $I(a; r)$  является четной по переменной  $r$  и нечетной по переменной  $a$ , можно записать явный вид функции  $I(a; r)$  при всех значениях параметров:

$$I(a; r) = \int_0^\infty \frac{(\sin pa - pa \cos pa)}{p^2} J_0(pr) dp = \begin{cases} 0, & |a| \leq |r|, \\ \text{sign}(a) \cdot \sqrt{a^2 - r^2}, & |r| < |a|. \end{cases} \quad (4)$$

Формула (4) представляет собой преобразование Ханкеля функции  $(\sin xa - xa \cos xa)/x^3$ . Поэтому, обращая это преобразование, получим, что

$$\int_0^a p \sqrt{a^2 - p^2} J_0(px) dp = \frac{\sin xa - xa \cos xa}{x^3}.$$

Это известное соотношение, которое получается, в частности, из формул 2.12.4.8 [4], если перейти от функции Бесселя полуцелого порядка к тригонометрическим функциям. Аналогичные рассуждения по поводу обращения преобразования имеют место и в общем случае при условии сходимости интегралов.

**Общий случай.** Пусть  $a > 0, r > 0$ . Возьмем произвольную, непрерывную на отрезке  $[0; a]$  функцию  $f(\xi)$  и введем обозначение

$$F(a; p) = \int_0^a f(\xi) \sin p\xi d\xi. \quad (5)$$

Рассмотрим интеграл

$$G(a; r) = \int_0^\infty F(a; p) J_0(pr) dp. \quad (6)$$

Если интеграл (6) сходится, то из соотношений (3), (5), (6) следует

$$G(a; r) = \int_0^\infty F(a; p) J_0(pr) dp = \begin{cases} 0, & 0 \leq a \leq r, \\ \int_r^a \frac{f(\xi) d\xi}{\sqrt{\xi^2 - r^2}}, & 0 < r < a. \end{cases} \quad (7)$$

На основании тождества (7) можно вычислять интегралы Ханкеля. Рассмотрим несколько случаев функции  $f(\xi)$ .

1.  $f(\xi) = 1$ . В этом случае на основании (5) получим

$$F(a; p) = \int_0^a \sin p\xi d\xi = \frac{1 - \cos pa}{p},$$

а функция  $G(a; r)$  (6) принимает вид

$$G(a; r) = \int_0^{\infty} \frac{1 - \cos pa}{p} J_0(pr) dp.$$

Найдем значение данного интеграла, используя тождество (7):

$$G(a; r) = \begin{cases} 0, & 0 \leq a \leq r, \\ \int_r^a \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 - r^2}} = \ln \left| \xi + \sqrt{\xi^2 - r^2} \right| \Big|_r^a = \ln \frac{a + \sqrt{a^2 - r^2}}{r}, & 0 < r < a. \end{cases}$$

Заметим, что значение интеграла  $\int_0^{\infty} \frac{1 - \cos pa}{p} J_0(pr) dp$  приведено в [3]. Оно с точностью до обозначений совпадает с полученным.

2.  $f(\xi) = \xi^2$ . В этом случае

$$F(a; p) = \int_0^a \xi^2 \sin p\xi d\xi = \frac{2pa \sin pa + 2 \cos pa - 2 - p^2 a^2 \cos pa}{p^3},$$

$$G(a; r) = \int_0^{\infty} \frac{2pa \sin pa + 2 \cos pa - 2 - p^2 a^2 \cos pa}{p^3} J_0(pr) dp = \begin{cases} 0, & 0 \leq a \leq r, \\ \int_r^a \frac{\xi^2 d\xi}{\sqrt{\xi^2 - r^2}}, & 0 < r < a \end{cases} =$$

$$= \begin{cases} 0, & 0 \leq a \leq r, \\ \frac{a\sqrt{a^2 - r^2} - r^2 \ln|r|}{2} + \frac{r^2}{2} \ln \left| a + \sqrt{a^2 - r^2} \right|, & 0 < r < a. \end{cases} \quad (8)$$

3.  $f(\xi) = \sin b\xi$ . Тогда

$$F(a; p) = \int_0^a \sin b\xi \sin p\xi d\xi = \frac{b \sin pa \cos ba - p \sin ba \cos pa}{p^2 - b^2},$$

$$G(a; r) = \int_0^{\infty} \frac{b \sin pa \cos ba - p \sin ba \cos pa}{p^2 - b^2} J_0(pr) dp = \begin{cases} 0, & 0 \leq a \leq r, \\ \int_r^a \frac{\sin b\xi d\xi}{\sqrt{\xi^2 - r^2}}, & 0 < r < a. \end{cases} \quad (9)$$

4.  $f(\xi) = \cos b\xi$ . В этом случае имеем

$$F(a; p) = \int_0^a \cos b\xi \sin p\xi d\xi = \frac{p \cos ba \cos pa + b \sin ba \cos pa - p}{b^2 - p^2},$$

$$G(a; r) = \int_0^{\infty} \frac{p \cos ba \cos pa + b \sin ba \cos pa - p}{b^2 - p^2} J_0(pr) dp = \begin{cases} 0, & 0 \leq a \leq r, \\ \int_r^a \frac{\cos b\xi d\xi}{\sqrt{\xi^2 - r^2}}, & 0 < r < a. \end{cases} \quad (10)$$

Соотношения (4), (8)–(10) отсутствуют в справочниках [1–4]. Очевидно, что выбирая различные функции  $f(\xi)$ , можно продолжить процесс получения подобных тождеств.

**Достаточное условие равенства нулю интеграла  $G(a; r)$ ,  $r > a$ .** Получим достаточное условие того, что при  $r > a$  сходящийся интеграл вида (6) будет равен нулю. Это будет иметь место, если можно по заданной функции  $F(a; p)$  так подобрать функцию  $f(\xi)$ , чтобы выполнялось соотношение (5). Это интегральное условие сведем к дифференциальному. Тождество (5) продифференцируем по переменной  $a$ :

$$\frac{\partial F(a; p)}{\partial a} = f(a) \sin pa - f(0) \sin 0 = f(a) \sin pa.$$

Видно, что

$$f(a) = \frac{F'_a(a; p)}{\sin pa}. \quad (11)$$

Функция  $f(a)$  будет определяться этим условием, если правая часть не зависит от  $p$ . Для чего необходимо и достаточно

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{F'_a(a; p)}{\sin pa} \right) = 0. \quad (12)$$

Полагая в формуле (5)  $a = 0$ , получим

$$F(0; p) = 0. \quad (13)$$

Таким образом, если функция  $F(a; p)$  удовлетворяет условиям (12), (13), то функцию  $F(a; p)$  можно представить в виде (5). При этом функция  $f(\xi)$  определяется формулой (11). Можно убедиться непосредственной проверкой, что рассмотренные функции удовлетворяют полученному условию. Полученные рассуждения, по сути, являются доказательством следующей теоремы.

**Теорема.** Пусть задан интеграл  $G(a; r) = \int_0^{\infty} F(a; p) J_0(pr) dp$ , сходящийся при значениях пара-

метров  $a, r > 0$ . Если функция  $F(a; p)$  удовлетворяет условиям (12), (13), то при  $r > a$  интеграл  $G(a; r) \equiv 0$ .

**Заключение.** В статье получены аналитические выражения для некоторых классов интегралов, содержащих функцию Бесселя, значения которых отсутствуют в доступных авторам справочниках. Несобственные интегралы, для которых не удалось получить аналитического выражения, сведены к более простым интегралам по конечной области интегрирования.

## РЕЗЮМЕ

У статті наведено спосіб обчислення інтегралів типу Ханкеля від функцій, що визначаються інтегральним співвідношенням. Отримано тотожність, яка дозволяє зводити їх до власних інтегралів, які не містять функцію Бесселя. У деяких випадках інтеграли, що розглядаються, вдалося обчислити аналітично.

*Ключові слова:* функція Бесселя, інтеграл Ханкеля, тотожність, невластний інтеграл.

## SUMMARY

The technique of the evaluation of integrals of type Hankel of the function, which are determined by the integral expression, has been given. One can reduce these integrals to the improper integrals, which are free of Bessel functions, by means of the identity, obtained in this article. The considered integrals can be evaluated analytically in some cases.

*Keywords:* Bessel function, the integral Hankel, identity, improper integrals.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Абрамовиц М. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами / М. Абрамовиц, И. Стиган. – М.: Наука, 1979. – 832 с.
2. Бейтмен Г. Таблицы интегральных преобразований. Том 2 / Г. Бейтмен, А. Эрдейи. – М.: Наука, 1970. – 328 с.
3. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы / Г.Б. Двайт. – СПб.: Лань, 2005. – 232 с.
4. Прудников А.П. Интегралы и ряды. Специальные функции / А.П. Прудников, Ю.А. Брычков, О.И. Марычев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 664 с.
5. Уфлянд Я.С. Интегральные преобразования в задачах теории упругости / Я.С. Уфлянд. – М.: Наука, Ленинградское отд-ние, 1967. – 401 с.
6. Диткин В.А. Интегральные преобразования и операционное исчисление / В.А. Диткин, А.П. Прудников. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 664 с.

Поступила в редакцию 20.05.2013 г.

УДК 519.21

**ЯВНЫЕ РЕШЕНИЯ ОДНОЙ СТОХАСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ В.ЛЕОНТЬЕВА**

*А.В. Золотая*

В настоящей статье исследуется вопрос продуктивности модели В.Леонтьева. Продуктивность модели зависит от максимального собственного значения технологической матрицы. С использованием классических методов теории матриц, линейной алгебры и теории вероятностей доказана продуктивность модели. Получено решение этой модели и изучено предельное поведение максимального собственного значения.

*Ключевые слова:* модель В.Леонтьев, продуктивность, матрица, определитель, собственные значения.

**Введение.** Большую известность приобрела экономическая модель «затраты-выпуск», предложенная В.Леонтьевым [1–4]. В дальнейшем эта модель получила его имя. С математической точки зрения модели В.Леонтьева представляет собой систему линейных неоднородных алгебраических уравнений с технологической матрицей, элементы которой неотрицательны. Модель В.Леонтьева продуктивна, если система уравнений имеет неотрицательные решения. Вопрос продуктивности модели рассмотрен в работе [5], где показано, что модель В.Леонтьева продуктивна тогда и только тогда, когда максимальное собственное значение технологической матрицы принадлежит отрезку [0; 1]. Стохастические модели В.Леонтьева в различных постановках задачи изучались в работах [6, 7].

Целью настоящей статьи является получение явного решения для стохастической модели Леонтьева и предельной теоремы для максимального собственного значения технологической матрицы.

**Постановка задачи и основные результаты.** Рассмотрим модель Леонтьева

$$x_i - \sum_{j=1}^n a_{ij}x_j = y_i, \quad i = 1, \dots, n, \tag{1}$$

где  $x_i$  – валовый выпуск продукции  $i$ -ым предприятием за определенный срок,  $y_i$  – спрос на эту продукцию за тот же срок,  $a_{ij}$  – количество единиц  $i$ -го продукта, которое необходимо затратить на производство единицы  $j$ -го продукта и  $A = (a_{ij})$  – технологическая матрица размера  $n \times n$ . Как уже говорилось, модель В.Леонтьева продуктивна, если система линейных уравнений (1) имеет неотрицательные решения [5].

Пусть  $\{\Omega, f, P\}$  – полное вероятностное пространство, на котором задана последовательность серий случайных величин

$$\begin{aligned} &\xi_{11} \\ &\xi_{12}, \xi_{22} \\ &\vdots \\ &\xi_{1n}, \xi_{2n}, \dots, \xi_{nn}. \end{aligned}$$

Будем предполагать, что в каждой из серий  $\xi_{jn}$  ( $j = 1, \dots, n, n \geq 1$ ) случайные величины независимы и имеют плотность распределения

$$f_n(x) = \begin{cases} (m+1)n^{\alpha(m+1)}x^m, & x \in (0, n^{-\alpha}) \\ 0, & x \notin (0, n^{-\alpha}) \end{cases},$$

где  $m \geq 0$  и  $\alpha \geq 1/2$ , а элементы технологической матрицы  $A$  имеют вид

$$a_{ij} = \xi_{in}\xi_{jn} \quad (i, j = 1, \dots, n). \tag{2}$$

В дальнейшем индекс  $n$  у случайных величин  $\xi_{jn}$  будем опускать.

*Теорема 1.* Пусть  $\lambda_n$  – максимальное собственное значение технологической матрицы  $A$ . Тогда с вероятностью 1

$$\lambda_n = \sum_{j=1}^n \xi_j^2.$$

*Доказательство.* Обозначим

$$D(\lambda) = \det(A - \lambda E)$$

характеристический многочлен матрицы  $A$

$$A(p_1, p_2, \dots, p_k) = \begin{vmatrix} a_{p_1 p_1} & a_{p_1 p_2} & \dots & a_{p_1 p_k} \\ a_{p_2 p_1} & a_{p_2 p_2} & \dots & a_{p_2 p_k} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ a_{p_k p_1} & a_{p_k p_2} & \dots & a_{p_k p_k} \end{vmatrix} \quad (k=1, \dots, n),$$

где  $E$  – единичная матрица размера  $n \times n$ .

Из [8] следует, что

$$D(\lambda) = \sum_{k=0}^n (-\lambda)^{n-k} S_k, \quad S_0 = 1, \quad S_k = \frac{1}{k!} \sum_{p_1=1}^n \sum_{p_2=1}^n \dots \sum_{p_k=1}^n A(p_1, p_2, \dots, p_k).$$

Принимая во внимание вид  $a_{ij}$  (2), видим, что

$$S_1 = \sum_{j=1}^n \xi_j^2.$$

Вынося из первого столбца определителя  $A(p_1, p_2, \dots, p_k)$  величину  $\xi_{p_1}$ , из второго –  $\xi_{p_2}$  и из  $k$ -го –  $\xi_{p_k}$ , получим

$$A(p_1, p_2, \dots, p_k) = \prod_{j=1}^k \xi_{p_j} \begin{vmatrix} \xi_{p_1} & \xi_{p_2} & \dots & \xi_{p_k} \\ \xi_{p_1} & \xi_{p_2} & \dots & \xi_{p_k} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \xi_{p_1} & \xi_{p_2} & \dots & \xi_{p_k} \end{vmatrix} = 0 \quad (k=2, \dots, n).$$

В результате получим характеристическое уравнение для матрицы  $A$

$$(-\lambda)^n + (-\lambda)^{n-1} \sum_{j=1}^n \xi_j^2 = 0,$$

корни которого есть  $\lambda_n = \sum_{j=1}^n \xi_j^2$  и ноль корень кратности  $n-1$ .

*Следствие.* Рассмотренная модель В.Леонтьева с вероятностью 1 продуктивна. Действительно, по определению случайных величин  $\xi_j$

$$p\{0 < \xi_j < n^{-\alpha}\} = 1.$$

Тогда

$$p\{0 < \xi_j^2 < n^{-2\alpha}\} = 1$$

и с вероятностью 1

$$\lambda_n \in (0, n^{1-2\alpha}).$$

Так как  $\alpha \geq 1/2$ , то  $\lambda_n \in (0, 1)$  и рассмотренная модель В.Леонтьева с вероятностью 1 продуктивна.

Запишем систему (1) с учетом выражений (2) следующим образом:

$$x_i - \xi_i \sum_{j=1}^n \xi_j x_j = y_i \quad (i=1, \dots, n). \tag{3}$$

*Теорема 2.* С вероятностью 1 система уравнений (3) имеет решение

$$x_i = y_i + \frac{\xi_i \mu_n}{1 - \lambda_n} \quad (i=1, \dots, n), \quad \mu_n = \sum_{j=1}^n \xi_j y_j. \tag{4}$$

Формула (4) показує очевидний економічний факт – кожне підприємство повинно виробляти стільки продукції, щоб задовольнити спрос і потребу інших підприємств для виробництва своєї продукції.

*Доказательство.* Якщо показати, що (4) задовольняє (3), то в силу єдинственності рішення (3) утвердження буде доведено. Представляючи (4) в (3), маємо

$$y_i + \frac{\xi_i \mu_n}{1 - \lambda_n} - \xi_i \sum_{j=1}^n \xi_j \left( y_j + \frac{\xi_j \mu_n}{1 - \lambda_n} \right) = y_i + \frac{\xi_i \mu_n}{1 - \lambda_n} - \frac{\xi_i}{1 - \lambda_n} (\mu_n (1 - \lambda_n) + \lambda_n \mu_n) = y_i.$$

*Теорема 3.* В сенсі збіжності по ймовірності справедливо рівність

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\lambda_n - M \lambda_n) = 0.$$

*Доказательство.* Нехай  $\varepsilon > 0$ . Тоді на основі нерівності Чебишева [9] маємо

$$P\{|\lambda_n - M \lambda_n| > \varepsilon\} \leq \frac{D \lambda_n}{\varepsilon^2} = \frac{1}{\varepsilon^2} \sum_{j=1}^n D \xi_j^2. \quad (5)$$

Далі

$$M \xi_j^2 = \frac{m+1}{m+3} n^{-2\alpha}, \quad M \xi_j^4 = \frac{m+1}{m+5} n^{-4\alpha}.$$

Тому

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=1}^n D \xi_j^2 = \left( \frac{m+1}{m+5} - \left( \frac{m+1}{m+3} \right)^2 \right) \lim_{n \rightarrow \infty} n^{-3\alpha} = 0,$$

що з урахуванням (5) доводить теорему.

*Слідство.* Якщо  $\alpha = 1/2$ , то

$$M \lambda_n = \frac{m+1}{m+3}, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = \frac{m+1}{m+3}.$$

## РЕЗЮМЕ

У роботі досліджується питання продуктивності моделі В.Леонт'єва. Продуктивність моделі залежить від максимального власного значення технологічної матриці. Використовуючи класичні методи теорії матриць, лінійної алгебри і теорії вірогідності, доведено продуктивність моделі, отримано розв'язок цієї моделі і вивчена гранична поведінка максимального власного значення.

*Ключові слова:* модель В.Леонт'єва, продуктивність, матриця, визначник, власне значення.

## SUMMARY

The article considers the productivity of the W. Leontief model. The question of the productivity of this model lies in the study of maximum of its eigenvalue of the technological matrix. Using the classical methods of the matrix theory, linear algebra and the theory of probability we proved the productivity of the proposed matrix, got the evident solution of this model and studied the limited behavior of the maximum eigenvalue.

*Keywords:* W.Leontief model, productivity, matrix, determinant, eigenvalue.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Leontief W.W. The Structure of the American Economy, 1919-1929. An empirical Application of Equilibrium Analysis / W.W. Leontief. – Cambridge: Harvard University Press, 1941. – 181 p.
2. Leontief W.W. Input-output economies / W.W. Leontief. – Oxford: Oxford University Press, 1986. – 436 p.
3. Леонт'єв В.В. Економічне есе / В.В. Леонт'єв. – М.: Політична література, 1990. – 267 с.
4. Леонт'єв В.В. Дослідження структури американської економіки: Теоретичний і емпіричний аналіз по схемі: затрати-випуск / В.В. Леонт'єв. – М.: Госстатиздат, 1958. – 639 с.
5. Колемаєв В.А. Математична економіка / В.А. Колемаєв. – М.: ЮНІТИ, 1998. – 240 с.
6. Гирко В.Л. Случайные матрицы / В.Л. Гирко. – К.: Вища школа, 1975. – С. 448.
7. Ермольцев Ю.М. Стохастические модели и методы в экономическом планировании / Ю.М. Ермольцев, А.И. Ястремский. – М.: Наука, 1979. – 256 с.
8. Смирнов В.И. Курс высшей математики / В.И. Смирнов. – М.: Наука, 1967. – Т. 3, Ч. 1. – 324 с.
9. Гихман И.И. Теория вероятностей и математическая статистика / И.И. Гихман, А.В. Скороход, М.И. Ядренко // К.: Вища школа, 1979. – 408 с.

Поступила в редакцию 27.09.2013 г.

УДК 531.36, 532.595

**НЕОБХОДИМЫЕ УСЛОВИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ДВИЖЕНИЯ НА СТРУННОМ ПОДВЕСЕ ВОЛЧКА ЛАГРАНЖА С ДВУХСЛОЙНОЙ ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТЬЮ**

*Н.В. Антоньева, Ю.Н. Кононов*

Рассмотрена задача об устойчивости равномерного вращения на струнном подвесе волчка Лагранжа с цилиндрической полостью, полностью заполненной двухслойной идеальной жидкостью разной плотности. В предположении, что внутренняя поверхность раздела двухслойной жидкости при достаточно большой величине угловой скорости вращения близка к цилиндрической, выведено частотное уравнение. Получены и исследованы необходимые условия устойчивости равномерного вращения на струне массивного твердого тела с малым количеством жидкости.

*Ключевые слова:* струна, вращающиеся твердое тело и двухслойная идеальная жидкость, цилиндрическая полость, устойчивость.

**Введение.** Необходимые условия устойчивости равномерного вращения на струне волчка Лагранжа с произвольной осесимметричной полостью, целиком заполненной идеальной жидкостью, были исследованы в [1]. Наличие у жидкости свободной поверхности (случай частичного заполнения полости) существенно усложняет задачу. Способы учета свободной поверхности задаче о вращении волчка с цилиндрической полостью были разработаны в известной работе [2]. В статье [3] с учетом функции состояния Соболева С.Л. получила дальнейшее развитие задача, рассмотренная в [2]. Работа [4] посвящена обобщению [2] на случай струнного подвеса, а [5] – на случай двухслойной жидкости. В статье [5] внутренняя поверхность жидкостей в режиме вращения принимается цилиндрической, как и в [2, 4] свободная поверхность, что можно считать вполне справедливым при достаточно большой величине угловой скорости вращения твердого тела.

Настоящая статья посвящена обобщению результатов работы [5] на случай струнного подвеса. Спектр собственных частот малых колебаний механической системы описывается при дополнительном предположении о малости массы жидкости.

**Постановка задачи.** Рассмотрим тяжелый осесимметричное твердое тело с полостью в виде цилиндра высотой  $2c$  и диаметром основания  $2a$  ось которого совпадает с осью симметрии тела, закрепленного на нерастяжимой струне длины  $l$  в точке  $O$  оси симметрии твердого тела. Другой конец струны закреплен в точке  $O_1$  и равномерно вращается с угловой скоростью  $\Omega$  вокруг вертикали. Цилиндрическая полость, полностью заполненной двумя идеальными несмешивающимися жидкостями плотности  $\rho_1$  и  $\rho_2$  ( $\rho_1 \leq \rho_2$ ). В невозмущенном движении твердое тело и жидкости вращаются как одно целое с угловой скоростью  $\Omega$  и с границей раздела жидкостей (внутренней поверхностью) радиуса  $b$ . Исследуем устойчивость этого равномерного вращения механической системы.

Линеаризованные уравнения возмущенного движения твердого тела около тривиального вращения на струне имеют вид [4]

$$\begin{aligned} ml^2 \ddot{\lambda} + ml l_1 \ddot{\lambda} &= -mgl\lambda + l \left( F_x^0 \sin \varphi + F_y^0 \cos \varphi - F_z^0 \alpha \right) + l F_z^0 \lambda, \\ ml^2 \ddot{\mu} + ml l_1 \ddot{\mu} &= -mgl\mu + l \left( -F_x^0 \cos \varphi + F_y^0 \sin \varphi - F_z^0 \beta \right) + l F_z^0 \mu, \\ \left( A + ml_1^2 \right) \ddot{\alpha} + ml l_1 \ddot{\alpha} + C \dot{\varphi} \dot{\alpha} &= -mgl_1 \alpha + M_X^0 \cos \varphi - M_Y^0 \sin \varphi, \\ \left( A + ml_1^2 \right) \ddot{\beta} + ml l_1 \ddot{\beta} - C \dot{\varphi} \dot{\beta} &= -mgl_1 \beta + M_X^0 \sin \varphi + M_Y^0 \cos \varphi, \quad C \ddot{\varphi} = 0. \end{aligned} \tag{1}$$

Уравнения движения жидкости запишутся так

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} - 2\Omega v_i = -\frac{\partial P_i}{\partial x}, \quad \frac{\partial v_i}{\partial t} + 2\Omega u_i = -\frac{\partial P_i}{\partial y}, \quad \frac{\partial w_i}{\partial t} = -\frac{\partial p_i}{\partial z}, \quad \frac{\partial u_i}{\partial x} + \frac{\partial v_i}{\partial y} + \frac{\partial w_i}{\partial z} = 0, \tag{2}$$

Уравнениям (2) соответствуют граничные условия

$$\begin{aligned} w_i &= -(\dot{l}x + \dot{m}y) \quad \text{при} \quad z = d \pm c, \quad (i=1,2); \\ u_2x + v_2y &= z(\dot{l}x + \dot{m}y) \quad \text{при} \quad x^2 + y^2 = a^2; \end{aligned}$$

$$\rho_1 \left[ \dot{P}_1 + \Omega^2 (u_1 x + v_1 y) - g w_1 \right] - \rho_2 \left[ \dot{P}_2 + \Omega^2 (u_2 x + v_2 y) - g w_2 \right] - (\rho_1 + \rho_2) (\dot{W}_x^0 x + \dot{W}_y^0 y) = 0, \\ \bar{u}_1 \cdot \bar{v} = \bar{u}_2 \cdot \bar{v} \text{ при } x^2 + y^2 = b^2, \quad (3)$$

Здесь  $A, C$  – главные моменты инерции твердого тела относительно главных центральных осей инерции;  $m$  – масса твердого тела;  $m_0$  – масса жидкости в полости тела;  $\alpha, \beta, \varphi$  – углы Эйлера-Крылова;  $d$  – расстояние от точки крепления струны до центра масс твердого тела;  $OX^0 Y^0 Z^0$  – система координат, жестко связанная с твердым телом;  $OZ^0$  – ось симметрии твердого тела и полости;  $F_x^0, F_y^0, F_z^0, M_x^0, M_y^0$  – проекции на оси координат сил и моментов, действующих на твердое тело со стороны жидкости, находящейся в полости;  $l, m, n$  – направляющие косинусы оси симметрии полости и твердого тела по отношению к осям  $Oxyz$ ;  $\bar{v}_i = (u_i, v_i, w_i)$ ;  $l_1$  – расстояние от точки крепления струны до центра масс тела;  $\bar{n}$  – нормаль к внутренней поверхности раздела жидкостей;  $P_i = \rho_i [p_i + (x^2 + y^2) \Omega^2 / 2 - gz - xW_x^0 - yW_y^0 - zW_z^0]$ ;  $p_i$  – давление в  $i$ -той жидкости, ( $i = 1, 2$ );  $x^2 + y^2 = b^2$  – внутренняя поверхность раздела жидкостей.

**Построение решения задачи.** Для изучения устойчивости невозмущенного движения волчка Лагранжа предполагаем, что все функции времени можно представить в виде  $u(x, y, z, t) = u_s(x, y, z, s) e^{st}$ . После перехода к новым функциям  $Q_{is} = P_{is} - s^2 (l_s x + m_s y) z$  и цилиндрическим координатам  $z, r, \theta$  ( $x = r \cos \theta, y = r \sin \theta$ ) получаем краевую задачу для определения  $Q_{is}$

$$\frac{\partial^2 Q_{is}}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 Q_{is}}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial Q_{is}}{\partial r} = \alpha^2 \frac{\partial Q_{is}}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial Q_{1s}}{\partial r} = 0, \quad z = d \pm c \quad (i=1, 2) \quad (4)$$

$$sa \frac{\partial Q_{2s}}{\partial r} + 2\Omega \frac{Q_{2s}}{\partial \theta} = 2azs \left[ \Omega^2 s (l_s \sin \theta - m_s \cos \theta) - (s^2 + 2\Omega^2) (l_s \cos \theta + m_s \sin \theta) \right], \quad r = a, \\ s(\rho_2 Q_{2s} - \rho_1 Q_{1s}) + \Omega^2 b \left[ (\rho_2 u_{2s} - \rho_1 u_{1s}) \cos \theta + (\rho_2 v_{2s} - \rho_1 v_{1s}) \sin \theta \right] + \\ + g(\rho_2 w_{2s} - \rho_1 w_{1s}) = \Delta \rho_2 s^3 z b (l_s \cos \theta + m_s \sin \theta) + \\ + b l s (s^2 + 4\Omega^2) \left[ (s^2 - \Omega^2) (\xi_s \cos \theta + \eta_s \sin \theta) + 2s\Omega (\xi_s \sin \theta - \eta_s \cos \theta) \right], \quad r = b, \\ u_{1s} \cos \theta + v_{1s} \sin \theta = u_{2s} \cos \theta + v_{2s} \sin \theta, \quad r = b. \quad (5)$$

Здесь

$$\alpha^2 = -(s^2 + 4\Omega^2) / s^2, \quad \Delta \rho = \rho_2 - \rho_1.$$

Разложим функции  $Q_{is}$  и  $z$  в ряд Фурье по косинусам на отрезке  $d - c \leq z \leq d + c$

$$Q_{is} = \sum_{j=0}^{\infty} C_j \left[ A_{ij}(r) \cos \theta + B_{ij}(r) \sin \theta \right] \cos k_j (z - c + d), \quad (6)$$

$$z = d - \frac{8c}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^2} \cos k_j (z - c + d) = \sum_{j=0}^{\infty} C_j \cos k_j (z - c + d), \quad (7)$$

где

$$C_0 = d, \quad C_j = -2 / (ck_j^2), \quad k_j = \pi(2j+1) / (2c) \quad (j=0, 1, 2, \dots); \\ A_{ij} + i B_{ij} = (l_s + i m_s) T_{1i}(\alpha k_j z), \quad A_{10} + i B_{10} = (l_s + i m_s) X_{10} r + (\xi_s + i \eta_s) X_{01} r \\ A_{20} + i B_{20} = (l_s + i m_s) (X_{20} r + Z_{20} / r) + (\xi_s + i \eta_s) (X_{02} r + Z_{02} / r), \\ T_{1i}(\alpha k_j z) = X_{ij} J_1(\alpha k_j z) + Z_{ij} Y_1(\alpha k_j z), \quad T_{0i}(\alpha k_j z) = X_{ij} J_0(\alpha k_j z) + Z_{ij} Y_0(\alpha k_j z),$$

$J_1(\alpha k_j z), Y_1(\alpha k_j z)$  – функции Бесселя первого и второго рода первого порядка,  $X_{i0}, Z_{i0}, X_{0i}, Z_{0i}, X_{ij}, Z_{ij}$  – величины, не зависящие от  $r$ , определяемые из граничных условий (5). В виду удобства записи следует отличать нижний индекс суммирования от мнимой единицы.

Подставляя (6) и (7) в граничные условия (5), получим

$$\begin{aligned} \left( sa \frac{d}{dr} - 2i\Omega \right) (A_{2j} + iB_{2j}) &= -2as(s + i\Omega)(s - 2i\Omega)(l_s + im_s), \quad r = a, \\ \left[ \Omega^2 \left( sb \frac{d}{dr} - 2i\Omega \right) - s(s^2 + 4\Omega^2) \right] & \left[ \rho_2(A_{2j} + iB_{2j}) - \rho_1(A_{1j} + iB_{1j}) \right] = \\ &= \Delta\rho \left[ s^2 b(s - 2i\Omega)(s + i\Omega)^2 (l_s + im_s) - b l s (s + i\Omega)^2 (s^2 + 4\Omega^2) (\xi_s + i\eta_s) \right], \quad r = b, \\ \left( sb \frac{d}{dr} - 2i\Omega \right) (A_{1j} + iB_{1j}) &= \left( sb \frac{d}{dr} - 2i\Omega \right) (A_{2j} + iB_{2j}), \quad r = b. \end{aligned} \quad (8)$$

Из граничных условий (8) получим систему линейных алгебраических уравнений для определения неизвестных  $X_{ij}$ ,  $Z_{ij}$  ( $j \neq 0$ ) и неизвестных  $X_{10}$ ,  $X_{20}$ ,  $X_{01}$ ,  $X_{02}$  и  $Z_{20}$ ,  $Z_{02}$ . Так, например, для последних неизвестных будем иметь следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} (s - 2i\Omega)X_{20} - (s + 2i\Omega)Z_{20}/a^2 &= -2s(s + i\Omega)(s - 2i\Omega), \\ (s - 2i\Omega)X_{02} - (s + 2i\Omega)Z_{02}/a^2 &= 0, \\ (s - 2i\Omega)(s + i\Omega)^2 (\rho_1 X_{10} - \rho_2 X_{20}) - \rho_2 (s + 2i\Omega) (s^2 - 2i\Omega s + \Omega^2) Z_{20}/b^2 &= \\ &= \Delta\rho s^2 (s - 2i\Omega)(s + i\Omega)^2, \\ (s - 2i\Omega)(s + i\Omega)^2 (\rho_1 X_{01} - \rho_2 X_{02}) - \rho_2 Z_{02} (s + 2i\Omega) (s^2 - 2i\Omega s + \Omega^2)/b^2 &= \\ &= -\Delta\rho l s (s^2 + 4\Omega^2)(s + i\Omega)^2, \\ (s - 2i\Omega)(X_{10} - X_{20}) + Z_{20}(s + 2i\Omega)/b^2 &= 0, \\ (s - 2i\Omega)(X_{01} - X_{02}) + Z_{02}(s + 2i\Omega)/b^2 &= 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Далее рассмотрим общий случай, когда  $j \neq 0$ . Тогда из выражений (6) следует

$$\begin{aligned} A_{ij} + iB_{ij} &= (l_s + im_s)T_{ij}(\alpha k_j r), \\ T_{1i}(\alpha k_j r) &= X_{ij}J_1(\alpha k_j r) + Z_{ij}Y_1(\alpha k_j r), \\ T_{0i}(\alpha k_j r) &= X_{ij}J_0(\alpha k_j r) + Z_{ij}Y_0(\alpha k_j r). \end{aligned} \quad (10)$$

Из граничных условий (8) с учетом (10) получим систему уравнений относительно неизвестных  $X_{1j}$ ,  $X_{2j}$ ,  $Z_{2j}$

$$J_a X_{2j} + Y_a Z_{2j} = \tilde{b}_1, \quad \tilde{J}_b X_{1j} + J_{1b} X_{2j} + Y_{1b} Z_{2j} = \tilde{b}_2, \quad J_b X_{1j} - J_b X_{2j} - Y_b Z_{2j} = 0. \quad (11)$$

Здесь

$$\begin{aligned} J_a &= \alpha s k_j a J_0(\alpha k_j a) - (s + 2i\Omega)J_1(\alpha k_j a), \quad J_b = \alpha s k_j b J_0(\alpha k_j b) - (s + 2i\Omega)J_1(\alpha k_j b), \\ Y_a &= \alpha s k_j a Y_0(\alpha k_j a) - (s + 2i\Omega)Y_1(\alpha k_j a), \quad Y_b = \alpha s k_j b Y_0(\alpha k_j b) - (s + 2i\Omega)Y_1(\alpha k_j b), \\ J_{1b} &= -\rho_2 s^* J_1(\alpha k_j b), \quad Y_{1b} = -\rho_2 s^* Y_1(\alpha k_j b), \quad \tilde{J}_b = \Delta\rho\Omega^2 J_b + s^* \rho_1 J_1(\alpha k_j b), \\ \tilde{Y}_b &= \Delta\rho\Omega^2 Y_b + s^* \rho_1 Y_1(\alpha k_j b), \quad s^* = s(s^2 + 4\Omega^2), \quad \tilde{b}_1 = -2as(s + i\Omega)(s - 2i\Omega), \\ & \tilde{b}_2 = \Delta\rho s^2 b (s + i\Omega)^2 (s - 2i\Omega). \end{aligned}$$

Следует отметить, что корни определителя системы (11) совпадают с собственными частотами колебаний равномерно вращающейся двухслойной жидкости [6].

По формулам

$$\begin{aligned} F_x &= \sum_{i=1}^2 \int_{\sigma_i} p_i \cos X\nu d\sigma, \quad F_y = \sum_{i=1}^2 \int_{\sigma_i} p_i \cos Y\nu d\sigma, \quad F_z = \sum_{i=1}^2 \int_{\sigma_i} p_i \cos Z\nu d\sigma, \\ M_x &= \sum_{i=1}^2 \int_{\sigma_i} p_i (y \cos Z\nu - z \cos Y\nu) d\sigma, \quad M_y = \sum_{i=1}^2 \int_{\sigma_i} p_i (z \cos X\nu - x \cos Z\nu) d\sigma, \end{aligned} \quad (12)$$

в которых  $\Sigma_i$  – поверхность контакта  $i$ -ой жидкости с твердым телом;  $\cos(x\nu)$ ,  $\cos(y\nu)$ ,  $\cos(z\nu)$  – косинусы внешней нормали  $\nu$  к поверхности  $\sigma_i$ , вычисляются силы и моменты, действующие со стороны двухслойной жидкости на твердое тело.

Как и в работе [2], с точностью до малых первого порядка получим

$$F_x^s = -m'g, \quad M_X^s + iM_Y^s = M_x^s + iM_y^s, \quad F_x^s + iF_y^s = \Lambda_0 \left[ d(l_s + im_s) + l(\xi_s + i\eta_s) \right],$$

$$\frac{M_x^s + iM_y^s}{(l_s + im_s)} = -2\pi icd (s + i\Omega)^2 \left[ d + l \frac{\xi_s + i\eta_s}{l_s + im_s} \right] \Lambda_1 -$$

$$-i \left\{ \pi c \left[ 2d^2 a \rho_2 \left( X_{20} a + \frac{Z_{20}}{a} \right) + (\Omega^2 + s^2) \left[ \frac{2}{3} a^2 (3d^2 + c^2) \rho_2 - \frac{1}{2} (\rho_1 \tilde{b}_{01} + \rho_2 \tilde{b}_{02}) \right] + \right. \right. \quad (13)$$

$$\left. \left. + \sum_{j=0}^{\infty} C_k^2 (\tilde{J}_{1j} X_{1j} + \tilde{Y}_{1j} Z_{1j} + \tilde{J}_{2j} X_{2j} + \tilde{Y}_{2j} Z_{2j}) \right] \right\},$$

где

$$\Lambda_0 = 2\pi c (s + i\Omega)^2 \Lambda_1, \quad \Lambda_1 = \left[ \rho_1 b^2 + \frac{\rho_2 a^2 (a^2 - b^2)}{b^2 (s + i\Omega)^2 / (s^2 + \Omega^2 - 2i\Omega s) + a^2} \right],$$

$$\beta = 4mgdA / (C^2 \Omega^2), \quad s = i(\tau - 1)\Omega, \quad \tilde{J}_{1j} = \rho_1 \tilde{s} J_{1j}, \quad \tilde{s} = s^2 / (s^2 + 4\Omega^2),$$

$$\tilde{J}_{2j} = \rho_2 [\alpha J_1(\alpha k_j a) + \tilde{s} J_{2j}], \quad J_{1j} = 2b_1 J_1(\alpha k_j b) - \alpha k_j b_1^2 J_0(\alpha k_j b),$$

$$Y_{1j} = 2b_1 Y_1(\alpha k_j b) - \alpha k_j b_1^2 Y_0(\alpha k_j b), \quad \tilde{Y}_{2j} = \rho_2 [\alpha Y_1(\alpha k_j a) + \tilde{s} Y_{2j}], \quad \tilde{Y}_{1j} = \rho_1 \tilde{s} Y_{1j},$$

$$J_{2j} = 2[a_1 J_1(\alpha k_j a) - b_1 J_1(\alpha k_j b)] - \alpha k_j [a_1^2 J_0(\alpha k_j a) - b_1^2 J_0(\alpha k_j b)],$$

$$Y_{2j} = 2[a_1 Y_1(\alpha k_j a) - b_1 Y_1(\alpha k_j b)] - \alpha k [a_1^2 Y_0(\alpha k_j a) - b_1^2 Y_0(\alpha k_j b)], \quad a_1 = \frac{a}{l_1}, \quad b_1 = \frac{b}{l_1}.$$

Тогда частотное уравнение с учетом (13) при  $s = i(\tau - 1)\Omega$  запишется следующим образом:

$$A'\tau^2 - C\tau + \frac{C^2}{4A'} \beta = -(s + i\Omega)^2 m l l_1 \frac{2\pi c (s + i\Omega)^2 \Lambda_1}{m l (s + i\Omega)^2 + (m + m_0) g} -$$

$$- 2\pi icd (s + i\Omega)^2 \Lambda_1 \left( d - l \frac{(s + i\Omega)^2 m d + 2d\pi c (s + i\Omega)^2 \Lambda_1}{m l (s + i\Omega)^2 + (m + m_0) g - 2d\pi c (s + i\Omega)^2 \Lambda_1} \right) + \quad (14)$$

$$+ \pi c \left\{ \tau(\tau - 2) \left[ \frac{2}{3} (3d^2 + c^2) a^2 \rho_2 - \frac{1}{2} (\rho_1 \tilde{b}_{01} + \rho_2 \tilde{b}_{02}) \right] - \frac{2d^2 a \rho_2}{\Omega^2} (X_{20} a + Z_{20}/a) - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{\Omega^2} \sum_{j=0}^{\infty} C_k^2 (\tilde{J}_{1j} X_{1j} + \tilde{Y}_{1j} Z_{1j} + \tilde{J}_{2j} X_{2j} + \tilde{Y}_{2j} Z_{2j}) \right\}, \quad A' = A + m l_1^2.$$

Таким образом, получено частотное уравнение (14) малых колебаний равномерно вращающегося твердого тела на струне, содержащего двухслойную идеальную жидкость. Спектр частот малых колебаний описывается множеством действительных корней этого уравнения. Необходимое условие устойчивости равномерного вращения волчка состоит в требовании, чтобы все корни уравнение (14) были действительными. Следует отметить, это уравнение является довольно сложным для аналитического исследования. При  $\rho_1 = 0$  уравнение (14) совпадают с [4].

Правую часть уравнения (14) обозначим через  $R(\tau)$ , а левую – через  $\Phi(\tau)$ . Функция  $R(\tau)$  содержит систему полюсов  $\{\tau_0 \in R\}$  [4]. Если

$$\Phi(\tau_0) \geq m'd(\tau_0) = D(\tau_0), \quad (15)$$

то корень уравнения (14)  $\tau = \tau_0 + D/\Phi(\tau_0)$  действителен, так как действительно  $\tau_0$ . Если (15) не выполняется, то, представляя  $\Phi(\tau)$  в виде

$$\begin{aligned} \Phi'(\tau_1)(\tau - \tau_1) + o(1) &= \Phi'(\tau_1)(\tau - \tau_1 + o(1)) = D(\tau_0)/(\tau - \tau_0), \\ \Phi(\tau_1) &= 0, \quad \Phi'(\tau_1) = d\Phi(\tau)/d\tau, \end{aligned}$$

найдем корни (14)

$$\tau = (\tau_1 + \tau_0)/2 \pm \sqrt{(\tau_1 - \tau_0)^2/4 + D(\tau_0)/\Phi'(\tau_1)}.$$

Корни будут действительными, если  $(\tau_1 - \tau_0)^2 \geq -4D(\tau_0)/\Phi'(\tau_1)$ . При выполнении условия

$$(\tau_1 - \tau_0)^2 < -4D(\tau_0)/\Phi'(\tau_1), \tag{16}$$

корни имеют ненулевую мнимую часть, а так как эти корни комплексно-сопряженные, то среди собственных значений задачи будет значение с положительной действительной частью и, следовательно, возмущенное движение системы не будет оставаться малым. В спектр собственных значений войдут также корни уравнения  $\Phi(\tau) = 0$ , не близкие к  $\{\tau_0\}$ .

Неравенство (16) дает возможность строить алгоритм определения областей неустойчивости тривиального вращения системы. Некоторые зависимости областей неустойчивости от параметров задачи можно указать рассматривая предельный переход  $\Omega \rightarrow \infty$ . Уравнение  $\Phi(\tau) = 0$  имеет три корня

$$\tau_1^0 \approx C/A, \quad \tau_2^0 \approx 0, \quad \tau_3^0 \approx -\theta_1/C', \quad (\theta_1 = Kg / (l_1\Omega^2)).$$

Для  $\tau_1^0 \approx C/A$  имеем  $\Phi'(\tau_1^0) > 0$ ,  $D(\tau_0)$  может быть меньше нуля.

В качестве примера в табл. 1 для  $\rho_{12} = 0,01; 0,1; 0,5$  и  $\tilde{b}^2 = 0,2$  ( $\tilde{b} = b/a$ ,  $\rho_{12} = \rho_1/\rho_2$ ,  $0 \leq \tilde{b} \leq 1$ ,  $0 \leq \rho_{12} \leq 1$ ) приведены значения полюсов  $\tau_0$  и вычисленные три корня  $x_1, x_2, x_3$  (через  $x$  обозначена величина  $x = c/(a(2j + 1))$ ), уравнения (14), для которых  $D(\tau_0) < 0$ .

Таблица 1

$\tau_0$	$\rho_{12} = 0,01$			$\rho_{12} = 0,1$			$\rho_{12} = 0,5$		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
0	0,912	0,505	0,437	0,924	0,501	0,423	0,966	0,494	0,368
0,02	0,933	0,517	0,449	0,946	0,513	0,434	0,988	0,506	0,377
0,04	0,955	0,528	0,460	0,968	0,525	0,445	1,011	0,519	0,387
0,06	0,978	0,540	0,472	0,991	0,537	0,456	1,035	0,532	0,397
0,08	1,001	0,553	0,485	1,014	0,550	0,468	1,060	0,546	0,407
0,1	1,025	0,566	0,498	1,039	0,564	0,480	1,085	0,560	0,417

Из данных табл. 1 следуют следующие интервалы неустойчивости:

$$\begin{aligned} &(0,912; 1,25) \cup (0,505; 0,566) \cup (0,437; 0,498) \quad (\rho_{12} = 0,01), \\ &(0,924; 1,039) \cup (0,501; 0,564) \cup (0,423; 0,480) \quad (\rho_{12} = 0,1), \\ &(0,966; 1,085) \cup (0,494; 0,560) \cup (0,368; 0,417) \quad (\rho_{12} = 0,5). \end{aligned}$$

Следовательно, если  $\tau_1 \rightarrow \tau_0$ , то начиная с некоторого  $\Omega^0$  для любого  $\Omega > \Omega^0$  условие неустойчивости (16) выполнено и уравнение (18) будет иметь пару комплексно-сопряженных корней.

**Выводы.** Получено частотное уравнение возмущенного движения волчка Лагранжа на струне с цилиндрической полостью, полностью заполненной двухслойной идеальной жидкостью. Проведено исследование собственных частот колебаний вращающейся двухслойной идеальной жидкости. Показано, что стратификация приводит к уменьшению собственных частот колебаний жидкости и появлению предельных частот. В предположении малости массы жидкости по сравнению с твердым телом разработан алгоритм исследования влияния стратификации жидкости на необходимое условие устойчивости равномерного вращения твердого тела. Показано, что влиянием стратификации на устойчивость вращения твердого тела можно пренебрегать при  $\rho_{12} < 0,1$  и  $\tilde{b} < 0,05$ .

## РЕЗЮМЕ

Розглянуто задачу про стійкість рівномірного обертання на струні дзиги Лагранжа з циліндричною порожниною, повністю заповненою двошаровою ідеальною рідиною різної щільності. У припущенні, що внутрішня поверхня розділу двошаровою рідини при досить великій величині кутової швидкості обертання близька до циліндричної, виведено частотне рівняння. Отримано і досліджено необхідні умови стійкості рівномірного обертання на струнному підвісі для масивного твердого тіла і малої кількості рідини.

*Ключові слова:* струна, обертове тверде тіло та двошарова ідеальна рідина, циліндрична порожнина, стійкість.

## SUMMARY

The problem of the stability of the uniform rotation of the Lagrange top on a string with a cylindrical cavity is completely filled with two layers of different density perfect fluid. Assuming that the inner surface of the two-layer liquid at a sufficiently high angular velocity value is close to the cylinder, the frequency equation is derived. Obtained and investigated the necessary conditions for the stability of the uniform rotation on a string suspension for a massive solid and a small amount of liquid.

*Keywords:* string, rotating rigid body and two-layer ideal fluid, cylindrical cavity, stability.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горбачук М.Л. Об устойчивости движения подвешенного на струне твердого тела с жидким наполнением / М.Л. Горбачук, Г.П. Слепцова, М.Е. Темченко // Украинский математический журнал. – 1968. – Т. 20, № 5. – С. 586-602.
2. Stewartson R. On the stability of a spinning top containing liquid / R. Stewartson // J. Fluid Mechanics. – 1959. – Vol. 5, pt. 4. – P. 577-592.
3. Дяченко М.П. Про коливання гіроскопу з порожниною, частково заповненою нев'язкою нестисливою рідиною / М.П. Дяченко // Доп. АН УРСР. Сер. А. – 1971. – Вип. 10. – С. 915-919.
4. Куликов В.П. О малых колебаниях около тривиального вращения на струне твердого тела с полостью, частично заполненной жидкостью / В.П. Куликов, В.А. Самсонов // Механика твердого тела. – 1985. – № 4. – С. 33-37.
5. Кононов Ю.Н. Об устойчивости равномерного вращения волчка Лагранжа с коаксиальной цилиндрической полостью, заполненной двухслойной идеальной жидкостью / Ю.Н. Кононов, Н.В. Антоньева // Вестн. Донецкого нац. ун-та. Сер. А. Естественные науки. – 2012. – № 2. – С. 46-50.
6. Kononov Y.N. Free oscillations of a rotating ideal stratified liquids / Y.N. Kononov, Chen Men-shi // Journal of Sichuan University. Engineering Science Edition. – 2001. – Vol. 33, No 5. – P. 112-115.

*Поступила в редакцію 18.10.2013 г.*

УДК 539.3

**КОЭФФИЦИЕНТЫ ИНТЕНСИВНОСТИ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ТЕРМОУПРУГОМ ИЗГИБЕ ИЗОТРОПНЫХ ПЛАСТИН С ТЕПЛОИЗОЛИРОВАННЫМ РАЗРЕЗОМ В СЛУЧАЕ СИММЕТРИЧНОГО ТЕПЛООБМЕНА**

*Н.С. Бондаренко, А.С. Гольцев*

Для описания термоупругого изгиба изотропных пластин, содержащих теплоизолированный разрез, использованы уравнения обобщенной теории тонкостенных элементов конструкций в варианте {1,0}-аппроксимации. Рассмотрен случай симметричного теплообмена с внешней средой. Используемая уточненная теория позволила напрямую находить коэффициенты интенсивности напряжений для поперечного и продольного сдвига и уйти от понятия коэффициента интенсивности моментов при антисимметричном распределении напряжений. Исследовано влияние параметра теплообмена на коэффициенты интенсивности напряжений.

*Ключевые слова:* изотропная пластина, теплоизолированный разрез, {1,0}-аппроксимация, термоупругость, изгиб, коэффициенты интенсивности напряжений.

**Введение.** Пластинчатые элементы конструкций широко используются в современной технике: в авиационной и космической технике, машиностроении, судостроении, жилищном и промышленном строительстве и т.д. Тепловые воздействия относятся к основному виду нагрузки, которой подвергаются объекты и изделия современной промышленности. Наличие концентраторов напряжений (например, дефектов типа трещин) приводит к значительному снижению несущей способности элементов конструкций и может привести к их разрушению. Дополнительные трудности в проведение прочностных расчётов вносит учёт условий теплообмена с окружающей средой.

Свидетельством актуальности задач термомеханики разрушения являются регулярные публикации и, в частности, монографии [1, 2]. Интерес к этой тематике не пропадает как у нас в стране [3–5], так и за рубежом [6]. При этом задачи термомеханики разрушения, связанные с термоупругим изгибом, рассмотрены лишь для случая постоянного температурного момента в тонкостенном элементе с трещиной [7, 8]. При наличии градиентов температурного момента предложена методика, основанная на использовании классической теории пластин и оболочек [2, 9]. Недостатком этой методики является невозможность находить коэффициенты интенсивности напряжений (КИН) для поперечного и продольного сдвига, связанные с градиентами температурного момента. Определяется лишь интегральная величина – коэффициент интенсивности моментов при антисимметричном распределении напряжений [2]. Это является следствием недостатков классической теории тонкостенных элементов конструкций.

В данной работе использована обобщенная теория [10] в варианте {1,0}-аппроксимации [11], основанная на разложении искомым функций в ряды по полиномам Лежандра  $P_k$  от поперечной координаты. Данный вариант аппроксимации позволяет учитывать поперечные сдвиги и является аналогом теории С.П. Тимошенко [11]. Такой подход позволяет находить КИН для поперечного и продольного сдвига и уйти от понятия коэффициента интенсивности моментов при антисимметричном распределении напряжений.

**Постановка задачи.** Рассмотрим изотропную пластину толщины  $2h$  в прямоугольной декартовой системе координат  $x, y, z$ , содержащую теплоизолированный разрез  $L$ . На лицевых поверхностях пластины происходит конвективный теплообмен по закону Ньютона с внешней средой нулевой температуры.

Предполагаем, что теплообмен с внешней средой является симметричным, т.е. параметры теплообмена на лицевых поверхностях пластины одинаковы ( $Bi^+ = Bi^- = Bi$ , где  $Bi^\pm$  – критерий Био при  $z = \pm h$ ). В этом случае задача распадается на две независимые задачи: о безмоментном термоупругом состоянии и о состоянии термоупругого изгиба.

В качестве исходной используем обобщенную теорию пластин и оболочек в варианте {1,0}-аппроксимации [11]. Если в пластине возникает только состояние термоупругого изгиба, то компоненты вектора перемещений имеют вид

$$u_x = \gamma_x h P_1, \quad u_y = \gamma_y h P_1, \quad u_z = w_0 P_0,$$

где  $w_0$  – прогиб пластины,  $\gamma_x, \gamma_y$  – углы поворота нормали.

Ненулевые компоненты тензора напряжений определяются следующим образом:

$$\sigma_x = \frac{3M_x}{2h^2} P_1 \quad (x \rightarrow y), \quad \tau_{xz} = \frac{Q_{x0}}{2h} (P_0 - P_2) \quad (x \rightarrow y), \quad \tau_{xy} = \frac{3H}{2h^2} P_1, \quad (1)$$

где  $M_x, M_y$  – изгибающие моменты,  $H$  – крутящий момент;  $Q_{x0}, Q_{y0}$  – перерезывающие силы.

Температура имеет представление:  $T = T_1 P_1$  [12], где  $T_1$  – температурный момент.

Система уравнений термоупругости на базе принятой модели тонкостенных элементов конструкций, записанная для состояния термоупругого изгиба в безразмерной системе координат  $x_1 = x/h$ ,  $x_2 = y/h$ ,  $x_3 = z/h$ , имеет вид [11, 12]:

$$\Delta T_1 - \rho_1^2 T_1 = 0; \quad (2)$$

$$M_1 = D_0 \{ \partial_1 \gamma_1 + \nu \partial_2 \gamma_2 - \alpha(1 + \nu) T_1 \}, \quad M_2 = D_0 \{ \partial_2 \gamma_2 + \nu \partial_1 \gamma_1 - \alpha(1 + \nu) T_1 \},$$

$$H = (1 - \nu) D_0 (\partial_2 \gamma_1 + \partial_1 \gamma_2) / 2, \quad Q_{j0} = \Lambda_0 (\gamma_j + \partial_j w_0) \quad (j=1,2), \quad (3)$$

$$\partial_1 M_1 + \partial_2 H - Q_{10} = 0, \quad \partial_1 H + \partial_2 M_2 - Q_{20} = 0, \quad \partial_1 Q_{10} + \partial_2 Q_{20} = 0. \quad (4)$$

В формулах (2)–(4) введены обозначения

$$\Delta = \partial_1^2 + \partial_2^2, \quad \rho_1^2 = 15(Bi + 1) / (Bi + 6);$$

$$\partial_j = \partial / \partial x_j \quad (j=1,2), \quad D_0 = 2 / (3(1 - \nu^2)), \quad \Lambda_0 = 5 / (6(1 + \nu));$$

$\alpha$ ,  $\nu$  – температурный коэффициент линейного расширения и коэффициент Пуассона соответственно; Перерезывающие силы в (3) определены в отношении к величине  $Eh$ , а моменты – в отношении к величине  $Eh^2$ , где  $E$  – модуль Юнга.

Граничные условия (ГУ) на линии теплоизолированного разреза  $L$  с нормалью  $\vec{n} = (n_1, n_2)$  формулируются в предположении свободных берегов разреза и отсутствия контакта между ними. Они записываются следующим образом:

$$\left. \frac{\partial T_1}{\partial n} \right|_L = 0; \quad M_n|_L = 0, \quad H_{nt}|_L = 0, \quad Q_n|_L = 0,$$

где

$$M_n = n_1^2 M_1 + 2n_1 n_2 H + n_2^2 M_2, \quad H_{nt} = n_1 n_2 (M_1 - M_2) + (n_2^2 - n_1^2) H, \quad Q_n = n_1 Q_{10} + n_2 Q_{20}.$$

Явный вид ГУ на внешнем граничном контуре пластины не актуален. Считаем их заданными в терминах корректной постановки соответствующих краевых задач.

Компоненты исходного состояния термоупругого изгиба пластины с разрезом  $G^*$  представим в виде суммы  $G^* = G^o + G$ , где  $G^o$  – компоненты основного термоупругого состояния, т.е. термоупругого состояния в сплошной пластине;  $G$  – компоненты возмущённого термоупругого состояния, вызванного наличием разреза. Основное термоупругое состояние  $G^o$  будем считать известным. Тогда задача состоит в определении возмущённого термоупругого состояния, компоненты которого удовлетворяют системе дифференциальных уравнений (2)–(4).

ГУ для компонент возмущённого термоупругого состояния  $G$  на линии разреза в силу линейности постановки задачи записываются так:

$$\left. \frac{\partial T_1}{\partial n} \right|_L = - \left. \frac{\partial T_1^o}{\partial n} \right|_L; \quad (5)$$

$$M_n|_L = -M_n^o|_L, \quad H_{nt}|_L = -H_{nt}^o|_L, \quad Q_n|_L = -Q_n^o|_L. \quad (6)$$

Будем рассматривать только такие пластины, в которых разрез  $L$  удалён от внешнего граничного контура на расстояние, значительно превышающее длину разреза. В этом случае компоненты возмущённого термоупругого состояния  $G$  не распространяются до линии внешней границы и определяются лишь ГУ, заданными на линии разреза.

**Методика решения задачи.** Решение задачи основано на применении двумерного интегрального преобразования Фурье к разрешающим уравнениям (2)–(4) с учётом разрывного характера искомых функций [13]. Решение задачи теплопроводности (2), (5) построено в статье [14].

Применяя двумерное интегральное преобразование Фурье к системе (3), (4), запишем трансформанты моментов и перерезывающих сил

$$\tilde{M}_j = \frac{1}{2\pi} \int \sum_{L, k=1}^6 \tilde{L}_{jk} \psi_k e^{i(\vec{\xi}, \vec{x}')} dL, \quad \tilde{H} = \frac{1}{2\pi} \int \sum_{L, k=1}^6 \tilde{L}_{3k} \psi_k e^{i(\vec{\xi}, \vec{x}')} dL,$$

$$\tilde{Q}_{j0} = \frac{1}{2\pi} \int \sum_{L,k=1}^5 \tilde{l}_{jk} \Psi_k e^{i(\tilde{\xi}, \tilde{x}')} dL \quad (j=1,2). \quad (7)$$

Здесь  $\tilde{x}' = (x'_1, x'_2)$  – координаты точки на линии  $L$ ;  $\tilde{\xi} = (\xi_1, \xi_2)$  – координаты текущей точки в пространстве трансформант;  $\tilde{l}_{jk}, \tilde{l}'_{jk}$  – трансформанты ядер интегральных представлений, например

$$\tilde{l}_{31} = \frac{2i\xi_1\xi_2^2}{3p^4} \left( 1 - \frac{3\Lambda_0}{p^2 + 2,5} \right), \quad p^2 = \xi_1^2 + \xi_2^2; \quad (8)$$

$\Psi_j = \Psi_j(s)$  ( $j = \overline{1,6}$ ) – неизвестные функции ( $s$  – длина дуги кривой  $L$ )

$$\Psi_j = \frac{d[\gamma_j]}{ds} \quad (j=1,2), \quad \Psi_3 = \frac{d[w_0]}{ds}, \quad \Psi_{j+3} = [\gamma_j] \quad (j=1,2), \quad \Psi_6 = [T_1],$$

где  $[G]$  – скачок функции  $G$  при переходе через линию  $L$ .

Для получения интегральных представлений внутренних силовых факторов в исходном пространстве используем обратное преобразование Фурье. Методику обращения покажем на примере ядра  $L_{31}$ . Применяя формулу обращения к выражению (8), получим

$$L_{31}(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \Psi_1(\bar{x}_1, \bar{x}_2)/3 - \Lambda_0 \Psi_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2), \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{x}_1 &= x_1 - x'_1, \quad \bar{x}_2 = x_2 - x'_2, \\ \Psi_1(\bar{x}_1, \bar{x}_2) &= \frac{4}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\xi_1 \xi_2^2}{p^4} \sin \xi_1 \bar{x}_1 \cos \xi_2 \bar{x}_2 d\xi_1 d\xi_2, \\ \Psi_2(\bar{x}_1, \bar{x}_2) &= \frac{4}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\xi_1 \xi_2^2}{p^4 (p^2 + 2,5)} \sin \xi_1 \bar{x}_1 \cos \xi_2 \bar{x}_2 d\xi_1 d\xi_2. \end{aligned}$$

Перейдём в интегралах  $\Psi_1, \Psi_2$  к полярным координатам по формулам

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

Тогда

$$\Psi_1 = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta \cos \theta d\theta \int_0^\infty Y d\rho, \quad \Psi_2 = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sin^2 \theta \cos \theta d\theta \int_0^\infty \frac{Y d\rho}{\rho^2 + 2,5}. \quad (10)$$

Здесь, согласно разложению Якоби-Ангера [15], имеем

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

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

В результате преобразования интегралов (10) получим

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{2} \cos \varphi \int_0^\infty J_1(r\rho) d\rho + \frac{1}{2} \cos 3\varphi \int_0^\infty J_3(r\rho) d\rho, \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2} \cos \varphi \int_0^\infty \frac{J_1(r\rho)}{\rho^2 + 2,5} d\rho + \frac{1}{2} \cos 3\varphi \int_0^\infty \frac{J_3(r\rho)}{\rho^2 + 2,5} d\rho. \end{aligned}$$

Используя значение несобственного интеграла

$$\int_0^\infty J_\nu(bx) dx = \frac{1}{b} \quad (\text{Re } \nu > -1, b > 0)$$

и интегральное представление специальной  $G$ -функции [15]

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

получим

$$\Psi_1 = \frac{1}{2r}(\cos \varphi + \cos 3\varphi), \quad \Psi_2 = \frac{r}{4} \left\{ -\cos \varphi G_{1,0}(\sqrt{2}, 5r) + \cos 3\varphi G_{2,1}(\sqrt{2}, 5r) \right\}.$$

Окончательное выражение для ядра (9) имеет вид

$$L_{31} = \frac{\cos \varphi \cos 2\varphi}{3r} + \frac{\Lambda_0}{4} r \left\{ \cos \varphi G_{1,0}(\sqrt{2}, 5r) - \cos 3\varphi G_{2,1}(\sqrt{2}, 5r) \right\}.$$

Оригиналы остальных ядер интегральных представлений (7) находятся аналогично.

Рассмотрим прямолинейный теплоизолированный разрез длины  $2l$  в безразмерной системе координат  $x_1, x_2, x_3$ , расположенный вдоль оси  $Ox_1$  симметрично относительно начала координат

$$L = \left\{ (x_1, x_2) \in R^2 : |x_1| \leq l, x_2 = 0 \right\}. \quad (11)$$

Для разреза (11) интегральные представления искомых функций (7) записываются следующим образом:

$$M_j(x_1, x_2) = -\frac{l}{2\pi} \int_{-1}^1 \sum_{k=1}^6 L_{jk}(x_1 - ls, x_2) \Psi_k ds, \quad (j=1,2), \quad (ls, 0) \in L,$$

$$H(x_1, x_2) = -\frac{l}{2\pi} \int_{-1}^1 \sum_{k=1}^6 L_{3k}(x_1 - ls, x_2) \Psi_k ds, \quad Q_{j0}(x_1, x_2) = -\frac{l}{2\pi} \int_{-1}^1 \sum_{k=1}^5 l_{jk}(x_1 - ls, x_2) \Psi_k ds. \quad (12)$$

Подставляя интегральные представления (12) в ГУ (6), получим систему сингулярных интегральных уравнений (СИУ) для определения неизвестных функций  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3$ :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 \frac{\Psi_2(s)}{s-\zeta} ds + \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 E_1(\zeta-s) \Psi_2(s) ds = F_1(\zeta),$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 \frac{\Psi_1(s)}{s-\zeta} ds + \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 E_2(\zeta-s) \Psi_1(s) ds + \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 E_3(\zeta-s) \Psi_3(s) ds = F_2(\zeta),$$

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 \frac{\Psi_3(s)}{s-\zeta} ds + \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 E_4(\zeta-s) \Psi_1(s) ds + \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 E_5(\zeta-s) \Psi_3(s) ds = F_3(\zeta). \quad (13)$$

Здесь

$$E_1(\zeta-s) = 0, 3\sqrt{2}, 5\Lambda_0 \operatorname{sign}(\zeta-s) \left\{ IG_{2,2}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|) - IG_{0,0}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|) \right\} -$$

$$-1, 5\Lambda_0 l^2 (\zeta-s) G_{2,0}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|), \quad F_1(\zeta) = -3M_2^0 \Big|_{x_2=0}, \quad IG_{n,v}(s) = \int_0^s G_{n,v}(t) dt,$$

$$E_2(\zeta-s) = 1, 5\Lambda_0 l^2 (\zeta-s) G_{2,0}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|) +$$

$$+ 0, 3\sqrt{2}, 5\Lambda_0 \operatorname{sign}(\zeta-s) \left\{ 5IG_{0,0}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|) - IG_{2,2}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|) \right\},$$

$$E_3(\zeta-s) = 3\Lambda_0 l G_{1,1}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|), \quad F_2(\zeta) = -3H^0 \Big|_{x_2=0} + \frac{1}{2\pi} \int_{-1}^1 E_0(\zeta-s) \Psi_6(s) ds,$$

$$E_0(\zeta-s) = -\frac{\alpha}{\zeta-s} + \frac{\alpha l^2 \rho_1^2}{2} (\zeta-s) G_{2,0}(l\rho_1|\zeta-s|),$$

$$E_4(\zeta-s) = -\frac{l}{2} \left\{ G_{0,0}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|) + G_{1,1}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|) \right\} - \frac{1}{2} G_{1,0}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|) + \frac{1}{2} \ln \frac{\sqrt{2}, 5\gamma l}{2} - \frac{1}{4},$$

$$E_5(\zeta-s) = -\frac{5l^2}{4} (\zeta-s) G_{1,0}(\sqrt{2}, 5l|\zeta-s|), \quad F_3(\zeta) = -\frac{1}{\Lambda_0} Q_{20}^0 \Big|_{x_2=0},$$

$\ln \gamma = 0, 5772\dots$  – постоянная Эйлера.

Из требования непрерывности скачков  $\gamma_1, \gamma_2, w_0$  в вершинах разреза следуют дополнительные условия на искомые функции

$$\int_{-1}^1 \psi_k(s) ds = 0 \quad (k = \overline{1,3}). \quad (14)$$

Система (13) представляет собой систему СИУ типа Коши первого рода, которая может быть решена численно. После решения системы (13) функции  $\psi_4, \psi_5$  находятся по формулам

$$\psi_{k+3}(s) = \int_{-1}^s \psi_k(t) dt \quad (k = 1, 2),$$

а моменты и перерезывающие силы – по формулам (12).

Термоупругое состояние в окрестностях концов разреза имеет сингулярный характер с особенностью вида  $r^{-1/2}$ . Такое поведение внутренних силовых факторов обусловлено наличием ядер Коши в интегральных представлениях (12). При решении задач механики разрушения необходимо найти коэффициенты при особенностях – КИН. Из структуры правых частей системы СИУ (13) следует, что КИН в условиях термоупругого нагружения представимы в виде двух слагаемых, первое из которых определяется силовыми компонентами основного термоупругого состояния, а второе – возмущённым температурным полем. При решении задач термомеханики разрушения вторые компоненты и являются предметом исследования. Для этого необходимо принять силовые компоненты основного термоупругого состояния на линии разреза равными нулю, т.е.

$$M_y^o \Big|_{y=0} = H^o \Big|_{y=0} = Q_{y0}^o \Big|_{y=0} = 0. \quad (15)$$

В принятых условиях состояния термоупругого изгиба отличными от нуля являются КИН для поперечного ( $K_{II}$ ) и продольного ( $K_{III}$ ) сдвига. Формулы для определения этих КИН выводятся, исходя из интегральных представлений внутренних силовых факторов (12) и разложений для напряжений (1). Они имеют следующий вид:

$$K_{II}^{\pm} = \mp \frac{\sqrt{\pi l}}{4} E \sqrt{h} P_1 \lim_{s \rightarrow \pm 1} \left\{ \psi_1(s) \sqrt{1-s^2} \right\},$$

$$K_{III}^{\pm} = \mp \frac{\Lambda_0 \sqrt{\pi l}}{4} E \sqrt{h} (P_0 - P_2) \lim_{s \rightarrow \pm 1} \left\{ \psi_3(s) \sqrt{1-s^2} \right\},$$

где знаки «+» и «-» относятся к правому и левому концам разреза соответственно. Из этих формул следует, что КИН  $K_{II}$  достигает максимального по модулю значения  $K_{II}^{\max}$  на лицевых поверхностях пластины ( $z = \pm h$ ), а КИН  $K_{III}$  достигает максимального по модулю значения  $K_{III}^{\max}$  в срединной плоскости пластины ( $z = 0$ ), т.е.

$$K_{II}^{\max} = \frac{\sqrt{\pi l}}{4} E \sqrt{h} \left| \lim_{s \rightarrow 1} \left\{ \psi_1(s) \sqrt{1-s^2} \right\} \right|, \quad (16)$$

$$K_{III}^{\max} = \frac{3\Lambda_0 \sqrt{\pi l}}{8} E \sqrt{h} \left| \lim_{s \rightarrow 1} \left\{ \psi_3(s) \sqrt{1-s^2} \right\} \right|. \quad (17)$$

**Анализ результатов.** Численные расчёты посвящены исследованию влияния параметра теплообмена  $Bi$  на максимальные значения КИН для поперечного (16) и продольного (17) сдвига, обусловленные возмущённым температурным полем.

Рассмотрена изотропная пластина с теплоизолированным разрезом длины  $2h$  ( $l=1$ ) в условиях симметричного теплообмена. Основное температурное поле предполагалось таким, что на линии разреза отсутствует поток средней температуры ( $T_0$ ), а действует лишь поток температурного момента

$$\partial_2 T_0^o \Big|_{x_2=0} = 0, \quad \partial_2 T_1^o \Big|_{x_2=0} = q = \text{const} \neq 0.$$

Для анализа поведения КИН, обусловленных возмущённым температурным полем, предполагалось отсутствие внутренних силовых факторов основного термоупругого состояния, т.е. выполнение условий (15).

Разрешающая система СИУ (13) совместно с дополнительными условиями (14) решалась численно методом механических квадратур [2], после чего определялись максимальные по модулю значения КИН. Расчёты проведены в широком диапазоне изменения параметра  $Bi$ . Результаты расчётов

для  $K_{II}^{\max}$  и  $K_{III}^{\max}$  представлены на рис. 1 и 2 при  $\nu = 0,3$ . Значения КИН даны в отношении к величине  $K^* = \alpha q l \sqrt{l E \sqrt{h}}$ .

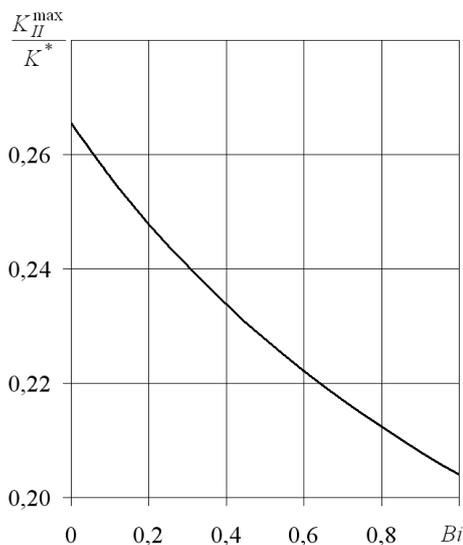


Рис. 1. Максимальное значение КИН для поперечного сдвига

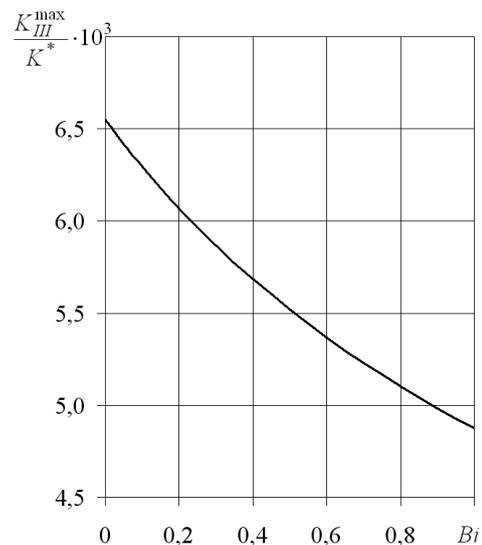


Рис. 2. Максимальное значение КИН для продольного сдвига

Из рис. 1 и 2 следует, что с увеличением интенсивности теплообмена с внешней средой величина КИН для поперечного и продольного сдвига уменьшается по модулю.

Для оценки достоверности полученных закономерностей аналогичная задача была решена также на базе классической теории тонкостенных элементов конструкций. Классическая теория позволяет определить лишь коэффициент интенсивности моментов при антисимметричном распределении напряжений  $K_4$ , который является коэффициентом при корневой асимптотике для интеграла от обобщённой перерезывающей силы. Поэтому перейти к КИН для поперечного и продольного сдвига в этом случае не удаётся. Однако оценить влияние интенсивности теплообмена на коэффициенты при асимптотике внутренних силовых факторов в терминах классической теории возможно.

На рис. 3 представлен график зависимости коэффициента интенсивности моментов при антисимметричном распределении напряжений  $K_4$  от параметра теплообмена  $Bi$  при  $\alpha = 12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  и  $\nu = 0,33$ . Значения  $K_4$  даны в отношении к величине  $K^{**} = E h^2 \sqrt{h}$ . Расчёты проведены для единичного потока температурного момента на линии разреза ( $q = 1^\circ\text{C}/h$ ) при нулевых усилиях и моментах основного термоупругого состояния. Из сравнения графиков на рис. 1, 2 и 3 следует, что характер зависимости КИН и коэффициента интенсивности  $K_4$  от  $Bi$  одинаков. Это является подтверждением достоверности полученных результатов.

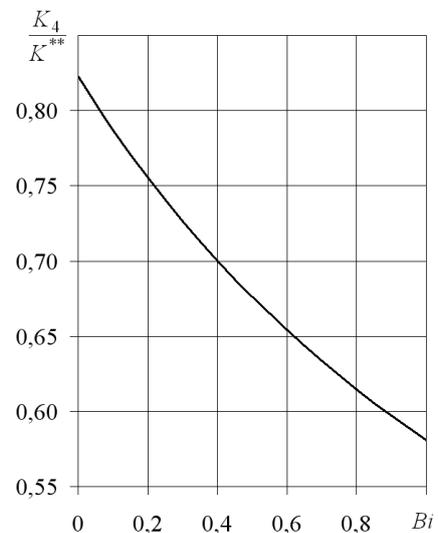


Рис. 3. Коэффициент интенсивности моментов при антисимметричном распределении напряжений

**Выводы.** При решении задач термомеханики разрушения тонкостенных элементов конструкций в случае термоупругого изгиба необходимо использовать обобщённую теорию пластин и оболочек. Она позволяет находить КИН для поперечного и продольного сдвига, что является необходимым условием для оценки трещиностойкости конструкций. На базе классической теории такую оценку для условий термоупругого изгиба провести невозможно.

Проведённые численные исследования позволяют заключить, что увеличение интенсивности теплообмена с внешней средой при его симметричном характере приводит к уменьшению абсолютных значений КИН для поперечного и продольного сдвига.

## РЕЗЮМЕ

Для опису термопружного згину ізотропних пластин, які містять теплоізолюваний розріз, використані рівняння узагальненої теорії тонкостінних елементів конструкцій у варіанті  $\{1,0\}$ -апроксимації. Розглянуто випадок симетричного теплообміну із зовнішнім середовищем. Використана уточнена теорія дозволила напряму знаходити коефіцієнти інтенсивності напружень для поперечного й поздовжнього зсуву та відійти від поняття коефіцієнту інтенсивності моментів при антисиметричному розподілі напружень. Досліджено вплив параметра теплообміну на коефіцієнти інтенсивності напружень.

*Ключові слова:* ізотропна пластина, теплоізолюваний розріз,  $\{1,0\}$ -апроксимація, термопружність, згин, коефіцієнти інтенсивності напружень.

## SUMMARY

To describe the thermoelastic bending of isotropic plates with heat-insulated cut the equations of the generalized theory of thin-walled structural elements in the form  $\{1,0\}$ -approximation are used. The case of symmetric heat exchange with the environment is considered. Used improved theory allowed direct finding the stress intensity factors for the transverse and longitudinal shear and to get away from the concept of the intensity coefficient of moments in the antisymmetric stress distribution. The influence of heat exchange parameter on the stress intensity factors is investigated.

*Keywords:* isotropic plate, heat-insulated cut,  $\{1,0\}$ -approximation, thermoelasticity, bending, stress intensity factors.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кит Г.С. Плоские задачи термоупругости для тел с трещинами / Г.С. Кит, М.Г. Кривцун. – К.: Наук. думка, 1983. – 280 с.
2. Панасюк В.В. Распределение напряжений около трещин в пластинах и оболочках / В.В. Панасюк, М.П. Саврук, А.П. Дацьшин. – К.: Наук. думка, 1976. – 444 с.
3. Соляр Т.Я. Температурні поля і напруження біля тріщин у пластинках з тепловіддачею / Т.Я. Соляр // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А. Природн. Науки. – 2008. – Вип. 1. – С. 121-126.
4. Зайденварг О.Л. Гиперсингулярные уравнения в задачах прочности элементов конструкций с трещинами при температурном нагружении / О.Л. Зайденварг, Е.А. Стрельникова // Вісн. Харківського національного ун-ту. Серія «Математичне моделювання. Інформаційні технології. Автоматизовані системи управління». – 2009. – № 847. – С. 191-196.
5. Опанасович В.К. Термопружний стан пластини з теплоізолюваними дуговими тріщинами уздовж кола з урахуванням повного гладкого контакту їх берегів / В.К. Опанасович, Н.М. Басса // Прикл. проблеми механіки і математики. – 2011. – Вип. 9. – С. 164-174.
6. Chudinovich I. The displacement initial-boundary value problem in bending of thermoelastic plates weakened by cracks / I. Chudinovich, C. Constanda // J. Math. Anal. Appl. – 2008. – Vol. 348, No 1. – P. 286-297.
7. Кулиев С.А. Температурный изгиб пластинки с разрезами / С.А. Кулиев // Изв. РАН. МТТ. – 1993. – № 2. – С. 156-165.
8. Бережницький Л.Т. Изгиб тонких пластин с дефектами типа трещин / Л.Т. Бережницький, М.В. Делявский, В.В. Панасюк. – К.: Наук. думка, 1979. – 400 с.
9. Гольцев А.С. Термоупругость оболочек с термозолированным разрезом при наличии теплообмена / А.С. Гольцев, В.П. Шевченко // Прикл. механика. – 1985. – Т. 21, № 2. – С. 73-78.
10. Хома И.Ю. Обобщённая теория анизотропных оболочек / И.Ю. Хома. – К.: Наук. думка, 1986. – 172 с.
11. Пелех Б.Л. Слоистые анизотропные пластины и оболочки с концентраторами напряжений / Б.Л. Пелех, В.А. Лазько. – К.: Наук. думка, 1982. – 296 с.
12. Пелех Б.Л. Контактные задачи теории упругих анизотропных оболочек / Б.Л. Пелех, М.А. Сухорольский. – К.: Наук. думка, 1980. – 216 с.
13. Шевченко В.П. Задачи термоупругости тонких оболочек с разрезами: Учеб. пособие / В.П. Шевченко, А.С. Гольцев. – К.: УМК ВО, 1988. – 84 с.
14. Бондаренко Н.С. Влияние теплообмена на возмущённое температурное поле в анизотропной пластине с теплоизолированным разрезом / Н.С. Бондаренко, А.С. Гольцев // Проблемы обчислювальної механіки і міцності конструкцій: зб. наук. праць; Дніпропетр. нац. ун-т. – 2012. – Вип. 19. – С. 20-26.
15. Хижняк В.К. Смешанные задачи теории пластин и оболочек: учебное пособие / В.К. Хижняк, В.П. Шевченко. – Донецк: ДонГУ, 1980. – 128 с.

*Поступила в редакцію 03.07.2013 г.*

УДК 531.38

**ПРЕЦЕССИОННЫЕ ДВИЖЕНИЯ ГИРОСТАТА  
С ПЕРЕМЕННЫМ ГИРОСТАТИЧЕСКИМ МОМЕНТОМ**

А.А. Возняк\*, Г.А. Котов\*\*

\*Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского, г. Донецк

\*\*Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

Рассмотрены условия существования полурегулярных прецессий первого типа гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил. В случае переменного гиростатического момента построены новые решения уравнений движения гиростата.

*Ключевые слова:* гиростат, потенциальные и гироскопические силы, прецессии, решения уравнений.

**Введение.** Прецессионные движения гиростата занимают особое место в динамике систем связанных твердых тел [1], так как они являются характерными режимами многих технических конструкций. Достаточно полно они изучены в случае, когда гиростатический момент постоянен (см. обзоры [1–3]). Это связано с тем, что при постоянном гиростатическом моменте уравнения движения гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил [4] допускают три первых интеграла. Данное свойство позволяет получить условия существования прецессионных движений в виде алгебраической системы на параметры. Когда гиростатический момент зависит от времени, уравнения движения гиростата допускают только два первых интеграла и условия существования прецессий можно свести к условиям существования решений некоторых дифференциальных уравнений [5–8]. Полурегулярные прецессии неавтономного гиростата исследованы в работах [8, 9]. Для динамики гиростата они представляют интерес, так как многие случаи полурегулярных прецессий не имеют аналогов при постоянном гиростатическом моменте.

В данной статье продолжено исследование полурегулярных прецессий первого типа, начатое в [9]. Получены новые условия существования уравнений движения и показана действительность соответствующих им решений.

**Постановка задачи.** Запишем уравнения движения гиростата с переменным гиростатическим моментом под действием потенциальных и гироскопических сил [4–6]

$$A\dot{\boldsymbol{\omega}} = A\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} - L(t)\mathbf{a} + \boldsymbol{\omega} \times (B\mathbf{v} - \lambda(t)\mathbf{a}) + \mathbf{v} \times (C\mathbf{v} - \mathbf{s}), \quad (1)$$

$$\dot{\mathbf{v}} = \mathbf{v} \times \boldsymbol{\omega}, \quad \dot{\lambda}(t) = L(t). \quad (2)$$

В уравнениях (1), (2) обозначено:  $\boldsymbol{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$  – вектор угловой скорости тела-носителя;  $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$  – единичный вектор оси симметрии силовых полей;  $A = (A_{ij})$  – тензор инерции гиростата;  $L(t)$  – проекция момента сил, действующих со стороны тела-носителя на ось вращения носимого тела;  $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$  – единичный вектор направления гиростатического момента  $\lambda(t)\mathbf{a}$ , где  $\lambda(t)$  – дифференцируемая функция времени  $t$ ;  $\mathbf{s} = (s_1, s_2, s_3)$  – вектор, сонаправленный с вектором обобщенного центра масс гиростата;  $B = (B_{ij})$ ,  $C = (C_{ij})$  – постоянные симметричные матрицы третьего порядка; точка над переменными  $\boldsymbol{\omega}$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $\lambda(t)$  обозначает производную по времени  $t$ .

Уравнения (1), (2) имеют два первых интеграла:

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = 1, \quad (A\boldsymbol{\omega} + \lambda(t)\mathbf{a}) \cdot \mathbf{v} - \frac{1}{2}(B\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}) = k, \quad (3)$$

где  $k$  – произвольная постоянная.

Рассмотрим полурегулярные прецессии первого типа относительно вектора  $\mathbf{v}$  [1]. Поскольку они характеризуются условиями постоянства угла между векторами  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{v}$  и скорости прецессии, то имеют место соотношения:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{v} = a_0, \quad \boldsymbol{\omega} = \dot{\varphi}(t)\mathbf{a} + m\mathbf{v}, \quad (4)$$

$$\mathbf{v} = (a'_0 \sin \varphi, a'_0 \cos \varphi, a_0), \quad a_0 = \cos \theta_0, \quad a'_0 = \sin \theta_0, \quad \theta_0 = \angle(\mathbf{a}, \mathbf{v}),$$

где  $\mathbf{a}$  – единичный вектор, неизменный в теле-носителе,  $m$  – постоянная,  $\varphi$  – новая переменная. Подвижную систему координат свяжем с вектором  $\mathbf{a}$  таким образом, чтобы  $\mathbf{a} = (0, 0, 1)$ . Когда выполнены равенства (4), геометрический интеграл из (3) и уравнение Пуассона из (2) становятся тождествами.

Подставим в (1) выражения для  $\omega$  и  $\nu$  из системы (4), значение  $L(t)$  – из (2) и запишем скалярные уравнения, вытекающие из полученного уравнения. Так как выбором подвижной системы координат можно добиться равенства  $\alpha_2 = 0$ , то имеем:

$$\alpha_3 \dot{\lambda}(t) + A_{33} \ddot{\varphi} - a'_0 \alpha_1 m \lambda(t) \cos \varphi + L_2(\varphi) = 0,$$

$$N_1(\varphi) \dot{\lambda}(t) + a'_0 \alpha_1 \dot{\varphi} \lambda(t) \cos \varphi + M_1(\varphi) \ddot{\varphi} + M'_1(\varphi) \dot{\varphi}^2 - M'_2(\varphi) \dot{\varphi} = 0, \quad (5)$$

$$a'_0 \alpha_1 \dot{\lambda}(t) \cos \varphi - a'_0 \alpha_1 \lambda(t) \dot{\varphi} \sin \varphi + M'_1(\varphi) \ddot{\varphi} - Q_1(\varphi) \dot{\varphi}^2 + Q_2(\varphi) \dot{\varphi} + R_2(\varphi) - m a'_0 \lambda(t) R_1(\varphi) = 0,$$

где введены обозначения:

$$M_1(\varphi) = A_1 \cos \varphi + A'_1 \sin \varphi + A_0, \quad M'_1(\varphi) = A'_1 \cos \varphi - A_1 \sin \varphi, \quad Q_1(\varphi) = A_1 \cos \varphi + A'_1 \sin \varphi,$$

$$M_2(\varphi) = \frac{1}{2} B_2 \cos 2\varphi + \frac{1}{2} B'_2 \sin 2\varphi + a_0 B_1 \cos \varphi + a_0 B'_1 \sin \varphi + k_0, \quad N_1(\varphi) = a'_0 \alpha_1 \sin \varphi + a_0 \alpha_3,$$

$$M'_2(\varphi) = -B_2 \sin 2\varphi + B'_2 \cos 2\varphi - a_0 B_1 \sin \varphi + a_0 B'_1 \cos \varphi, \quad R_1(\varphi) = a_0 \alpha_1 \sin \varphi - a'_0 \alpha_3, \quad (6)$$

$$L_2(\varphi) = C'_2 \cos 2\varphi - C_2 \sin 2\varphi - \kappa'_1 \cos \varphi + \kappa_1 \sin \varphi,$$

$$Q_2(\varphi) = B_2 \cos 2\varphi + B'_2 \sin 2\varphi + a_0 B_1 \cos \varphi + a_0 B'_1 \sin \varphi - B_0,$$

$$R_2(\varphi) = a_0 C_2 \cos 2\varphi + a_0 C'_2 \sin 2\varphi + \delta_1 \cos \varphi + \delta'_1 \sin \varphi + \delta_0,$$

$$A_1 = a'_0 A_{23}, \quad A'_1 = a'_0 A_{13}, \quad A_0 = a_0 A_{33}, \quad B_2 = \frac{a_0'^2}{2} (B_{22}^* - B_{11}^*), \quad B'_2 = a_0'^2 B_{12}^*, \quad B_1 = a'_0 B_{23}^*, \quad B'_1 = a'_0 B_{13}^*,$$

$$B_0 = -\frac{a_0'^2}{2} (B_{22}^* + B_{11}^*), \quad C_2 = \frac{a_0'^2}{2} (C_{22}^* - C_{11}^*), \quad C'_2 = a_0'^2 C_{12}^*, \quad \kappa_1 = a'_0 (s_2 - a_0 C_{23}^*),$$

$$\kappa'_1 = a'_0 (s_1 - a_0 C_{13}^*), \quad \delta_1 = a'_0 ((2a_0^2 - 1) C_{23}^* - a_0 s_2), \quad \delta'_1 = a'_0 ((2a_0^2 - 1) C_{13}^* - a_0 s_1), \quad (7)$$

$$\delta_0 = \frac{a_0'^2}{2} \left[ 2s_3 + a_0 (C_{11}^* + C_{22}^* - 2C_{33}^*) \right], \quad k_0 = k - \frac{1}{2} m \cdot sp(A) + \frac{1}{4} \left[ a_0'^2 (B_{11}^* + B_{22}^*) + 2a_0^2 B_{33}^* \right].$$

В соотношения (7) входят элементы матриц  $B^*$  и  $C^*$ , определенных следующим образом:  $B^* = m \operatorname{sp}(A) E - 2mA + B$ ,  $C^* = C + mB - m^2 A$ ,  $E$  – единичная матрица,  $\operatorname{sp}(A)$  – след матрицы  $A$ .

Из интеграла моментов найдем  $\lambda(t)$  и  $\dot{\lambda}(t)$ :

$$\lambda(t) = \frac{1}{N_1(\varphi)} (M_2(\varphi) - M_1(\varphi) \dot{\varphi}), \quad \dot{\lambda}(t) = \frac{1}{N_1^2(\varphi)} (-M_1(\varphi) N_1(\varphi) \ddot{\varphi} + P_1(\varphi) \dot{\varphi}^2 + M_3(\varphi) \dot{\varphi}). \quad (8)$$

Здесь обозначено:

$$P_1(\varphi) = a_0 \alpha_3 A_1 \sin \varphi + a_0 (a'_0 \alpha_1 A_{33} - \alpha_3 A'_1) \cos \varphi + a'_0 \alpha_1 A_1,$$

$$M_3(\varphi) = \frac{1}{4} a'_0 \alpha_1 B_2 \cos 3\varphi + \frac{1}{4} a'_0 \alpha_1 B'_2 \sin 3\varphi + a_0 \alpha_3 B'_2 \cos 2\varphi - a_0 \alpha_3 B_2 \sin 2\varphi +$$

$$+ \left( a_0^2 \alpha_3 B'_1 - \frac{3}{4} a'_0 \alpha_1 B_2 - a'_0 \alpha_1 k_0 \right) \cos \varphi - \left( a_0^2 \alpha_3 B_1 + \frac{3}{4} a'_0 \alpha_1 B'_2 \right) \sin \varphi - a_0 a'_0 \alpha_1 B_1. \quad (9)$$

Подставим выражения (8) в уравнения (5). В силу того, что второе уравнение системы (5) становится тождеством, то имеем два уравнения:

$$N_1(\varphi) D_1(\varphi) \ddot{\varphi} + \alpha_3 P_1(\varphi) \dot{\varphi}^2 + L_3(\varphi) \dot{\varphi} - N_1(\varphi) R_3(\varphi) = 0, \quad (10)$$

$$N_1(\varphi) P_1(\varphi) \ddot{\varphi} - G_1(\varphi) \dot{\varphi}^2 - H_3(\varphi) \dot{\varphi} - N_1(\varphi) F_3(\varphi) = 0, \quad (11)$$

где с учетом обозначений (6) и (9)

$$D_1(\varphi) = A_{33} N_1(\varphi) - \alpha_3 M_1(\varphi) = (a'_0 \alpha_1 A_{33} - \alpha_3 A'_1) \sin \varphi - \alpha_3 A_1 \cos \varphi,$$

$$G_1(\varphi) = a'_0 \alpha_1 P_1(\varphi) \cos \varphi + a'_0 \alpha_1 N_1(\varphi) M_1(\varphi) \sin \varphi - Q_1(\varphi) N_1^2(\varphi) =$$

$$= a_0^2 \alpha_3 (a'_0 \alpha_1 A_{33} - \alpha_3 A'_1) \sin \varphi + A_1 (a_0'^2 \alpha_1^2 - a_0^2 \alpha_3^2) \cos \varphi + a_0 a'_0 \alpha_1 (a'_0 \alpha_1 A_{33} - \alpha_3 A'_1),$$

$$L_3(\varphi) = \alpha_3 M_3(\varphi) + a'_0 \alpha_1 M_1(\varphi) N_1(\varphi) m \cos \varphi = \sum_{n=0}^3 (l_n \cos n\varphi + l'_n \sin n\varphi),$$

$$l_3 = \frac{a'_0 \alpha_1}{4} (\alpha_3 B_2 - a'_0 \alpha_1 m A'_1), \quad l'_3 = \frac{a'_0 \alpha_1}{4} (\alpha_3 B'_2 + a'_0 \alpha_1 m A_1),$$

$$l_2 = \frac{a_0 \alpha_3}{2} (2\alpha_3 B'_2 + a'_0 \alpha_1 m A_1), \quad l'_2 = \frac{1}{2} [a_0 \alpha_3 (-2\alpha_3 B_2 + a'_0 \alpha_1 m A'_1) + a_0'^2 \alpha_1^2 m A_0],$$

$$l_1 = \frac{a'_0 \alpha_1}{4} (-3\alpha_3 B_2 + a'_0 \alpha_1 m A'_1) + a_0'^2 \alpha_3^2 B'_1 + a'_0 \alpha_1 \alpha_3 (a_0 m A_0 - k_0),$$

$$l'_1 = \frac{a'_0 \alpha_1}{4} (-3\alpha_3 B'_2 + a'_0 \alpha_1 m A_1) - a_0'^2 \alpha_3^2 B_1, \quad l_0 = \frac{a_0 a'_0 \alpha_1 \alpha_3}{2} (m A_1 - 2B_2);$$

$$R_3(\varphi) = a'_0 \alpha_1 M_2(\varphi) m \cos \varphi - L_2(\varphi) N_1(\varphi) = \sum_{n=0}^3 (r_n \cos n\varphi + r'_n \sin n\varphi),$$

$$r_0 = \frac{a'_0 \alpha_1}{2} (a_0 m B_1 - \kappa_1), \quad r_3 = \frac{a'_0 \alpha_1}{4} (m B_2 - 2C_2), \quad r'_3 = \frac{a'_0 \alpha_1}{4} (m B'_2 - 2C'_2),$$

$$r_2 = \frac{a'_0 \alpha_1}{2} (a_0 m B_1 + \kappa_1) - a_0 \alpha_3 C'_2, \quad r'_2 = \frac{a'_0 \alpha_1}{2} (a_0 m B'_1 + \kappa'_1) + a_0 \alpha_3 C_2,$$

$$r_1 = \frac{a'_0 \alpha_1}{4} (m B_2 + 2C_2) + a_0 \alpha_3 \kappa'_1 + a'_0 \alpha_1 m k_0, \quad r'_1 = \frac{a'_0 \alpha_1}{4} (m B'_2 + 2C'_2) - a_0 \alpha_3 \kappa_1;$$

$$H_3(\varphi) = a'_0 \alpha_1 M_3(\varphi) \cos \varphi - a'_0 \alpha_1 N_1(\varphi) M_2(\varphi) \sin \varphi + Q_2(\varphi) N_1^2(\varphi) +$$

$$+ a'_0 m R_1(\varphi) N_1(\varphi) M_1(\varphi) = \sum_{n=0}^3 (h_n \cos n\varphi + h'_n \sin n\varphi),$$

$$h_3 = -\frac{a_0 a'_0 \alpha_1}{4} (\alpha_3 B_2 + a'_0 \alpha_1 m A_1), \quad h'_3 = \frac{a_0 a'_0 \alpha_1}{4} (\alpha_3 B'_2 - a'_0 \alpha_1 m A'_1),$$

$$h_2 = a_0'^2 \alpha_3^2 B_2 + \frac{a'_0 \alpha_1 \alpha_3 m}{2} (a_0'^2 - a_0^2) A_1 + \frac{a_0'^2 \alpha_1^2}{2} (B_0 - a_0 m A_0), \quad h'_2 = a_0'^2 \alpha_3^2 B'_2 - \frac{a'_0 \alpha_1 \alpha_3 m}{2} (a_0'^2 - a_0^2) A_1,$$

$$h_1 = a_0 B_1 (a_0'^2 \alpha_3^2 - a_0'^2 \alpha_1^2) + \frac{5}{4} a_0 a'_0 \alpha_1 \alpha_3 B'_2 + \frac{a_0 a_0'^2 m}{4} (\alpha_1^2 - 4\alpha_3^2) A_1,$$

$$h'_1 = a_0'^3 \alpha_3^2 B'_1 + a'_0 \alpha_1 \alpha_3 \left( m [a_0'^2 - a_0^2] A_0 - a_0 \left[ k_0 + 2B_0 + \frac{5}{4} B_2 \right] \right) + \frac{a_0 a_0'^2 m}{4} (3\alpha_1^2 - 4\alpha_3^2) A'_1,$$

$$h_0 = a'_0 a_0'^2 \alpha_1 \alpha_3 B'_1 + \frac{a'_0 \alpha_1 \alpha_3 m}{2} (a_0'^2 - a_0^2) A_1 + \frac{a_0'^2 \alpha_1^2}{2} (a_0 m A_0 - B_2 - B_0 - 2k_0) - a_0 \alpha_3^2 (a_0'^2 m A_0 + a_0 B_0);$$

$$F_3(\varphi) = R_2(\varphi) N_1(\varphi) - a'_0 m R_1(\varphi) M_2(\varphi) = \sum_{n=0}^3 (f_n \cos n\varphi + f'_n \sin n\varphi),$$

$$f_3 = \frac{a_0 a'_0 \alpha_1}{4} (m B'_2 - 2C'_2), \quad f'_3 = -\frac{a_0 a'_0 \alpha_1}{4} (m B_2 - 2C_2),$$

$$f_2 = \frac{\alpha_3}{2} (2a_0'^2 C_2 + a_0'^2 m B_2) + \frac{a'_0 \alpha_1}{2} (\delta_1 - a_0'^2 m B_1), \quad f'_2 = \frac{\alpha_3}{2} (2a_0^2 C'_2 + a_0^2 m B'_2) - \frac{a'_0 \alpha_1}{2} (\delta'_1 - a_0^2 m B'_1),$$

$$f_1 = -\frac{a_0 a'_0 \alpha_1}{4} (m B'_2 - 2C'_2) + a_0 \alpha_3 (a_0'^2 m B_1 + \delta_1),$$

$$f'_1 = \frac{a_0 a'_0 \alpha_1}{4} (m B_2 - 2C_2) + a_0 \alpha_3 (a_0^2 m B'_1 + \delta'_1) + a'_0 \alpha_1 (\delta_0 - a_0 m k_0),$$

$$f_0 = \frac{a'_0 \alpha_1}{2} (\delta_1 - a_0'^2 m B'_1) + \alpha_3 (a_0 \delta_0 + a_0'^2 m k_0).$$

Таким образом, задача об исследовании полурегулярных прецессий первого типа неавтономного гиростата сводится к изучению решений уравнений (10), (11).

**Случай**  $A_{23} = 0$ ,  $\alpha_1 A_{33} - \alpha_3 A_{13} = 0$ . Ранее [9], уравнения (10) были изучены в случае, когда одно из уравнений становилось тождеством, то есть коэффициенты при  $\ddot{\varphi}$ ,  $\dot{\varphi}^2$ ,  $\dot{\varphi}$  и свободный член обращались в нуль для любых значений  $\varphi$ . Здесь рассмотрим вариант, для которого выполняются условия

$$A_{23} = 0, \quad \alpha_1 A_{33} - \alpha_3 A_{13} = 0. \quad (12)$$

Тогда из (10) вытекает (коэффициенты при  $\ddot{\varphi}$  и  $\dot{\varphi}^2$  в силу (9), (11), (12) равны нулю):

$$L_3(\varphi)\dot{\varphi} - N_1(\varphi)R_3(\varphi) = 0, \quad (13)$$

$$H_3(\varphi)\dot{\varphi} + N_1(\varphi)F_3(\varphi) = 0. \quad (14)$$

Из (13) найдем (предполагаем  $L_3(\varphi) \neq 0$ )

$$\dot{\varphi} = \frac{N_1(\varphi)R_3(\varphi)}{L_3(\varphi)} \quad (15)$$

Подставим (15) в (14). Так как  $N_1(\varphi)$  не может быть тождественным нулем в силу постановки задачи, то имеем:

$$H_3(\varphi)R_3(\varphi) + F_3(\varphi)L_3(\varphi) = 0 \quad (16)$$

Учитывая в уравнении (16) равенства (12) и обозначения (9), (11) потребуем, чтобы (16) выполнялось для всех  $\varphi$ . Получим следующую систему алгебраических уравнений на параметры задачи:

$$\frac{\alpha_3 A_1'}{A_{33}^3} \left\{ a_0^2 m A_{33} \left( A_{33} (B_2^2 - B_2'^2) - 2 A_1'^2 C_2 \right) + A_1' \left[ (m A_1'^2 - B_2 A_{33}) (a_0 \kappa_1' + \delta_1') - B_2' A_{33} (a_0 \kappa_1 + \delta_1) + B_0 A_1' (m B_2 - 2 C_2) \right] \right\} = 0,$$

$$\frac{\alpha_3 A_1'}{A_{33}^3} \left\{ 2 a_0^2 m A_{33} (B_2 B_2' A_{33} - A_1'^2 C_2') + A_1' \left[ - (m A_1'^2 - B_2 A_{33}) (a_0 \kappa_1 + \delta_1) - B_2' A_{33} (a_0 \kappa_1' + \delta_1') + B_0 A_1' (m B_2' - 2 C_2') \right] \right\} = 0,$$

$$\frac{a_0 a_0'^2 \alpha_3^3 m B_2 B_2'}{2} - \frac{\alpha_3^3 A_1'}{8 A_{33}^3} \left\{ A_0 \left[ 3 (m A_1'^2 - B_2 A_{33}) (a_0 \kappa_1 + \delta_1) + 3 B_2' A_{33} (a_0 \kappa_1' + \delta_1') - a_0'^2 m A_{33} (B_2 B_1 - B_2' B_1') + A_1' (B_2' C_2 + B_2 C_2' - 2 m B_0 B_2') \right] + A_1' \left[ a_0 A_1' B_1 (m B_2 - m B_0 - 2 C_2) - (\kappa_1 A_1' - 6 A_0 C_2') (B_0 + m a_0'^2 A_{33}) + \delta_0 A_{33} B_2' - a_0 m A_1'^2 C_2' \right] \right\} = 0,$$

$$\frac{a_0 a_0'^2 \alpha_3^3 m (B_2'^2 - B_2^2)}{4} - \frac{\alpha_3^3 A_1'}{8 A_{33}^3} \left\{ (m A_1'^2 - B_2 A_{33}) (3 A_0 (a_0 \kappa_1' + \delta_1') + A_1' \delta_0) - a_0'^2 m A_0 A_{33} (B_2 B_1' + B_2' B_1) - 3 A_0 A_{33} B_2' (a_0 \kappa_1 + \delta_1) + A_0 A_1' (B_2' C_2' - B_2 C_2 + 2 m B_0 B_2) + A_1' \left[ a_0 A_1' (B_1 (m B_2 - 2 C_2) - m B_0 B_1') - (\kappa_1' A_1' + 6 A_0 C_2) (B_0 + m a_0'^2 A_{33}) + a_0 m A_1'^2 C_2 \right] \right\} = 0,$$

$$\frac{a_0^2 \alpha_3^3}{4} \left[ 2 B_2 (a_0 \kappa_1' + \delta_1') + 2 B_2' (a_0 \kappa_1 + \delta_1) + 3 a_0'^2 m (B_2 B_1' + B_2' B_1) \right] + \frac{\alpha_3^3 A_1'}{16 A_{33}^3} \left\{ 4 A_0^2 \left[ m B_2^2 + B_2 C_2 - B_2' C_2' + 6 B_0 C_2 - m B_2 B_0 - m B_2'^2 + B_1 (a_0 \kappa_1 + \delta_1) - (B_1' + 3 m A_1') (a_0 \kappa_1' + \delta_1') + 6 m a_0'^2 A_{33} C_2 \right] - A_1'^2 \left[ 4 a_0 \kappa_1 B_1 - 2 C_2 (3 B_0 + 2 B_2 + 4 k_0) \right] + m A_1'^2 \left[ 6 A_{33} C_2 (a_0'^2 - 2 a_0^2) - B_2 (2 B_2 + B_0 + 4 k_0) - 4 a_0^2 B_1^2 - 12 \delta_0 A_0 + 4 B_0 k_0 - 3 A_1' (a_0 \kappa_1' + \delta_1') \right] + 3 A_{33}^2 \left[ 4 a_0 \delta_0 B_2 - a_0'^2 m (B_2^2 - B_2'^2 - 4 a_0 \kappa_1' A_1') \right] + A_1' A_{33} \left[ B_2' (3 \delta_1 + 7 a_0 \kappa_1) + a_0 \kappa_1' (5 B_2 + 12 B_0 + 4 k_0) + \delta_1' (4 k_0 + 5 B_2) + 4 a_0'^2 (4 B_1 C_2' - 2 B_1' C_2 + m (2 B_0 B_1' + B_2 B_1' - B_2' B_1)) \right] \right\} = 0,$$

$$\begin{aligned} & \frac{a_0^2 \alpha_3^3}{4} \left[ 2B_2' (a_0 \kappa_1' + \delta_1') - 2B_2 (a_0 \kappa_1 + \delta_1) + 3a_0^2 m (B_2' B_1' - B_2 B_1) \right] + \frac{\alpha_3^3 A_1'}{16 A_{33}^3} \left\{ 4A_0^2 [B_2' (C_2 + 2mB_2 - mB_0) + \right. \\ & + C_2' (B_2 + 6B_0 + 6ma_0^2 A_{33}) + B_1 (a_0 \kappa_1' + \delta_1') + (B_1' + 3m A_1') (a_0 \kappa_1 + \delta_1)] + A_1'^2 [2C_2' (3B_0 + 2B_2 + 4k_0) - \\ & - 4a_0 \kappa_1' B_1] + 6A_{33}^2 [2a_0 \delta_0 B_2' - a_0^2 m (B_2 B_2' + 2a_0 \kappa_1 A_1')] + mA_1'^2 [6A_{33} C_2' (a_0^2 - 2a_0^2) - B_2' (2B_2 + B_0 + 4k_0) - \\ & - 4a_0^2 B_1 B_1'] - A_1' A_{33} [a_0 \kappa_1 (7B_2 + 12B_0 + 4k_0) + 4a_0^2 (4B_1 C_2 + 2B_1' C_2' - m (B_2 B_1 + B_2' B_1' - 2B_0 B_1))] + \\ & \left. + \delta_1 (4k_0 + 3B_2) - 5B_2' (a_0 \kappa_1' + \delta_1') \right\} + mA_1'^3 (5a_0 \kappa_1 + \delta_1) \Big\} = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\alpha_3^3 a_0}{2} \left[ 2a_0 (B_2 \delta_0 + a_0 C_2' B_0) + a_0^2 (B_1 (a_0 \kappa_1' + \delta_1') + B_1' (a_0 \kappa_1 + \delta_1)) + 2ma_0^2 (a_0^2 B_1 B_1' + B_2' k_0 + a_0^2 A_{33} C_2') \right] - \\ & - \frac{\alpha_3^3 A_1'}{4 A_{33}^3} \left\{ a_0 A_{33}^2 [ma_0^2 (3B_2 B_1 - 2B_2' B_1' + 2k_0 B_1) + 6a_0^2 (C_2 B_1 + C_2' B_1') + 2a_0^2 m (B_2' B_1' - 2B_2 B_1 + B_0 B_1) + \right. \\ & + 6mA_1' C_2' (a_0^2 - a_0^2) + (B_2 + 2k_0) (a_0 \kappa_1 + \delta_1) - 2B_2' (a_0 \kappa_1' + 2\delta_1') + 2a_0 (\kappa_1 (3B_0 + 2B_2) - B_1 \delta_0)] + \\ & + A_1'^2 [(\kappa_1 + 2ma_0 B_1) (B_2 + 2k_0) + 2\kappa_1 (B_0 + mA_{33} (a_0^2 - 3a_0^2))] + A_1' A_{33} [a_0 (2B_2' C_2 - 5B_2 C_2') - 2a_0 \delta_1' B_1 - \\ & \left. - 6a_0 C_2 (B_0 + k_0) - 2a_0 m B_2 B_2' + 2a_0^2 (B_1 \kappa_1' - B_1' \kappa_1) - 2\delta_0 B_2'] + 2a_0 m [A_1'^3 C_2' + a_0 A_{33}^3 (\kappa_1 (3a_0^2 - a_0^2) - a_0 \delta_1')] \right\} = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{a_0 \alpha_3^3}{2} \left[ a_0^2 (B_1' (a_0 \kappa_1' + \delta_1') - B_1 (a_0 \kappa_1 + \delta_1)) - 2a_0 (a_0 B_0 C_2 + \delta_0 B_2) - ma_0^2 (2B_2 k_0 + 2a_0^2 A_{33} C_2 + a_0^2 (B_1^2 - B_1'^2)) \right] - \\ & - \frac{\alpha_3^3 A_1'}{4 A_{33}^3} \left\{ a_0 A_{33}^2 [ma_0^2 (2B_1' k_0 + 3B_2 B_1 + 2B_2 B_1') + 6a_0^2 (B_1 C_2' - B_1' C_2) + 2a_0^2 m (B_1' B_0 - B_2 B_1' - 2B_2' B_1) + \right. \\ & + 6mA_1' C_2' (a_0^2 - a_0^2) + 2(2B_2 + k_0) (a_0 \kappa_1 + \delta_1) + B_2' (5a_0 \kappa_1 + \delta_1) - 2a_0 \delta_0 (B_1' + 3mA_1') + 2a_0 \kappa_1' (3B_0 - B_2)] + \\ & + A_1'^2 [(B_2 + B_0 + 2k_0) (a_0 m B_1' + \kappa_1') + mA_{33} \kappa_1' (a_0^2 - 3a_0^2) + a_0 m (B_2' B_1 - 3A_{33} \delta_1')] + A_1' A_{33} [2\delta_0 (B_2 + k_0) - \\ & - 2a_0^3 m (B_1^2 + B_1'^2) - 2a_0^2 (B_1' \kappa_1' + B_1 \kappa_1) + 6a_0 C_2 (B_2 + B_0 + k_0) + a_0 (B_2' C_2' - 2B_2 C_2) - 2a_0 m B_2'^2 + 4a_0 m k_0 B_0 + \\ & \left. + 2a_0 \delta_1 B_1] - m [A_1'^3 (a_0 C_2 + \delta_0) + 2a_0^2 A_{33}^3 (a_0^2 \kappa_1' + a_0 \delta_1' - 3a_0^2 \kappa_1')] \right\} = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{a_0^2 \alpha_3^3}{4} \left[ a_0^2 m (B_1' (B_2 - 4k_0) - B_2' B_1) - 2B_2 (a_0 \kappa_1' - \delta_1') + 2B_2' (a_0 \kappa_1 - \delta_1) + 4a_0^2 B_1 C_2' - 4a_0 B_1' (a_0 C_2 + \delta_0) + \right. \\ & + 4a_0 \kappa_1' (B_0 + a_0^2 mA_{33}) \Big] + \frac{\alpha_3^3 A_1'}{8 A_{33}^3} \left\{ A_{33}^2 [a_0^2 m (B_2^2 + B_2'^2 + 8a_0^2 B_1^2 + 8k_0 (B_2 + k_0)) + 8a_0^2 m k_0 (B_0 - B_2) + \right. \\ & + 2a_0^2 (B_1 (a_0 \kappa_1 + 5\delta_1) - B_1' (5a_0 \kappa_1' + \delta_1') + 3(B_2 C_2 + B_2' C_2')) - 2a_0^2 m (B_2^2 + B_2'^2 - B_2 B_0 + 4a_0^2 B_1^2 + 3A_1' \delta_1') + \\ & + 2a_0 (\delta_0 (4k_0 + 5B_2) + 2a_0 C_2 (2k_0 + 3B_0) + 3mA_1' \kappa_1' (a_0^2 - a_0^2))] + A_1'^2 [2C_2 (B_2 + B_0 + 2k_0) + m B_2^2 + \\ & + 2m k_0 (3B_2 + B_0 + 4k_0) + 2mA_{33} (a_0^2 C_2 - 3a_0 (a_0 C_2 + \delta_0))] + 2a_0 B_1 (3a_0 m B_1 - \kappa_1) \Big] + A_1' A_{33} [6a_0 \kappa_1' B_0 + \\ & + 2B_2 (3a_0 \kappa_1' + \delta_1') + B_2' (3a_0 \kappa_1 + \delta_1) + 2k_0 (5a_0 \kappa_1' + \delta_1') - 2a_0^2 m (B_1' (B_2 - 2B_0 + 4k_0) + 5B_2' B_1) - \\ & \left. - 4a_0^2 B_1' C_2'] - m [4a_0^2 A_{33}^3 (C_2 (2a_0^2 - 3a_0^2) + 2a_0 \delta_0) + A_1'^3 (a_0 \kappa_1' + \delta_1')] \right\} = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{a_0^2 \alpha_3^3}{4} \left[ a_0^2 m (B_1 (B_2 + 4k_0) + B_2' B_1') - 2B_2' (a_0 \kappa_1' - \delta_1') - 2B_2 (a_0 \kappa_1 - \delta_1) - 4a_0^2 B_1' C_2' - 4a_0 B_1 (a_0 C_2 - \delta_0) - \right. \\ & \left. - 4a_0 \kappa_1 (B_0 + a_0^2 m A_{33}) \right] + \frac{\alpha_3^3 A_1'}{8 A_{33}^3} \left\{ A_{33}^2 \left[ 2a_0^2 m (4B_2' k_0 - 9a_0 \kappa_1 A_1) - 8a_0^2 m B_1 B_1' (a_0^2 - a_0'^2) + 10a_0 \delta_0 B_2' + \right. \right. \\ & \left. \left. + 2a_0^2 (2C_2' (2k_0 + 3B_0) + 9(B_2 C_2' - B_2' C_2)) + B_1 (7\delta_1' - a_0 \kappa_1') - B_1' (\delta_1 - 7a_0 \kappa_1) + 3m A_1' (3a_0 \kappa_1 - \delta_1) + \right. \right. \\ & \left. \left. + m B_2' (B_0 - 4k_0) \right] + A_1'^2 \left[ 2C_2' (B_2 + 2B_0 + 2k_0) + m B_2' (B_2 + B_0 + 2k_0) + 2m A_{33} C_2' (2a_0^2 - 9a_0'^2) + \right. \right. \\ & \left. \left. + 2a_0 B_1 (a_0 m B_1' + \kappa_1') \right] + A_1' A_{33} \left[ -2a_0 \kappa_1 (k_0 + 9B_0) + B_2' (5\delta_1' - 3a_0 \kappa_1') + 2(B_2 + k_0) (\delta_1 - 6a_0 \kappa_1) - 4a_0^2 B_1' C_2' \right. \right. \\ & \left. \left. + 8a_0 B_1 \delta_0 + 2a_0^2 m (B_1 (B_2 + 2B_0 - 4k_0) - 5B_2' B_1') \right] - m \left[ 4a_0^2 A_{33}^3 C_2' (2a_0^2 - 3a_0'^2) - A_1'^3 (5a_0 \kappa_1 - \delta_1) \right] \right\} = 0, \\ & \frac{a_0^3 \alpha_3^3}{2} \left[ B_1 (a_0 \kappa_1' - \delta_1') - B_1' (a_0 \kappa_1 - \delta_1) + 2(B_2' C_2 - B_2 C_2') \right] + \frac{\alpha_3^3 A_1'}{8 A_{33}^3} \left\{ A_{33}^2 \left[ a_0 B_2 (7a_0 \kappa_1 - 5\delta_1) + \right. \right. \\ & \left. \left. + a_0 B_2' (7a_0 \kappa_1' - 5\delta_1') + 4a_0^3 (B_1 C_2 + B_1' C_2') + 4a_0 k_0 (a_0 \kappa_1 - \delta_1) + 4a_0^3 m (B_1 (B_2 + 2k_0 - B_0) + B_1' B_2' + 3A_1' C_2') - \right. \right. \\ & \left. \left. - 3a_0 a_0'^2 m (B_2 B_1 + B_2' B_1' + 2A_1' C_2' + 4k_0 B_1) + 12a_0^2 (B_0 \kappa_1 - B_1 \delta_0) \right] + A_1'^2 \left[ \kappa_1 (3B_0 + 2B_2 + 4k_0) - 2a_0 B_1 C_2 + \right. \right. \\ & \left. \left. + 3m \kappa_1 A_{33} (a_0^2 - 3a_0'^2) - a_0 m B_1 (B_0 + 3B_2 + 8k_0) + 3a_0 m \delta_1 A_{33} \right] + A_1' A_{33} \left[ B_2' (5a_0 C_2 - 3\delta_0) - \right. \right. \\ & \left. \left. - a_0 (C_2' (5B_2 + 6B_0 + 4k_0) - 2m B_2' (4k_0 - B_0) + 4B_1 (a_0 \kappa_1' + \delta_1') + 4a_0 B_1' (\kappa_1 - 2m a_0 B_1)) \right] + \right. \\ & \left. + a_0 m \left[ 3A_1'^3 C_2' + 4a_0 \kappa_1 A_{33}^3 (3a_0'^2 - a_0^2) + 4a_0^2 \delta_1 A_{33}^3 \right] \right\} = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, система (17) из одиннадцати уравнений является условием существования полурегулярных прецессий первого типа при условиях (12).

**Случай маятниковых движений.** Положим в (17)  $m = 0$ ,  $\alpha_1 = 0$ ,  $\alpha_3 = 1$ . Тогда из второго равенства в (12) следует  $A_{13} = 0$ . Можно показать, что система (17) допускает следующие решения.

*Решение 1.*

$$\begin{aligned} C_{13} = C_{23} = 0, \quad B_{22} = -B_{11}, \quad s_1 = \frac{a_0 \left[ C_2' (B_2 B_1 - B_2' B_1') - C_2 (B_2' B_1 + B_2 B_1') \right]}{a_0' (B_2'^2 + B_2^2)}, \\ s_2 = -\frac{a_0 \left[ C_2 (B_2 B_1 - B_2' B_1') + C_2' (B_2' B_1 + B_2 B_1') \right]}{a_0' (B_2'^2 + B_2^2)}, \quad s_3 = -\frac{a_0}{2} (C_{11} + C_{22} - 2C_{33}), \end{aligned} \quad (18)$$

$$\operatorname{ctg}^2 \theta_0 = \frac{B_{11}^2 + B_{12}^2}{B_{13}^2 + B_{23}^2}. \quad (19)$$

Угол нутации  $\theta_0$ , как видно из (19), зависит только от компонент матрицы  $B = (B_{ij})$ , которая характеризует гироскопические силы. Для того, чтобы привести числовой пример решения положим:

$$\begin{aligned} B_{11} = b_0, \quad B_{12} = 2b_0, \quad B_{13} = 4b_0, \quad B_{23} = -b_0, \quad C_{11} = c_0, \quad C_{22} = 3c_0, \quad C_{33} = 6c_0, \quad C_{12} = -3c_0, \\ a_0 = \frac{\sqrt{110}}{22}, \quad a_0' = \frac{\sqrt{374}}{22}, \quad s_1 = \frac{27\sqrt{110}}{110} c_0, \quad s_2 = -\frac{\sqrt{110}}{10} c_0, \quad s_3 = \frac{2\sqrt{110}}{11} c_0, \end{aligned}$$

где  $b_0$  и  $c_0$  – числовые независимые параметры. Из (8) и (15) имеем

$$\begin{aligned} \dot{\varphi} &= \frac{c_0 (5610 \cos 2\varphi + 1870 \sin 2\varphi + 27\sqrt{41140} \cos \varphi + 11\sqrt{41140} \sin \varphi)}{b_0 (748\sqrt{110} \cos 2\varphi + 374\sqrt{110} \sin 2\varphi + 110\sqrt{374} \cos \varphi + 440\sqrt{374} \sin \varphi)}, \\ \lambda(t) &= \frac{\sqrt{110}}{5} \left( \frac{17b_0}{44} (2 \sin 2\varphi - \cos 2\varphi) + \frac{\sqrt{85}b_0}{22} (4 \sin \varphi - \cos \varphi) + k_0 - \frac{\sqrt{110}A_{33}}{22} \dot{\varphi} \right). \end{aligned}$$

В отличие от решений [9] в данном случае  $\dot{\varphi}$  является рациональной функцией от тригонометрических полиномов второго порядка.

Решение 2. Положим:

$$\begin{aligned}
 B_{22} &= B_{11}, \quad B_{12} = 0, \quad B_1 = \frac{-2B_{11}(C_{13}C_2' + C_{23}C_2)}{a_0'(C_{13}^2 + C_{23}^2)}, \quad B_1' = \frac{-2B_{11}(C_{23}C_2' - C_{13}C_2)}{a_0'(C_{13}^2 + C_{23}^2)}, \\
 s_1 &= \frac{a_0a_0'^4 C_{13}(C_{23}^2 + C_{13}^2) - 2a_0C_{13}(C_2'^2 + C_2^2) + 2\delta_0(C_{23}C_2' - C_{13}C_2)}{a_0'^4(C_{13}^2 + C_{23}^2)}, \\
 s_2 &= \frac{a_0a_0'^4 C_{23}(C_{23}^2 + C_{13}^2) - 2a_0C_{23}(C_2'^2 + C_2^2) + 2\delta_0(C_{13}C_2' + C_{23}C_2)}{a_0'^4(C_{13}^2 + C_{23}^2)}, \\
 &\left(2C_2C_{13}C_{23} - C_2'(C_{23}^2 - C_{13}^2)\right)\left(a_0'^6(C_{13}^2 + C_{23}^2) - 4a_0^2(C_2'^2 + C_2^2)\right) = 0.
 \end{aligned} \tag{20}$$

Если в последнем равенстве системы (20) параметр  $C_2'$  удовлетворяет условию  $C_2' = \frac{2C_2C_{13}C_{23}}{C_{23}^2 - C_{13}^2}$ , то соотношение (15) примет вид:

$$\dot{\varphi} = \frac{1}{B_{11}} \left[ a_0' C_{13} \sin \varphi + a_0' C_{23} \cos \varphi + \frac{1}{a_0'^2} (a_0 C_2 - \delta_0) \right] + \frac{2a_0 C_2 C_{13}^2}{a_0'^2 B_{11} (C_{23}^2 - C_{13}^2)} \tag{21}$$

Если  $a_0'^6(C_{13}^2 + C_{23}^2) - 4a_0^2(C_2'^2 + C_2^2) = 0$ , то с учетом (7) имеем

$$\operatorname{tg}^2 \theta_0 = \frac{4C_{12}^2 + (C_{22} - C_{11})^2}{C_{13}^2 + C_{23}^2}. \tag{22}$$

В формуле (22), в отличие от (19), угол нутации  $\theta_0$  зависит от компонент матрицы  $C = (C_{ij})$ , характеризующей ньютоновское воздействие.

Приведем числовой пример. Пусть

$$\begin{aligned}
 B_{11} = B_{22} &= 2b_0, \quad C_{11} = c_0, \quad C_{22} = 2c_0, \quad C_{33} = -5c_0, \quad C_{12} = c_0, \quad C_{13} = -c_0, \quad C_{23} = -2c_0, \quad s_3 = -2c_0, \\
 c_0 > 0, \quad a_0 &= \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad a_0' = \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad B_{23} = \frac{8b_0}{5}, \quad B_{13} = \frac{6b_0}{5}, \quad s_1 = \frac{c_0}{5}(6 - 11\sqrt{2}), \quad s_2 = \frac{c_0}{10}(16 - 31\sqrt{2}).
 \end{aligned}$$

Если выполнены данные равенства, то из (8) и (15) получим

$$\dot{\varphi} = \frac{c_0 \left[ 5\sqrt{2}(\sin 2\varphi - 2\cos 2\varphi) + 2(12 - 17\sqrt{2})\cos \varphi + 2(21\sqrt{2} - 16)\sin \varphi \right]}{8b_0(3\cos \varphi - 4\sin \varphi)},$$

$$\lambda(t) = \sqrt{2} \left( \frac{4}{5}b_0 \cos \varphi + \frac{3}{5}b_0 \sin \varphi + k_0 - \frac{\sqrt{2}}{2}A_{33}\dot{\varphi} \right).$$

Из этих формул находятся  $\varphi(t)$  и  $\lambda(t)$ . Решение системы (1), (2) определяется формулами (4).

**Случай**  $m = 0$ ,  $\alpha_1 \neq 0$ ,  $\alpha_3 \neq 0$ . Вариантом разрешимости уравнений (17) служат равенства:

$$\begin{aligned}
 C_{12} = B_{23} &= 0, \quad C_{23} = \frac{C_{13}B_2'}{B_2}, \quad C_2 = \frac{a_0'^3 A_{33}(B_2 C_{13} + B_2' C_{23})}{2A_1' B_0}, \\
 k &= \frac{B_2 \left[ A_{33}(B_2^2 + B_2'^2) + 2B_2 B_1' A_1' \right]}{2A_{33}(B_2^2 + B_2'^2)} - \frac{1}{4} \left[ a_0'^2 (B_{11} + B_{22}) + 2a_0^2 B_{33} \right], \\
 s_3 &= -\frac{a_0}{2}(C_{11} + C_{22} - 2C_{33}) - \frac{a_0' C_{13} \sqrt{B_2^2 + B_2'^2} (B_2 + 2B_0)}{2B_2 B_0},
 \end{aligned} \tag{23}$$

$$s_1 = \frac{a_0 a_0'^3 A_{33}^2 \left[ C_{13} (B_2'^2 - B_2^2) - 2B_2 B_2' C_{23} \right] + 2A_1' B_0 (a_0 a_0' A_1' C_{13} B_0 - A_{33} B_2 \delta_0)}{2a_0' A_1'^2 B_0^2},$$

$$s_2 = \frac{a_0 a_0'^3 A_{33}^2 \left[ C_{23} (B_2'^2 - B_2^2) + 2B_2 B_2' C_{13} \right] + 2A_1' B_0 (a_0 a_0' A_1' C_{23} B_0 + A_{33} B_2' \delta_0)}{2a_0' A_1'^2 B_0^2}.$$

$$\operatorname{tg} \theta_0 = \frac{A_{33} \sqrt{4B_{12}^2 + (B_{22} - B_{11})^2}}{A_{13} (B_{22} - B_{11})} \quad (24)$$

Из соотношений (23), в частности, следует, что ни одна из величин  $s_i$  в общем случае не равна нулю. Равенство (24) показывает, что  $\theta_0$  зависит от моментов инерции и величин  $B_{ij}$ . Числовой пример зададим в виде:

$$A_{33} = \xi, \quad A_{13} = 2\xi, \quad B_{11} = 2b_0, \quad B_{22} = 3b_0, \quad B_{33} = 5b_0, \quad B_{12} = -b_0, \quad B_{13} = 7b_0, \quad C_{11} = 5c_0, \quad C_{33} = 4c_0,$$

$$C_{13} = 4c_0, \quad a_0 = \frac{2}{3}, \quad a_0' = \frac{\sqrt{5}}{3}, \quad C_{23} = -8c_0, \quad C_{22} = 3c_0, \quad s_1 = 2c_0, \quad s_2 = \frac{-20}{3}c_0, \quad s_3 = -6c_0, \quad k = -\frac{1}{9}b_0,$$

где  $\xi$ ,  $b_0$  и  $c_0$  – числовые независимые параметры. Тогда из формулы (15) найдем

$$\dot{\varphi} = \frac{U_4(\varphi)}{V_3(\varphi)}, \quad (25)$$

где

$$U_4(\varphi) = 4c_0 \left[ -25 \sin 4\varphi + 10\sqrt{5} (2 \sin 3\varphi - 3 \cos 3\varphi) + 10(11 \sin 2\varphi + 8 \cos 2\varphi) + 38\sqrt{5} (2 \sin \varphi - \cos \varphi) - 80 \right],$$

$$V_3(\varphi) = 15b_0 \left[ \sqrt{5} (2 \sin 3\varphi - \cos 3\varphi) + 4(\sin 2\varphi + 2 \cos 2\varphi) - \sqrt{5} (6 \sin \varphi - 5 \cos \varphi) \right], \quad (26)$$

Функцию  $\lambda(t)$  определим из первой формулы системы (8)

$$\lambda(t) = \frac{b_0 (5 \cos 2\varphi - 10 \sin 2\varphi + 56\sqrt{5} \sin \varphi + 61)}{24\alpha_3 (\sqrt{5} \sin \varphi + 1)} - \frac{\xi \dot{\varphi}}{\alpha_3}. \quad (27)$$

Отличительной особенностью соотношений (25) – (27) является порядок входящих в них тригонометрических многочленов и структура функции (27).

**Полурегулярная прецессия первого типа**  $\dot{\psi} = m \neq 0$ . Покажем существование условий разрешимости системы (17) при  $m \neq 0$ . Для этой цели положим в (17)

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_3 = 1.$$

Тогда получим систему уравнений:

$$A_{13} = 0, \quad A_{23} = 0, \quad B_2 = 0, \quad B_2' = 0,$$

$$C_{13} = -\frac{2(B_0 + a_0'^2 m A_{33})(B_1' C_2 - B_1 C_2')}{a_0'^3 (B_1^2 + B_1'^2)}, \quad C_{23} = \frac{2(B_0 + a_0'^2 m A_{33})(B_1 C_2 + B_1' C_2')}{a_0'^3 (B_1^2 + B_1'^2)},$$

$$s_1 = \frac{a_0' a_0^2 (C_{13} + m B_{13})(B_0 + a_0'^2 m A_{33}) + B_1' (a_0 \delta_0 + a_0'^2 m k_0) - a_0^2 (B_1 C_2' - B_1' C_2)}{a_0 a_0' (B_0 + a_0'^2 m A_{33})}, \quad (28)$$

$$s_2 = \frac{a_0' a_0^2 (C_{23} + m B_{23})(B_0 + a_0'^2 m A_{33}) + B_1 (a_0 \delta_0 + a_0'^2 m k_0) - a_0^2 (B_1 C_2 + B_1' C_2')}{a_0 a_0' (B_0 + a_0'^2 m A_{33})},$$

$$\left( C_2' (B_1^2 - B_1'^2) - 2C_2 B_1 B_1' \right) \left( a_0^4 m^2 A_{33}^2 + 2a_0'^2 m A_{33} B_0 - a_0^2 (B_1^2 + B_1'^2) + B_0^2 \right) = 0.$$

Числовой пример решения уравнений (28) будем строить для следующего случая:

$$A_{11} = 3\xi, A_{22} = 4\xi, A_{33} = 5\xi, A_{12} = -2\xi, B_{11} = b_0, B_{22} = 7b_0, B_{33} = -5b_0, B_{12} = -12b_0, \\ B_{13} = 8b_0, B_{23} = 5b_0, C_{11} = 10c_0, C_{22} = 6c_0, C_{33} = 8c_0, s_3 = c_0, a_0 = \frac{1}{3}, a'_0 = \frac{2\sqrt{2}}{3}. \quad (29)$$

Пусть  $m = 3\frac{b_0}{\xi}$ . Если в последнем равенстве в (28) положить  $C'_2 = \frac{2C_2B_1B'_1}{B_1^2 - B_1'^2}$ , то, с учетом (8), (15), имеем:

$$C_{12} = \frac{2(171b_0^2 + 80c_0\xi)}{39\xi}, C_{23} = \frac{20(9b_0^2 - 4c_0\xi)}{39\xi}, C_{13} = \frac{32(9b_0^2 - 4c_0\xi)}{39\xi}, \\ s_1 = \frac{-2(456b_0^2 + c_0\xi + 351b_0k_0)}{39\xi}, s_2 = \frac{-5(456b_0^2 + c_0\xi + 351b_0k_0)}{156\xi}, \quad (30) \\ \dot{\varphi} = \frac{8\sqrt{2}(9b_0^2 - 4c_0\xi)(5\cos\varphi + 8\sin\varphi) + 61c_0\xi - 1980b_0^2 - 1053b_0k_0}{468b_0}, \\ \lambda(t) = \frac{4\sqrt{2}(10c_0\xi - 3b_0^2)(5\cos\varphi + 8\sin\varphi)}{117b_0} + \frac{6669b_0k_0 - 305c_0\xi + 9900b_0^2}{468b_0}.$$

Если же в последнем равенстве системы (28) выражение во второй скобке равно нулю, то на основании (7) получим квадратное уравнение на  $m$ :

$$a_0'^2 (A_{22} - A_{11})^2 m^2 + 2a_0'^2 B_{11} (A_{22} - A_{11}) m - a_0'^2 (B_{23}^2 + B_{13}^2) + a_0'^2 B_{11}^2 = 0,$$

откуда с учетом (29) найдем  $m = \left(-1 + \frac{\sqrt{178}}{4}\right) \frac{b_0}{\xi}$ . Положим  $C_{12} = 5c_0$ ,

$$C_{13} = \frac{\sqrt{178} [7b_0^2 (97 - 4\sqrt{178}) - 164\xi c_0]}{712\xi}, C_{23} = \frac{3\sqrt{178} [9b_0^2 (97 - 4\sqrt{178}) - 160\xi c_0]}{2848\xi}, \\ s_2 = \frac{\sqrt{178} [480\xi c_0 - b_0^2 (12077 - 164\sqrt{178}) + 720k_0 b_0 (4 - \sqrt{178})]}{8544\xi}, \quad (31) \\ s_1 = \frac{\sqrt{178} [108\xi c_0 - 5b_0^2 (745 - 4\sqrt{178}) + 288k_0 b_0 (4 - \sqrt{178})]}{2136\xi}.$$

Зависимость  $\varphi(t)$  найдем из (15)

$$\dot{\varphi} = \frac{U_2(\varphi)}{V_1(\varphi)}, \quad (32)$$

где

$$U_2(\varphi) = 7209\sqrt{2} \left\{ 4 \left[ b_0^2 (97 - 4\sqrt{178}) - 20\xi c_0 \right] \cos 2\varphi + \left[ b_0^2 (97 - 4\sqrt{178}) - 32\xi c_0 \right] \sin 2\varphi \right\} + \\ + 4(2\sqrt{178} - 89) \left\{ \left[ 11664b_0k_0 + 81b_0^2 (17\sqrt{178} + 28) - 68(\sqrt{178} + 4)\xi c_0 \right] \cos \varphi + \right. \\ \left. + \left[ -2430b_0k_0 - 27b_0^2 (8 + 13\sqrt{178}) - 20(4 + \sqrt{178})\xi c_0 \right] \sin \varphi \right\}, \quad (33) \\ V_1(\varphi) = 173016\xi b_0 (8\cos\varphi - 5\sin\varphi).$$

Функция (8) такова:

$$\lambda(t) = \frac{2\sqrt{2}b_0}{3} (5\cos\varphi + 8\sin\varphi) + 3k_0 - 5\xi\dot{\varphi}. \quad (34)$$

Таким образом, в случае  $m \neq 0$  построено два примера разрешимости условий существования полурегулярных прецессий, которым соответствуют решения (30) и (31)–(34).

**Выводы.** В статье получены новые классы движений гиростата с переменным гиростатическим моментом под действием потенциальных и гироскопических сил. Они соответствуют маятниковым движениям и полурегулярным прецессиям гиростата, которые характеризуются постоянством скорости прецессии.

#### РЕЗЮМЕ

Розглянуто умови існування напіврегулярних прецесій першого типу гіростата під дією потенційних і гіроскопічних сил. У випадку змінного гіростатичного моменту побудовано нові розв'язки рівнянь руху гіростата.

*Ключові слова:* гіростат, потенційні і гіроскопічні сили, прецесії, розв'язки рівнянь.

#### SUMMARY

The conditions of existence of the first type semi regular gyrostat's precessions under the action of potential and gyroscopic forces are considered. In the case of variable gyrostatic moment the new solutions of gyrostat movement equations are obtained.

*Keywords:* gyrostat, potential and gyroscopic forces, precessions, solutions of equations.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горр Г.В. Прецессионные движения в динамике твердого тела и в динамике систем связанных твердых тел / Г.В. Горр, А.В. Мазнев, Е.К. Щетинина. – Донецк: ДонНУ, 2009. – 222 с.
2. Горр Г.В. Классические задачи динамики твердого тела / Г.В. Горр, Л.В. Кудряшова, Л.А. Степанова. – К.: Наук. Думка, 1978. – 296 с.
3. Горр Г.В. Динамика гиростата, имеющего неподвижную точку / Г.В. Горр, А.В. Мазнев. – Донецк: ДонНУ, 2012. – 364 с.
4. Yehia H. M. On the motion of a rigid body acted upon by potential and gyroscopic forces, I: The equations of motion and their transformations / H.M. Yehia // J. Mecan. Theor. Appl. – 1986. – Vol. 5, No 5. – P. 742-745.
5. Волкова О.С. Маятниковые вращения тяжелого гиростата с переменным гиростатическим моментом / О.С. Волкова, И.Н. Гашененко // Механика твердого тела. – 2009. – Вып. 39. – С. 42-49.
6. Мазнев А.В. Прецессионные движения гиростата с переменным гиростатическим моментом под действием потенциальных и гироскопических сил / А.В. Мазнев // Механика твердого тела. – 2010. – Вып. 40. – С. 91-104.
7. Мазнев А.В. О прецессии сферического гиростата с переменным гиростатическим моментом в поле силы тяжести / А.В. Мазнев // Вестник Донецкого нац. ун-та. Серия А: Естественные науки. – 2011. – № 1. – С. 14-18.
8. Мазнев А.В. Прецессионно-изоконические движения второго типа в задаче о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом / А.В. Мазнев, Г.А. Котов // Вестник Донецкого нац. ун-та. Серия А: Естественные науки. – 2012. – № 1. – С. 79-83.
9. Возняк А.А. Полурегулярные прецессии первого типа в задаче о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом под действием потенциальных и гироскопических сил / А.А. Возняк // Труды ин-та прикладной математики и механики НАН Украины. – 2012. – Т. 24. – С. 45-57.

*Поступила в редакцию 02.09.2013 г.*

УДК 539.3

**ВАРІАНТ ЧИСЛОВОЇ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЗУМОВЛЕНОГО СТРУКТУРНИМИ ПЕРЕТВОРЕННЯМИ ЗАЛИШКОВОГО НАПРУЖЕНОГО СТАНУ СТАЛЕВИХ ПЛАСТИН ЗА НАГРІВУ РУХОМИМИ РОЗПОДІЛЕНИМИ ДЖЕРЕЛАМИ ТЕПЛА**

О. Р. Гачкевич<sup>1</sup>, Т. В. Козакевич<sup>1</sup>, М. Гаск<sup>2</sup><sup>1</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, м. Львів<sup>2</sup>Політехніка Опольська, м. Опольє, Польща

Розроблено, ґрунтуючись на методах зважених залишків та скінчених елементів, варіант методики числового визначення фазового складу та залишкового напруженого стану сталевих низьколегованих маловуглецевих тонких пластин при локальному високотемпературному нагріву рухомими нормально розподіленими джерелами тепла.

*Ключові слова:* високотемпературний нагрів, монотонне охолодження, рухомі розподілені джерела тепла, фазовий склад, залишковий напружений стан, методи зважених залишків та скінчених елементів.

**Вступ.** При термообробці (фрезуванні, шліфуванні, зварюванні, відпалі, відпуску і т.п.) сталевих виробів, яка, як правило, є високотемпературною, в зонах термічного впливу можуть відбуватись структурні перетворення і виникати зумовлені ними залишкові напруження. Від величини відсоткового вмісту фазових складових та відповідних напружень суттєво залежать кінцеві функціональні та механічні властивості виробів. Тому проблема опису і дослідження розподілу фазового складу та напруженого стану в сталевих виробах при термічних впливах є актуальною і важливою для практичних застосувань.

Виходиться з адаптованої до випадку тонких пластин за нагріву рухомими розподіленими джерелами тепла відомої математичної моделі опису [1, 2] залишкових структурних фазових складових та зумовлених ними напружень у сталевих маловуглецевих низьколегованих тілах за монотонного охолодження зі стану з наявними аустенізованими областями, яка ґрунтується на приведених у літературі статистичних залежностях відсоткового вмісту фазових складових (мартенситу, бейніту і ферито-перліту, що утворюються при розпаді аустеніту) від часу перебування точки тіла в діапазоні температур поліморфних перетворень та хімічного складу сталі. На цій основі запропоновано числову методику визначення цих залишкових фазового і напруженого станів у розглядуваних пластинах, яка зводиться до наступної триетапної розрахункової схеми:

- постановка і розв'язування відповідної двовимірної нестационарної задачі теплопровідності для тонкої пластини за локального високотемпературного нагріву різного типу рухомими розподіленими джерелами тепла; окреслення ізотерм на основі розв'язків цієї задачі теплопровідності;
- розробка з врахуванням ізотерм алгоритму визначення часу перебування точки в інтервалі температур ( $850^{\circ}\text{C} \div 500^{\circ}\text{C}$ ) поліморфних перетворень (прийнятому в вихідних статистичних даних) за монотонного охолодження; визначення, з використанням відомих аналітичних інтерполяційних залежностей відсоткового вмісту наявних залишкових фазових складових: мартенситу, бейніту і ферито-перліту від часу перебування точок пластини в діапазоні температур поліморфних перетворень при монотонному охолодженні та хімічного складу сталі;
- формулювання в переміщеннях та розв'язування задачі про знаходження залишкових напружень за підходу методу умовних залишкових деформацій при відомій (у відповідності до принципу адитивності) деформації, викликаний різним відсотковим вмістом наявних фазових складових за встановленої зміни питомого об'єму всіх складових у процесі перетворень.

**Вихідні положення та припущення.** Запропоновано основу на методі зважених залишків (зокрема, методі Гальоркіна) та методі скінчених елементів (МСЕ) [3, 4], методику чисельного послідовного розв'язування відповідних задач математичної фізики наявних етапів розрахункової схеми за врахування числової форми отримання результатів на кожному етапі. При цьому (щоб використати МСЕ) безмежну тонку пластину моделюємо як скінчену (яка займає скінчену область  $\Omega$ ), підбираючи при подальших розрахунках розміри пластини такими, щоб результати зі заданою точністю вже не залежали від її розмірів. Тоді, згідно МСЕ розбиваємо область  $\Omega$  на скінчену кількість  $n_e$  скінчених елементів (СЕ)  $\Omega^{(i)}$ .

При цьому виконуються умови:  $\Omega = \bigcup_{i=1}^{n_e} \Omega^{(i)}$ ;  $\forall i: i = \overline{1, n_e}$ ,  $\Omega^{(i)}$  – замкнуті підобласті, множина внутрі-

шніх точок яких не порожня;  $\forall l, m: l = \overline{1, n_e}, m = \overline{1, n_e}, \Omega^{(l)} \cap \Omega^{(m)} = \emptyset, l \neq m, \forall \Omega^{(i)}$  – границя неперервна за Ліпшицом; границя  $\Gamma$  розділу тіла та зовнішнього середовища співпадає з границею відповідних елементів.

Використано одновимірні (на границі) та двовимірні (в областях) чотирикутні елементи серендипового типу [3, 4]. При розв'язуванні осесиметричних і плоских задач (з точки зору обчислювальних затрат та точності розв'язку) використано біквадратичні базисні функції (по 8 вузлів на кожному скінченному прямокутному елементі) [3, 4]. Елементи ізопараметричні: для довільного вузла СЕ з локальними координатами  $(\xi_1, \xi_2)$  відповідним вузлом у глобальних координатах є  $(x_1, x_2)$ . Складні підінтегральні вирази, які виникають при отриманні відповідних матриць скінчених елементів, обчислюються зі застосуванням числового інтегрування з використанням квадратурних формул Гауса. При розв'язанні алгебраїчних рівнянь у МСЕ використано метод Холецкого, який застосовується при симетричних і додатньо визначених матрицях.

Для підвищенні точності розв'язку використовується арифметика з подвійною точністю (з огляду на те, що сучасна обчислювальна техніка має велику кількість операційної пам'яті та швидкодію, хоча при цьому збільшується кількість використовуваної оперативної пам'яті й час обчислень). Розв'язування системи звичайних диференціальних рівнянь за нестационарних процесів здійснюється покроково.

**Задача теплопровідності.** На *першому етапі* розрахункової схеми розглядається температурна задача [5–8]. Скалярну величину  $T$  (температуру) на скінченному елементі подаємо за допомогою функцій форми:

$$T^{(i)}(\xi_1, \xi_2, \tau) = [N_t^{(i)}(\xi_1, \xi_2)] \{T^{(i)}(\tau)\},$$

де  $[N_t^{(i)}] = (N_1^{(i)}(\xi_1, \xi_2), \dots, N_8^{(i)}(\xi_1, \xi_2))$  – матриця функцій форми  $i$ -го СЕ,  $\{T^{(i)}(\tau)\}$  – вектор значень температури у вузлах скінчених елементів в момент часу  $\tau$ .

При цьому вихідна температурна початково-крайова задача у частинних похідних зводиться до системи звичайних диференціальних рівнянь відносно невідомих значень температури у вузлах розбиття:

$$[C_t](d\{T\}/d\tau) + [K_t]\{T\} = \{F_t\}, \quad (1)$$

при початкових умовах

$$\{T(0)\} = \{T_0\}, \quad (2)$$

де  $\{T_0\}$  – вектор температури зовнішнього середовища в кожному вузлі розбиття;  $[C_t]$ ,  $[K_t]$  – температурні матриці жорсткості,  $\{F_t\}$  – вектор навантаження, які мають вигляд:

$$\begin{aligned} [C_t] &= \sum_{i=1}^{n_e} \int_{\Omega^{(i)}} c\rho [N_t^{(i)}]^T [N_t^{(i)}] d\Omega, \\ [K_t] &= \sum_{i=1}^{n_e} \int_{\Omega^{(i)}} \lambda [B_t^{(i)}]^T [B_t^{(i)}] d\Omega + \sum_{i=1}^{n_e} \int_{\Omega^{(i)}} \alpha^* [N_t^{(i)}]^T [N_t^{(i)}] d\Omega, \\ \{F_t\} &= \sum_{i=1}^{n_e} \int_{\Omega^{(i)}} \bar{Q} [N_t^{(i)}]^T d\Omega + \sum_{i=1}^{n_e} \int_{\Omega^{(i)}} \alpha^* \cdot t_c [N_t^{(i)}]^T d\Omega. \end{aligned} \quad (3)$$

Тут  $[B_t^{(i)}]$  – матриця похідних функцій форми на  $i$ -му скінченному елементі,  $c$  – питома теплоємність,  $\rho$  – густина матеріалу,  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності,  $\bar{Q}$  – приведена (віднесена до одиниці товщини) потужність джерел тепла,  $\alpha^* = \alpha / 2h$  – коефіцієнт теплообміну,  $h$  – півтовщина пластини,  $t_c$  – температура навколишнього середовища,  $T$  – знак транспонування.

Задачу Коші (1) – (2) за розбиття по часу (проміжку  $[0, \tau_k]$ ) на дискретну множину точок  $\tau_0, \tau_1, \dots$  з кроком  $\Delta\tau_n$ ) зводимо до системи нелінійних алгебраїчних рівнянь:

$$\begin{aligned} ([C_t] + \Theta\Delta\tau_n [K_t])\{T\}_{n+1} &= ([C_t] - (1 - \Theta)\Delta\tau_n [K_t])\{T\}_n + \\ &= ([C_t] - (1 - \Theta)\Delta\tau_n [K_t])\{T\}_n + (1 - \Theta)\{F_t\}_n \Delta\tau_n + \Theta\{F_t\}_{n+1} \Delta\tau_n, \end{aligned} \quad (4)$$

де індексами  $n, n+1$  вказано значення величин відповідно в момент часу  $\tau_n, \tau_{n+1}$ ,  $\Theta = 0.66667$  (метод Гальоркіна). Система алгебраїчних рівнянь (4) розв'язується за допомогою методу Холецкого.

На початковому етапі дії джерела виникає нестационарне температурне поле, при якому прилегла до джерела область нагріву тіла розширюється з часом, а температура у кожній точці підвищується, прямуючи до деякого граничного значення (період теплонасичення). З часом розміри нагрітої області та температура

в ній усталюються. Навколо джерела тепла встановлюється незмінне температурне поле, яке переміщується разом з джерелом тепла (квазістаціонарне температурне поле) [9, 10]. Знайдено розподіли температури за квазістаціонарного поля, що переміщається разом з рухомих джерелом тепла (так званий усталений тепловий режим). Використано принцип «накладення джерел», який описаний у роботах [9, 10]: якщо в тілі за лінійних граничних умов діють декілька джерел тепла, то викликані окремими джерелами просторово-часові температурні поля не впливають одне на друге і можуть сумуватися (утворюючи одне поле спільної дії).

**Визначення фазового складу.** На *другому* етапі розрахункової схеми за отриманим температурним полем (за усталеного теплового режиму), обчислюється фазовий склад маловуглецевої низьколегованої сталевий пластини. Для цього використовується дискретизація області з температурної задачі (першого етапу) та будуються попередньо ізотерми (за відомими розв'язками задачі першого етапу) при певних критичних температурах:  $T_m (\approx 500^{\circ}C)$  – температурі мінімальної стійкості аустеніту,  $A_{c1} (\approx 723^{\circ}C)$  – температурі початку аустенізації,  $A_{c3} (\approx 850^{\circ}C)$  – температурі повної аустенізації.

Основним параметром, який визначає фазовий склад у використаному підході, є час перебування точок пластини за монотонного охолодження у температурному проміжку поліморфних перетворень для сталей даного типу (від температури  $A_{c3}$  до  $T_m$ ). На основі побудованих ізотерм знаходимо час  $\tau^*$  охолодження в проміжку від  $A_{c3}$  до  $T_m$  для точок, температура яких задовольняє умові  $T' \geq A_{c3}$  і час  $\tau^{**}$  охолодження від температури  $T'$  до  $T_m$  для точок, температура яких задовольняє умові  $A_{c1} \leq T' < A_{c3}$ .

При встановлених  $\tau^*$  і  $\tau^{**}$  для кожної точки тіла відсотковий вміст фазових складових (мартенситу, бейніту та ферито-перліту) визначається за відомими інтерполяційними залежностями, отриманими узагальненням даних статистичної обробки термкінетичних діаграм розпаду аустеніту у взірцях [11], в яких фазовий склад пов'язується з приведеною тривалістю  $\tau^0$  (за яку приймається відповідно  $\tau^*$  або  $\tau^{**}$ ) перебування точок тіла в практичному діапазоні температур поліморфних перетворень за монотонного охолодження та хімічним складом сталі.

**Обчислення залишкових напружень.** На *третьому* етапі розрахункової схеми використано метод зважених залишків та МСЕ для розв'язання двовимірної плоскої задачі теорії пружності в переміщеннях з врахуванням деформації, викликані структурними перетвореннями (відсотковим вмістом фазових складових, обчисленому на другому етапі). Компоненти вектора переміщення  $\{u\} = (u_1, u_2)^T$  на СЕ записано у вигляді:

$$\{u^{(i)}\} = [N_u^{(i)}] \{U^{(i)}\},$$

де  $[N_u^{(i)}]$  – матриця функцій форми СЕ для векторної величини,  $\{U^{(i)}\}$  – значення компонент вектора переміщення  $\{u\}$  у вузлах СЕ.

Двовірну плоску задачу теорії пружності, що описує залишкові напруження, сформульовано на основі методу умовних залишкових деформацій [12]. При цьому повна деформація  $\hat{\epsilon}$ , яка відповідає наявним в тілі залишковим напруженням  $\hat{\sigma}$ , за відомої залишкової деформації  $\hat{\epsilon}^0$  за натурального теплового стану тіла є рівна сумі цієї деформації і пружної  $\hat{\epsilon}^p$ . Пружна деформація  $\hat{\epsilon}^p$  визначається законом Гука. Компоненти тензорів напружень і деформацій задовольняють умови (рівняння) механічної рівноваги [12], рівняння сумісності повної деформації [12], а також граничні умови.

Співвідношення між напруженнями  $\{\sigma\}^T = \{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_{12}\}^T$  і деформаціями  $\{\epsilon\}^T = \{\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_{12}\}^T$  та геометричні співвідношення мають відповідно вигляд:

$$\{\sigma\} = [D] \{\epsilon - \epsilon_v\}, \quad (5)$$

$$\{\epsilon\} = [B] \{u\}, \quad (6)$$

де

$$[D] = \frac{E}{1-\nu^2} \begin{bmatrix} 1 & \nu & 0 \\ \nu & 1 & 0 \\ 0 & 0 & (1-\nu)/2 \end{bmatrix}, \quad [B] = \begin{bmatrix} \partial/\partial x_1 & 0 \\ 0 & \partial/\partial x_2 \\ \partial/\partial x_2 & \partial/\partial x_1 \end{bmatrix},$$

$E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – коефіцієнт Пуасона для відповідного матеріалу. Тут

$$\{\epsilon_v\} = \beta_m \xi_m + \beta_b \xi_b + \beta_{fp} \xi_{fp} - \quad (7)$$

зумовлена фазовими змінами залишкова об'ємна (структурна) деформація [1, 2, 13–15], де  $M$ ,  $B$ ,  $FP$  – відповідно відсотковий вміст мартенситної ( $M$ ), бейнітної ( $B$ ) та ферито-перлітної ( $FP$ ) складової

фазового складу, отримана у відповідності до принципу адитивності деформації, викликаной різним відсотковим вмістом наявних фазових складових за відомих їх питомих об'ємів;  $\xi_m = 0.01 \cdot M$ ,  $\xi_b = 0.01 \cdot B$ ,  $\xi_{fp} = 0.01 \cdot FP$ . Деформація (7) відповідає, за врахування відомих експериментальних даних [1, 2, 11, 15], зміні питомого об'єму вихідного ферито-перліту ( $V_{FP} \equiv 1/\rho_{FP} = 0.1274 \cdot 10^{-3}$ , м<sup>3</sup>/кг, де  $\rho_{FP}$  – густина ферито-перліту) при аустенізації та наступній зміні питомого об'єму аустеніту ( $V_A \equiv 1/\rho_A = 0.1227 \cdot 10^{-3}$ , м<sup>3</sup>/кг, де  $\rho_A$  – густина аустеніту) на відсоткові об'ємні частини мартенситу ( $V_M \equiv 1/\rho_M = 0.1282 \cdot 10^{-3}$ , м<sup>3</sup>/кг, де  $\rho_M$  – густина мартенситу), бейніту ( $V_B \equiv 1/\rho_B = 0.1277 \cdot 10^{-3}$ , м<sup>3</sup>/кг, де  $\rho_B$  – густина бейніту) та ферито-перліту ( $V_{FP}$  вихідного) [15]. При цьому отримано такі значення коефіцієнтів  $\beta_m = 0.002093$ ,  $\beta_b = 0.000785$ ,  $\beta_{fp} = 0$ .

Сформульовану двовимірну плоску задачу теорії пружності для тонкої пластини в переміщеннях (за врахування структурної деформації при фазових перетвореннях в сталевих тілах), використовуючи МСЕ, зводимо до системи нелінійних алгебраїчних рівнянь відносно значень переміщень  $\{U\}$  у вузлах скінчених елементів (у випадку відсутності об'ємної сили та крайових навантажень)

$$[K_u]\{U\} = \{F_u\}, \tag{7}$$

де  $[K_u]$ ,  $\{F_u\}$  – відповідно матриця жорсткості і вектор навантаження, які мають наступний вигляд:

$$[K_u] = \sum_{i=1}^{n_e} \int_{\Omega^{(i)}} [B_u^{(i)}]^T [D^{(i)}] [B_u^{(i)}] d\Omega, \tag{8}$$

$$\{F_u\} = \sum_{i=1}^{n_e} \int_{\Omega^{(i)}} [B_u^{(i)}]^T [D^{(i)}] \{\varepsilon_v^{(i)}\} d\Omega. \tag{9}$$

Тут  $[B_u^{(i)}] = [B][N_u^{(i)}]$ . Залишкові напруження за відомих переміщень знаходимо, з використанням співвідношень (5), (6).

Напружений стан оцінюється на основі інваріантної величини – інтенсивності напружень  $\sigma_{int}$  (яка не залежить від вибраної при розв'язанні задачі геометричної системи відліку).

Зауважимо, що при розв'язуванні складових задач визначення температури і залишкових напружень з використанням МСЕ виникає необхідність створення програмного модуля дискретизації області. Даний модуль використовується два рази. При цьому для температурної задачі область обчислення є більшою й елементи розбиття є більших розмірів. При обчисленні напруженого стану розглядаються відповідно менші область і елементи розбиття. Значення фазових складових у додаткових точках, які відповідають «меншому» розбиттю дообчислюються (з використанням відповідного інтерполювання).

Достовірність розв'язків розглядуваних задач механіки деформівного твердого тіла за врахування фазових перетворень забезпечується використанням строгих математичних підходів при розв'язуванні відповідних складових задач, які ґрунтуються на методи зважених залишків та МСЕ за критерію практичної збіжності (за зменшенням розмірів сітки в два рази і послідовного порівняння розв'язків); узгодженням отриманих результатів з відомими в літературі теоретичними й експериментальними даними [13, 14].

На основі викладеного розроблено програмне забезпечення в середовищі Compaq Visual Fortran Standart Edition 6.6.0, яке реалізоване в пакеті програм визначення поля температури, часу перебування розглядуваних точок тіла в діапазоні температур поліморфних перетворень, відсоткового вмісту фазових складових за розпаду аустеніту та обчислення значень компонент та інтенсивності залишкових напружень.

**Приклад.** Розглянуто два (основне і додаткове) рухомі нормально розподілені джерела, які рухаються в напрямі осі  $0x_1$  з постійною швидкістю  $v$  (рис. 1). Тут і далі на рисунках стрілка над рисунками вказує

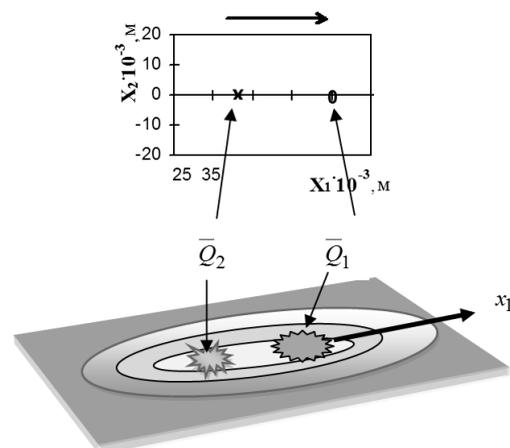


Рис. 1. Схема просторової локалізації двох джерел тепла

напряг руху джерел;  $o$  – місце розташування центра  $\bar{Q}_1$  головного джерела,  $x$  – місце центра додаткового  $\bar{Q}_2$ .

Система двох рухомих нормально розподілених джерела тепла описується формулою [9, 10]

$$\bar{Q} \equiv \bar{Q}_1 + \bar{Q}_2 = \frac{Q_1^*}{2\pi\bar{\sigma}} \exp\left[-\frac{x_2^2 + (x_1 - x_1^0)^2}{2\bar{\sigma}}\right] + \frac{Q_2^*}{2\pi\bar{\sigma}} \exp\left[-\frac{x_2^2 + (x_1 - x_1^*)^2}{2\bar{\sigma}}\right], \quad (10)$$

де  $Q_1^*$  і  $Q_2^*$  – параметри потужності відповідно, основного і додаткового джерел тепла (кВт/м),  $x_1$  – координата вздовж лінії руху (м),  $x_2$  – поперечна координата від центра (м),  $x_1^0 = v\tau$  (м),  $x_1^* = v\tau - L$  (м),  $L$  – віддаль між центрами локалізації основного і додаткового джерел тепла (м),  $\bar{\sigma}$  – параметр розсіювання (м<sup>2</sup>). Розглядаються нормально розподілені джерела тепла (густина енергії яких є розподілена по нормальному (Гаусовому) закону). Такі розподіли створюють стандартні електричні, електромагнітні, інфрачервоні і ін. промислові нагрівачі [9, 10].

При обчисленнях наявні параметри і характеристики матеріалу для пластини з маловуглецевої низьколегованої сталі 17Г1С з хімічним складом: Mn = 1.35 %, C = 0.175 %, Si = 0.5 %,  $\bar{\sigma} = 30 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>; при  $t_c = 20$  °С приймалися такими:  $Q_1^* = 800$  кВт/м,  $v = 2 \cdot 10^{-3}$  м/с,  $\lambda = 4,42$  кВт/(м·°С);  $\alpha / 2h = 2,34 \cdot 10^2$  Вт/(м<sup>3</sup>·°С);  $c_p = 5,52$  КДж/(м<sup>3</sup>·°С) [16]. У праці [16] встановлено, що за теплофізичних характеристик, значення яких є постійні та рівні приведеним (визначені в [16]), розрахункові ізотерми, в задачах дугового зварювання малоуглецевих пластин і наплавки на них технологічних валиків, є досить близькі до експериментально вимірюваних. Тому в роботі виходиться з постійних характеристик значення яких встановлені в [16]. Залишкові напруження обчислено за природнього стану, коли значення механічних характеристик відповідають кімнатній температурі 20°С. Наявний фазовий склад, який утворився за охолодження до 500°С, не змінюється за подальшого охолодження (результати встановлені при отриманні термокінетичних діаграм розпаду аустеніту [1, 2, 11, 13, 14]).

Проаналізовано вплив додаткового джерела тепла  $\bar{Q}_2$ . Встановлено, що таким джерелом можна коригувати фазовий склад пластини в напрямі зменшення вмісту мартенситної складової при відповідному зменшенні максимальних значень інтенсивності залишкових напружень  $\sigma_{int}$ . Проаналізовані ізотерми, фазовий склад та залишкові структурні напруження при зміні параметра  $L$  в межах  $20 \cdot 10^{-3} \div 30 \cdot 10^{-3}$  м і параметра потужності  $Q_2^*$  в межах 40÷200 кВт/м (рис. 2).

На рис. 2, 3 приведено для одного з розглядуваних варіантів результати розподілів температур, фазових складових та компонент залишкових напружень при двох джерелах тепла (лінії відповідають: 1 – 500 °С; 2 – 723 °С; 3 – 850 °С; 4 – мартенситу, 5 – бейніту, 6 – ферито-перліту, %; 7 –  $\sigma_{11}$ , 8 –  $\sigma_{22}$ , 9 –  $\sigma_{int}$ , МПа).

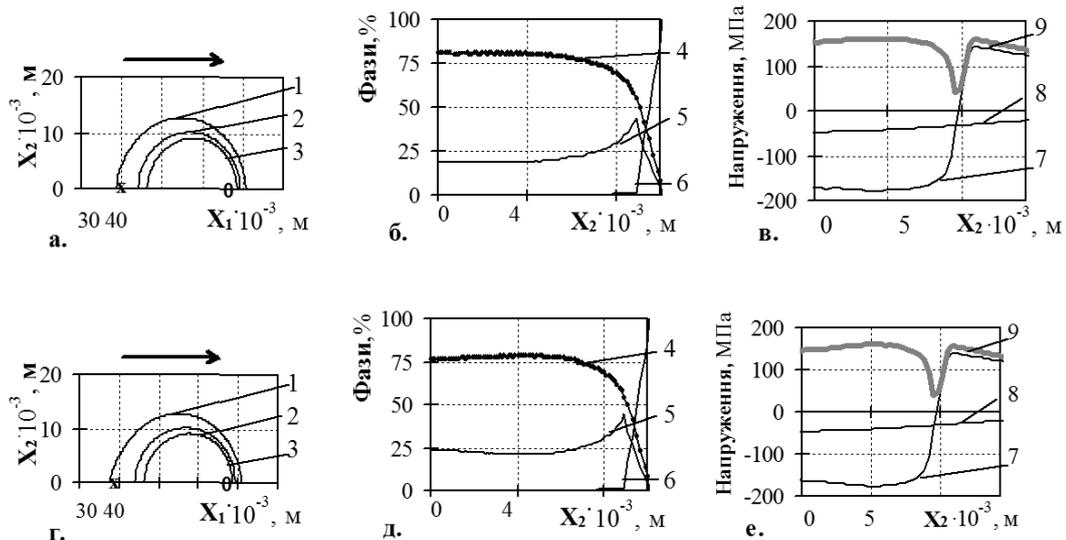


Рис. 2. Ізотерми (а,г), розподіл фаз (в,д) та залишкових напружень (в,е) у пластині при  $L = 30 \cdot 10^{-3}$  м і параметри потужності  $Q_2^*$  відповідно: 40 кВт/м – (а,б,в); 80 кВт/м – (г,д,е).

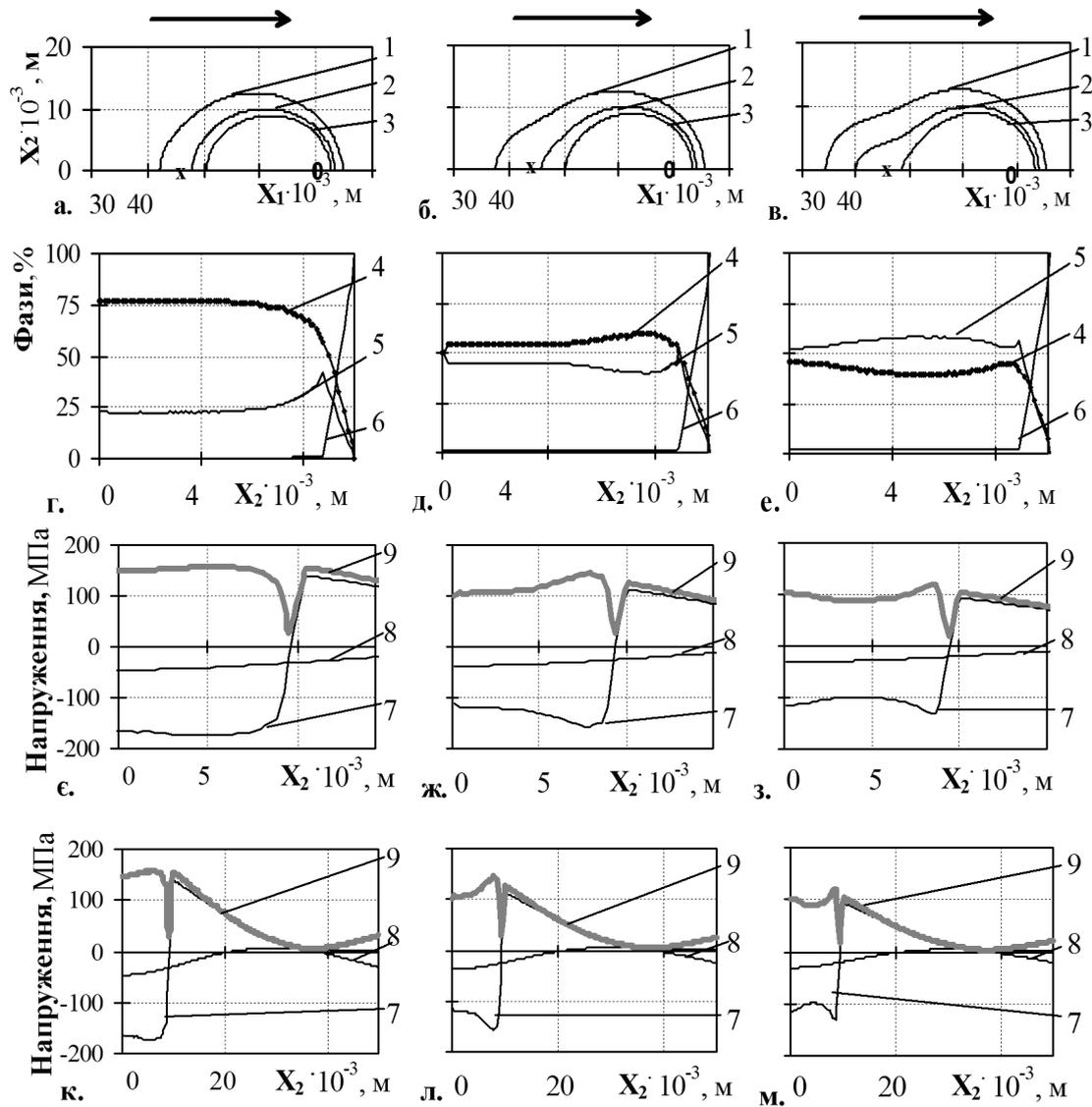


Рис. 3. Ізотерми (а-в), розподіл фаз (г-е) та залишкових напружень за різного масштабу (є-з) при  $L = 20 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  і параметрі потужності  $Q_2^*$  відповідно: 40 кВт/м – (а,г,є,к); 80 кВт/м – (б,д,ж,л); 160 кВт/м – (в,є,з,м)

Видно, що максимальний вміст мартенситу є чутливим до віддалі  $L$  між основним і додатковим джерелами тепла. Найбільшого пониження вмісту мартенситу та рівня залишкових напружень при одному додатковому джерелі досягається при віддалі  $L = 25 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  та параметрі  $Q_2^* = 160 \text{ кВт/м}$  (рис. 3, в, е, з, м).

**Висновки.** Розроблено числову методику визначення залишкових відсоткового вмісту фазових складових: мартенситу, бейніту і ферито-перліту та зумовлених ними напружень у маловуглецевій низьколегованій тонкій пластині за технологічного нагріву системою рухомих розподілених джерел тепла з різними центрами локалізації.

При числовому розв'язуванні сформульованих складових задач наявних трьох етапів запропонованої розрахункової схеми поставленої вихідної комплексної задачі механіки про визначення залишкового напруженого стану тонкої пластини за врахуванням структурних перетворень, використано метод зважених залишків у поєднанні з методом скінчених елементів

Опрацьовано пакет програм для реалізації розглянутої триетапної числової методики розрахунку фазового складу та залишкових напружень. Програмне забезпечення дозволило провести цикл досліджень при широкому діапазоні зміни параметрів.

Отримано, що при додатковому джерелі тепла  $\bar{Q}_2$  (зі своїм центром локалізації) вибором параметра розміщення (за  $L = 20 \div 30 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ) і потужності (за  $Q_2^* = 40 \div 200 \text{ кВт/м}$ ), можна керувати залишковими фазовим складом сталі та напруженим станом. Додатковим (раціональним) джерелом нагріву, параметр

потужності якого у п'ять разів менший ніж основний ( $Q_2^*=160$  кВт/м,  $L=25\cdot 10^{-3}$ м), можна зменшити максимальний вміст мартенситу в 1.8 раз (рис. 3 (в,е,з,м)) і до 35% понизити значення максимальної інтенсивності напружень  $\sigma_{int}$ .

## РЕЗЮМЕ

Разработан, основываясь на методах взвешенных невязок и конечных элементов, вариант методики численного определения фазового состава и остаточного напряженного состояния стальных низколегированных малоуглеродистых тонких пластин при локальном высокотемпературном нагреве подвижными нормально распределенными источниками тепла.

*Ключевые слова:* высокотемпературный нагрев, монотонное охлаждения, подвижные распределенные источники тепла, фазовый состав, остаточное напряженное состояние, методы взвешенных остатков и конечных элементов.

## SUMMARY

Numerical method, based on weighted residues method and finite elements method, for definition of phase distribution and residual stresses of low carbon low alloyed thin steel plates subjected to local high-temperature heating of moving normally distributed heat sources is developed.

*Keywords:* high-temperature heating, monotonous cooling, moving normally distributed heat sources, phase composition, residual stress state, weighted residual method and finite elements method.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зайффарт П. Расчетные модели для оценки механических свойств металла ЗТВ при сварке низколегированных сталей / П. Зайффарт, О. Г. Касаткин // Микроструктура и свойства. – 2002. – № 2. – С. 103-106.
2. Seyffarth P. Rechnerische Bestimmung der prozentualen Gefügezusammensetzung in der Wärmeeinflusszone niedriglegierter Stähle / P. Seyffarth, O.G. Kassatkin // ZIS-Mitteilungen. – 1984. – Vol. 26, No 12. – S. 1284-1292.
3. Ibrahimbegovic A. Nonlinear Solid Mechanics: Theoretical Formulations and Finite Element Solution Methods / A. Ibrahimbegovic. – Springer, 2009. – 574 p.
4. Zienkiewicz O. C. The Finite Element Method for Solid and Structural Mechanics / O. C. Zienkiewicz, R. L. Taylor. – London : Butterworth Heinemann, 2005. – 631 p.
5. До питання про розрахунок фазового складу і відповідних йому залишкових напружень при неоднорідному нагріві тонких сталевих пластин / О. Гачкевич, В. Асташкін, Б. Дробенко, Т. Козакевич // машинознавство. – 2009. – № 12 (150). – С. 3-8.
6. К вопросу о расчете влияния легирующих элементов на фазовое и напряженное состояние стальной пластины при нагреве подвижным источником / О. Р. Гачкевич, В. И. Асташкин, Б. Д. Дробенко, Т. В. Козакевич // Теоретическая и прикладная механика. – 2009. – Вып. 46. – С. 19-28.
7. Calculation of the phase content of a steel plate at local heating / O. Hachkevych, V. Astashkin, T. Kozakevych et al. // Metallic Materials (Kovové Materiály). – 2007. – Vol. 45, No 6. – P. 319-325.
8. Uniform phase content optimal local heating of thin steel plates / V. Astashkin, O. Hachkevych, R. Kushnir, et al. // Optimization of production processes; edit. M. Gajek. – Opole, Oficyna wydawnicza Politechniki Opolskiej : Studia i monografie, 2008. – Z. 238, Ch. 1. – S. 11-21.
9. Рыкалин Н. Н. Расчеты тепловых процессов при сварке / Н. Н. Рыкалин. – М. : Машгиз, 1951. – 296 с.
10. Рыкалин Н. Н. Тепловые процессы при сварке плавлением / Н. Н. Рыкалин, А. И. Пугин. – М. : Профиздат, 1959. – 96 с.
11. Seeffarth P. Großer Atlas Schweiß ZTU – Schaubilder / P. Seeffarth, B Meyer., A. Scharff. – Düsseldorf : Deutscher Verlag für Schweißtechnik DVS – Verlag GmbH., 1992. – 175 S.
12. Кир'ян В. І. Механіка руйнування зварних з'єднань металоконструкцій / В. І. Кир'ян, В. А. Осадчук, М. М. Николишин. – Львів : СПОЛОМ, 2007. – 320 с.
13. Бокота А. Моделирование остаточных напряжений при лазерной сварке / А. Бокота, В. Пекарска // Автоматическая сварка. – 2008. – № 6. – С. 25-30.
14. Пекарска В. Численное моделирование структуры металла в ЗТВ при сварке стали повышенной прочности / В. Пекарска // Автоматическая сварка. – 2008. – № 4. – С. 9-14.
15. Жукевич – Стоша А. В. Процесс закалки и метод численного определения возникающих напряжений / А. В. Жукевич-Стоша // Журнал технической физики. – 1940. – Т. 10, вып. 6. – С. 478-490.
16. Мельник Ю.П. Особенности цикла сварки низкоуглеродистой стали под водой / Ю.П. Мельник, И.М. Савич, Е.В. Глухова // Автоматическая сварка. – 1976. – № 1. – С. 17-21.

Надійшло до редакції 21.08.2013 р.

УДК 539.3:534.1

**ВТОРЫЕ ГАРМОНИКИ ВОЛН ЛЯВА В АНИЗОТРОПНЫХ СЛОЕ НА ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ ПРИ ЖЕСТКОМ ЗАКРЕПЛЕНИИ ИЛИ МЕМБРАННОМ ПОКРЫТИИ ВНЕШНЕЙ ГРАНИ**

*Н.В. Жоголева*

*Институт прикладной математики и механики НАН Украины, г. Донецк*

Получено численно-аналитическое решение задачи о нелинейных ангармонических возмущениях при распространении волны Лява в кристаллическом слое класса  $m3m$  кубической системы на упругом кристаллическом полупространстве этого же класса анизотропии. Рассматриваются два варианта краевых условий на внешней грани слоя: ее жесткое закрепление либо наличие тонкого нерастяжимого покрытия. Проведены численные исследования характеристик нелинейных вторых гармоник для волн из низших ветвей дисперсионных спектров волн Лява применительно к слою из монокристалла германия на полупространстве из монокристалла кремния.

*Ключевые слова:* полупространство кремния, слой монокристалла германия, закрепление внешней грани, мембранное покрытие внешней грани, волны Лява, ангармонические возмущения, нелинейные вторые гармоники, амплитудно-частотные характеристики.

**Введение.** Задача исследования нелинейных эффектов при распространении поверхностных упругих волн в течении длительного времени представляет фундаментальный и прикладной интерес как одна из актуальных проблем динамики деформируемого твердого тела. По достаточно широкому кругу аспектов она изучалась в работах [1–3]. Вместе с тем, при исследовании нелинейных ангармонических возмущений в монохроматических волнах Лява учет фактора анизотропии упругого слоя и идеально контактирующего с ним упругого полупространства стал предметом анализа лишь в последние годы [2, 3]. Используемый здесь подход ранее применялся в работах [4–6]. Вопрос же об исследовании влияния на нелинейные ангармонические эффекты типа граничных условий на внешней грани анизотропного слоя является открытой задачей и рассматривается в данной статье.

Целью данной работы является получение и анализ представлений для вторых гармоник волн Лява в анизотропном слое из монокристалла кубической системы, лежащем на полупространстве из монокристалла аналогичного класса анизотропии.

**Постановка задачи.** Рассматривается составная волноводная структура, образуемая анизотропным кристаллическим слоем толщины  $\tilde{h}$  из материала класса  $m3m$  кубической системы и идеально контактирующим с ним кристаллическим полупространством в системе нормированных прямоугольных координат  $Ox_1x_2x_3$ ,  $x_j = \tilde{x}_j R_*^{-1}$  с нормирующим параметром  $R_* = \tilde{h}$ . Слой занимает область  $V_1 = \{-\infty < x_1, x_2 < \infty, -1 \leq x_3 \leq 0\}$ , а полупространство – область  $V_2 = \{-\infty < x_1, x_2 < \infty, 0 < x_3 < \infty\}$ . Анизотропный материал полупространства относится к тому же классу, что и материал слоя. Упруго-эквивалентные направления этих материалов являются коллинеарными и ориентированы вдоль координатных осей  $Ox_j$ . Физико-механические свойства компоненты  $V_p$  волновода характеризуются упругими постоянными второго порядка  $\tilde{c}_{ij}^{(p)}$ , третьего порядка  $\tilde{c}_{ijk}^{(p)}$ , а также плотностью  $\tilde{\rho}_p$  ( $i, j, k = \overline{1, 6}$ ;  $p = \overline{1, 2}$ ). Характеристиками динамического напряженно-деформированного состояния в составляющих  $V_p$  кусочно-однородного полупространства являются компоненты вектора динамических волновых перемещений  $\tilde{u}_j^{(p)}$  и тензора динамических напряжений  $\tilde{\sigma}_{ij}^{(p)}$ . В качестве нормирующего параметра для координатных переменных  $\tilde{x}_j$  взята величина  $R_*$ , а компоненты вектора волновых упругих перемещений  $\tilde{u}_j^{(p)}$  при переходе к безразмерным нормированным характеристикам  $u_j^{(p)}$  отнесены к амплитудному параметру  $u_* = \max_{\{x_1, x_2, x_3, t, j\}} |\tilde{u}_j(x_1, x_2, x_3, t)|$ . В свою очередь, механические напряжения и упругие постоянные в составляющих  $V_p$  отнесены к нормирующему параметру  $c_*$ . Таким образом,  $x_j = \tilde{x}_j R_*^{-1}$ ,  $u_j = \tilde{u}_j u_*^{-1}$ ,  $c_{ij}^{(p)} = \tilde{c}_{ij}^{(p)} / c_*$ ,  $c_{ijk}^{(p)} = \tilde{c}_{ijk}^{(p)} / c_*$ , а величина  $\delta = u_* / R_*$  для упругих волн малой интенсивности при выборе  $R_* = \tilde{h}$  является малым параметром.

В плоскости  $x_3 = 0$  в обоих рассматриваемых случаях задаются условия идеального контакта слоя  $V_1$  и полупространства  $V_2$

$$(\sigma_{3j}^{(1)})_{x_3=0} = (\sigma_{3j}^{(2)})_{x_3=0}, \quad (u_j^{(1)})_{x_3=0} = (u_j^{(2)})_{x_3=0} \quad (j = \overline{1,3}). \quad (1)$$

На границе  $x_3 = -1$  составного волновода в случае жесткого закрепления верхней грани слоя задаются граничные условия

$$(u_j^{(1)})_{x_3=-1} = 0, \quad (2)$$

а в случае мембранного покрытия верхней грани имеем

$$(u_1^{(1)})_{x_3=-1} = (u_2^{(1)})_{x_3=-1} = 0, \quad (\sigma_{33}^{(1)})_{x_3=-1} = 0. \quad (3)$$

Граничные условия (1)–(3) дополняются условием локализации волновых движений  $(u_2^{(2)})_{x_3 \rightarrow \infty} \rightarrow 0$ .

При анализе нелинейных эффектов в случае распространения волны Лява вдоль координатного направления  $Ox_1$  используемая модель базируется на тензорном представлении функции упругого потенциала  $\tilde{U}$

$$\tilde{U} = \frac{1}{2} \tilde{c}_{jqrk} \tilde{\varepsilon}_{jq} \tilde{\varepsilon}_{rk} + \frac{1}{6} \tilde{c}_{jqrklm} \tilde{\varepsilon}_{jq} \tilde{\varepsilon}_{rk} \tilde{\varepsilon}_{lm} \quad (j, q, r, k, l, m = \overline{1,3}); \quad (4)$$

с конечными упругими деформациями

$$\tilde{\varepsilon}_{rk} = \frac{1}{2} (\tilde{u}_{r,k} + \tilde{u}_{k,r} + \tilde{u}_{l,r} \tilde{u}_{l,k}). \quad (5)$$

В выражениях (4), (5) полагается  $u_j = u_j^{(p)}$ ,  $u_{j,k} = \partial u_j / \partial x_k$ . Безразмерные нормированные компоненты тензора напряжений  $\sigma_{jd}$ , получаемые на основе задания упругого потенциала (4) из соотношений

$$\sigma_{dj} = \partial U / \partial u_{d,j} \quad (j, d = \overline{1,3})$$

могут быть представлены суммой линейных и нелинейных составляющих

$$\sigma_{dj} = \sigma_{dj}^{(0)} + \sigma_{dj}^{(1)}. \quad (6)$$

В представлении (6)

$$\sigma_{dj}^{(0)} = [c_{djrk} u_{r,k}] \delta, \quad \sigma_{dj}^{(1)} = \left[ \frac{1}{2} c_{djrk} u_{l,r} u_{l,k} + c_{pjrk} u_{d,p} u_{r,k} + \frac{1}{2} c_{djrkml} u_{r,k} u_{l,m} \right] \delta^2. \quad (7)$$

Уравнения движения при отсутствии объемных сил можно записать в виде

$$\tilde{\rho} \ddot{\tilde{u}}_j = \partial \tilde{\sigma}_{jd} / \partial \tilde{x}_d, \quad (8)$$

где  $\tilde{\rho}$  – плотность материалов в недеформированном состоянии.

**Численно-аналитическое решение задачи.** Используется представление перемещений отрезком ряда по степеням малого параметра  $\delta$ :

$$u_j^{(p)} = u_j^{(p,l)} + \delta u_j^{(p,n)} \quad (j = \overline{1,3}), \quad (9)$$

где  $u_1^{(p,l)} \equiv u_3^{(p,l)} \equiv 0$ .

В результате подстановки представления (9) в уравнения движения (8) и краевые условия (1)–(3), а также выделении членов одного порядка малости по параметру  $\delta$  возникают задачи определения составляющих в представлении (9).

На первом этапе строится решение задач о распространении обобщенной линейной волны Лява:

$$\sigma_{2j,j}^{(p,l)} - \rho_p \ddot{u}_2^{(p,l)} = 0, \quad (10)$$

$$(u_2^{(1,l)})_{x_3=-1} = 0, \quad (\sigma_{32}^{(1,l)})_{x_3=0} = (\sigma_{32}^{(2,l)})_{x_3=0}, \quad (u_2^{(1,l)})_{x_3=0} = (u_2^{(2,l)})_{x_3=0} \quad (p = 1, 2). \quad (11)$$

В результате решения спектральной задачи (10), (11) получаются представления для линейных приближений исследуемых волн с безразмерным амплитудным параметром  $u_2^{(0)}$  и частотой  $\Omega_m$

$$u_2^{(1,l)} = u_2^{(0)} (\cos(\alpha^{(1)} x_3) - c_{44}^{(2)} \alpha^{(2)} \sin(\alpha^{(1)} x_3)) / (c_{44}^{(1)} \alpha^{(1)}), \quad u_2^{(2,l)} = u_2^{(0)} e^{-\alpha^{(2)} x_3} e^{-i(\omega t - k x_1)},$$

$$\alpha^{(1)} = ((\Omega_1 / c_{44}^{(1)})^{1/2} - k^2)^{1/2}, \quad \alpha^{(2)} = (k^2 - (\Omega_2 / c_{44}^{(2)})^{1/2})^{1/2}, \quad \Omega_j = (\rho_j R_*^2 \omega^2 / c_*)^{1/2}. \quad (12)$$

Дисперсионное соотношение, определяет зависимость между приведенным нормированным частотным параметром  $\Omega = \Omega_2 = (\rho_2 / \rho_1)^{1/2} \Omega_1$  и нормированным волновым числом  $k_n$  для обобщенных линейных волн Лява моды  $n$ . Его фрагмент приведен на рис. 1.

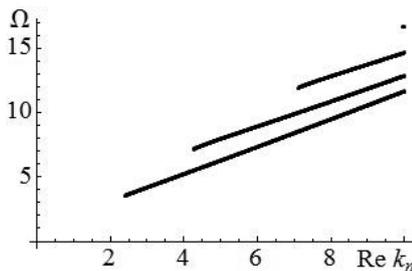


Рис. 1

На втором этапе определения характеристик нелинейных вторых гармоник строятся решения следующих неоднородных краевых задач определения компонент  $u_j^{(p,n)}$  для системы уравнений

$$\left( \sigma_{ij,j}^{(p,l)} \right)_{\bar{u}^{(p)} = \bar{u}^{(p,n)}} - \rho_p \ddot{u}_i^{(p,n)} = - \left( \sigma_{ij,j}^{(p,n)} \right)_{\bar{u}^{(p)} = \bar{u}^{(p,l)}} \quad (13)$$

с краевыми условиями в плоскости  $x_3 = 0$

$$\left( \sigma_{3i}^{(1,l)} \right)_{\bar{u}^{(1)} = \bar{u}^{(1,n)}} + \left( \sigma_{3i}^{(1,n)} \right)_{\bar{u}^{(1)} = \bar{u}^{(1,l)}} = \left( \sigma_{3i}^{(2,l)} \right)_{\bar{u}^{(2)} = \bar{u}^{(2,n)}} + \left( \sigma_{3i}^{(2,n)} \right)_{\bar{u}^{(2)} = \bar{u}^{(2,l)}}, \quad (14)$$

$$u_i^{(2,n)} = u_i^{(1,n)} \quad (i=1;3)$$

и краевыми условиями

$$u_i^{(1,n)} = 0 \quad (i=1;3) \quad (15)$$

на внешней грани  $x_3 = -1$  в случае ее жесткого закрепления, либо краевыми условиями

$$\sigma_{33}^{(1,n)} + \sigma_{33}^{(1,l)} = 0, \quad u_1^{(1,n)} = 0 \quad (16)$$

в случае наличия нерастяжимого мембранного покрытия.

Неоднородное уравнение (13) с учетом представлений для  $\left( \sigma_{ij,j}^{(p,n)} \right)_{\bar{u}^{(p)} = \bar{u}^{(p,l)}}$  принимает вид

$$\begin{aligned} & (\rho_p R_*^2 / c_*) \ddot{u}_1^{(p,n)} - c_{11}^{(p)} u_{1,11}^{(p,n)} - c_{44}^{(p)} u_{1,33}^{(p,n)} - \Delta_8^{(p)} u_{3,31}^{(p,n)} = \\ & = \Delta_3^{(p)} u_{2,1}^{(p,l)} u_{2,11}^{(p,l)} + \Delta_6^{(p)} u_{2,1}^{(p,l)} u_{2,33}^{(p,l)} + \left( \Delta_6^{(p)} + \Delta_7^{(p)} \right) u_{2,3}^{(p,l)} u_{2,31}^{(p,l)}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$(\rho_p R_*^2 / c_*) \ddot{u}_2^{(p,n)} - c_{44}^{(p)} \left( u_{2,11}^{(p,n)} + u_{2,33}^{(p,n)} \right) = 0,$$

$$\begin{aligned} & (\rho_p R_*^2 / c_*) \ddot{u}_3^{(p,n)} - c_{11}^{(p)} u_{3,33}^{(p,n)} - c_{44}^{(p)} u_{3,11}^{(p,n)} - \Delta_8^{(p)} u_{1,13}^{(p,n)} = \\ & = \Delta_3^{(p)} u_{2,3}^{(p,l)} u_{2,33}^{(p,l)} + \Delta_6^{(p)} u_{2,3}^{(p,l)} u_{2,11}^{(p,l)} + \left( \Delta_6^{(p)} + \Delta_7^{(p)} \right) u_{2,1}^{(p,l)} u_{2,13}^{(p,l)}, \end{aligned}$$

а краевые условия (14) приводятся к виду:

$$\begin{aligned} & \left( c_{44}^{(1)} \left( u_{1,3}^{(1,n)} + u_{3,1}^{(1,n)} \right) - c_{44}^{(2)} \left( u_{1,3}^{(2,n)} + u_{3,1}^{(2,n)} \right) \right)_{x_3=0} = \left( u_{2,1}^{(2,l)} u_{2,3}^{(2,l)} - u_{2,1}^{(1,l)} u_{2,3}^{(1,l)} \right)_{x_3=0}, \\ & \left( c_{12}^{(1)} u_{1,1}^{(1,n)} + c_{11}^{(1)} u_{3,3}^{(1,n)} - \left( c_{12}^{(2)} u_{1,1}^{(2,n)} + c_{11}^{(2)} u_{3,3}^{(2,n)} \right) \right)_{x_3=0} = \\ & = \frac{1}{2} \left( \Delta_7^{(2)} \left( u_{2,1}^{(2,l)} \right)^2 + \Delta_3^{(2)} \left( u_{2,3}^{(2,l)} \right)^2 - \left( \Delta_7^{(1)} \left( u_{2,1}^{(1,l)} \right)^2 + \Delta_3^{(1)} \left( u_{2,3}^{(1,l)} \right)^2 \right) \right)_{x_3=0}, \\ & \left( u_j^{(1,n)} - u_j^{(2,n)} \right)_{x_3=0} = 0 \quad (j=1,3). \end{aligned} \quad (18)$$

Соответственно условия на внешней грани слоя для случаев жесткого закрепления (15) либо нерастяжимого мембранного покрытия верхней грани (16) принимают вид:

$$\left( u_j^{(1,n)} \right)_{x_3=-1} = 0; \quad (19)$$

$$\left( u_1^{(1,n)} \right)_{x_3=-1} = 0, \quad \left( c_{12}^{(1)} u_{1,1}^{(1,n)} + c_{11}^{(1)} u_{3,3}^{(1,n)} \right)_{x_3=-1} = \frac{1}{2} \left( \Delta_7^{(2)} \left( u_{2,1}^{(2,l)} \right)^2 + \Delta_3^{(2)} \left( u_{2,3}^{(2,l)} \right)^2 \right)_{x_3=-1}. \quad (20)$$

В представлениях (17)–(20)

$$\Delta_1^{(p)} = 3c_{11}^{(p)} + c_{111}^{(p)}; \quad \Delta_2^{(p)} = c_{12}^{(p)} + 2c_{44}^{(p)} + c_{155}^{(p)}; \quad \Delta_3^{(p)} = c_{11}^{(p)} + c_{155}^{(p)}; \quad \Delta_4^{(p)} = c_{44}^{(p)} + c_{155}^{(p)};$$

$$\Delta_5^{(p)} = c_{12}^{(p)} + c_{112}^{(p)}; \quad \Delta_6^{(p)} = c_{44}^{(p)} + c_{456}^{(p)}; \quad \Delta_7^{(p)} = c_{12}^{(p)} + c_{144}^{(p)}; \quad \Delta_8^{(p)} = c_{12}^{(p)} + c_{44}^{(p)}.$$

Соотношения (17)–(20) показывают, что вторыми гармониками для линейных волн Лява являются упругие волны P-SV типа. Решения неоднородных задач (17)–(19) и (17), (18), (20), определяющие вид ангармонических возмущений для поверхностных SH-волн, находятся из соотношений сформулированных выше краевых задач в аналитической форме. Представления для  $u_j^{(p,n)}$  имеют структуру:

$$u_1^{(1,n)} = (\lambda_{11} \cos(\zeta_1^{(1)} x_3) + \lambda_{12} \cos(\zeta_2^{(1)} x_3) + \mu_{11} \sin(\zeta_1^{(1)} x_3) + \mu_{12} \sin(\zeta_2^{(1)} x_3) + A_{111} + A_{112} \cos(2\alpha^{(1)} x_3) + A_{113} \sin(2\alpha^{(1)} x_3)) E_2;$$

$$u_3^{(1,n)} = (\lambda_{31} \sin(\zeta_1^{(1)} x_3) + \lambda_{32} \sin(\zeta_2^{(1)} x_3) + \mu_{31} \cos(\zeta_1^{(1)} x_3) + \mu_{32} \cos(\zeta_2^{(1)} x_3) + A_{311} + A_{312} \sin(2\alpha^{(1)} x_3) + A_{313} \cos(2\alpha^{(1)} x_3)) E_2; \quad (21)$$

$$u_1^{(2,n)} = (\beta_{11} \exp(\zeta_1^{(2)} x_3) + \beta_{12} \exp(\zeta_2^{(2)} x_3) + A_{121} \exp(2i\alpha^{(2)} x_3)) E_2;$$

$$u_3^{(2,n)} = (\beta_{31} \exp(\zeta_1^{(2)} x_3) + \beta_{32} \exp(\zeta_2^{(2)} x_3) + A_{321} \exp(2i\alpha^{(2)} x_3)) E_2.$$

Здесь  $E_2(t, x_1, \omega, k) = \exp(-2i(\omega t - kx_1))$ ;  $A_{jrq}$  – коэффициенты в слагаемых, соответствующих частным решениям систем дифференциальных уравнений (17);  $\lambda_{jr}$ ,  $\mu_{jr}$ ,  $\beta_{jr}$  – коэффициенты в слагаемых, описывающих общие решения однородных систем для краевых задач с граничными условиями (18), (19) или (18), (20), а  $\zeta_j^{(p)}$  – корни их характеристических полиномов.

Построенные решения позволяют провести численное исследование ряда характеристик, описывающих меру нелинейных возмущений, описываемых вторыми гармониками обобщенных поверхностных SH волн.

**Численные исследования.** Численные исследования кинематических и энергетических характеристик волн Лява и их нелинейных вторых гармоник реализованы применительно к волноводу в виде слоя  $V_1$  из монокристалла германия, идеально контактирующего по нижней грани с полупространством  $V_2$  из монокристалла кремния. Компоненты волновода характеризуются такими наборами независимых физико-механических постоянных [7]:

$$\rho_1 = 5.32\rho^*; \quad c_{11}^{(1)} = 12,92c^*; \quad c_{12}^{(1)} = 4,79c^*; \quad c_{44}^{(1)} = 6,70c^*; \quad c_{111}^{(1)} = -71,00c^*;$$

$$c_{112}^{(1)} = -38,90c^*; \quad c_{123}^{(1)} = -1,80c^*; \quad c_{144}^{(1)} = -2,30c^*; \quad c_{456}^{(1)} = -5,30c^*; \quad c_{155}^{(1)} = -29,20c^*;$$

$$\rho_2 = 2.33\rho^*; \quad c_{11}^{(2)} = 16,70c^*; \quad c_{12}^{(2)} = 7,90c^*; \quad c_{44}^{(2)} = 6,50c^*; \quad c_{111}^{(2)} = -82,50c^*;$$

$$c_{112}^{(2)} = -45,10c^*; \quad c_{123}^{(2)} = -6,40c^*; \quad c_{144}^{(2)} = 1,20c^*; \quad c_{456}^{(2)} = -6,40c^*; \quad c_{155}^{(2)} = -31,00c^*;$$

$$c^* = 10^{10} \text{ Pa}, \quad \rho^* = 10^3 \text{ kg / m}^3.$$

Для анализа нелинейных волновых эффектов были рассчитаны распределения по толщинной координате волновода  $Ox_3$  нормированных амплитуд поперечных упругих смещений  $|u_2^{(l)}|/|u_2^{(0)}|$  в линейных волнах Лява из низших мод соответствующих дисперсионных спектров для диапазонов  $x_3/h \in [-1; 4]$ . Они представлены на рис. 2 для случая свободной внешней грани слоя и на рис. 3 для случая закрепленной или имеющей гибкое нерастяжимое покрытие внешней грани слоя. На рис. 4–9. представлены распределения интенсивностей нормированных амплитуд компонентов вектора волновых перемещений в нелинейных вторых гармониках обобщенных волн Лява для случая свободной внешней грани слоя (рис. 4, рис. 7), для случая закрепленной внешней грани слоя (рис. 5, рис. 8), а также для случая внешней грани слоя с гибким нерастяжимым покрытием (рис. 6, рис. 9). Фрагменты а) для всех рисунков соответствуют заданию значения приведенного частотного параметра  $\Omega = 3$ , фрагменты б) – заданию значения  $\Omega = 5$ , фрагменты в) – заданию  $\Omega = 10$ . Следует подчеркнуть, что амплитуды нелинейных вторых гармоник пропорциональны квадрату безразмерного показателя  $u_2^{(0)}$ , который для локализованных SH волн с реальными параметрами при  $\delta \ll 1$  является очень малой величиной. Таким об-

разом, реальний рівень нелінійних хвильових ефектів може бути оцінений при заданні конкретного значення  $u_2^{(0)}$  малої амплітуди збуджуваної лінійної обобщеної хвилі Лява.

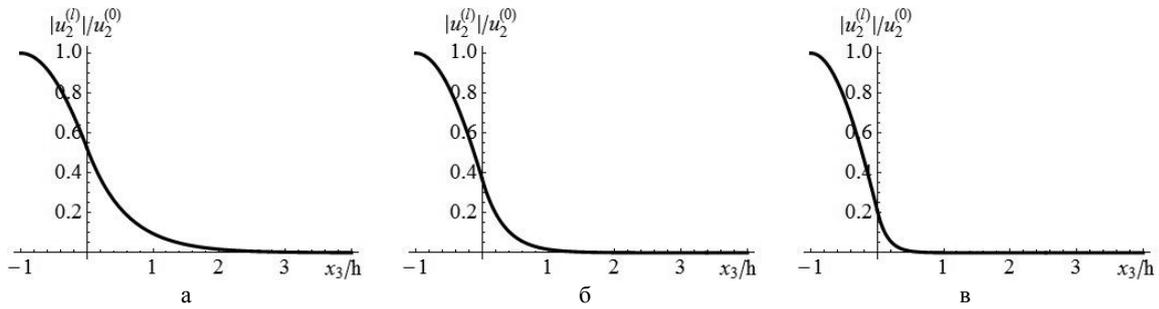


Рис. 2

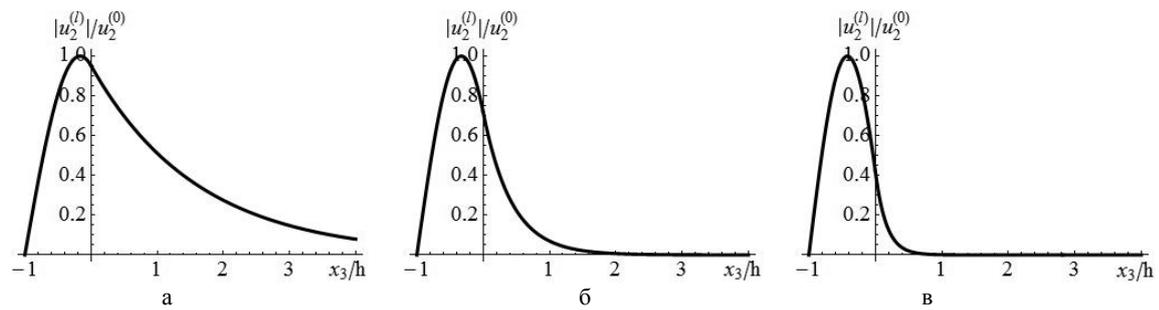


Рис. 3

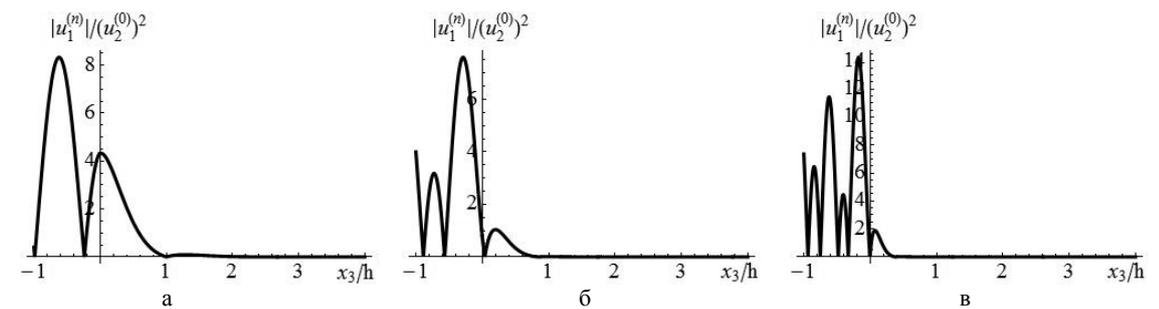


Рис. 4

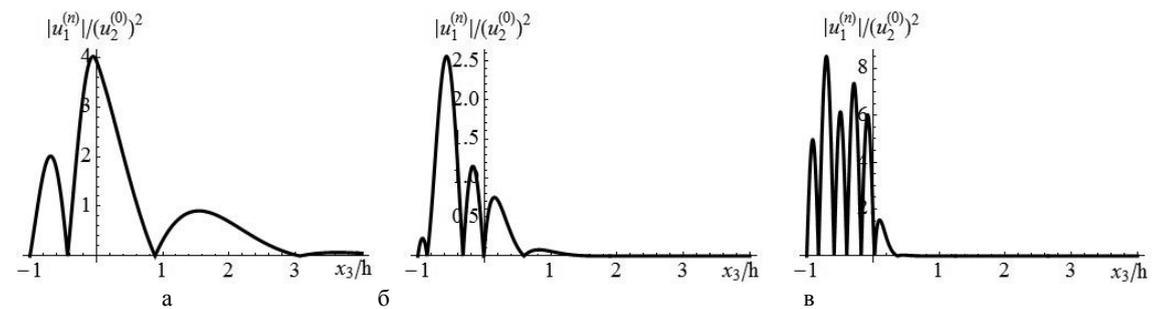


Рис. 5

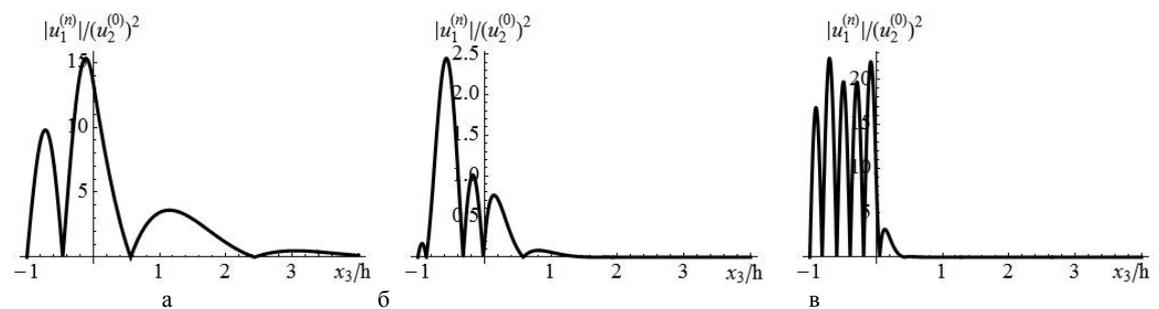


Рис. 6

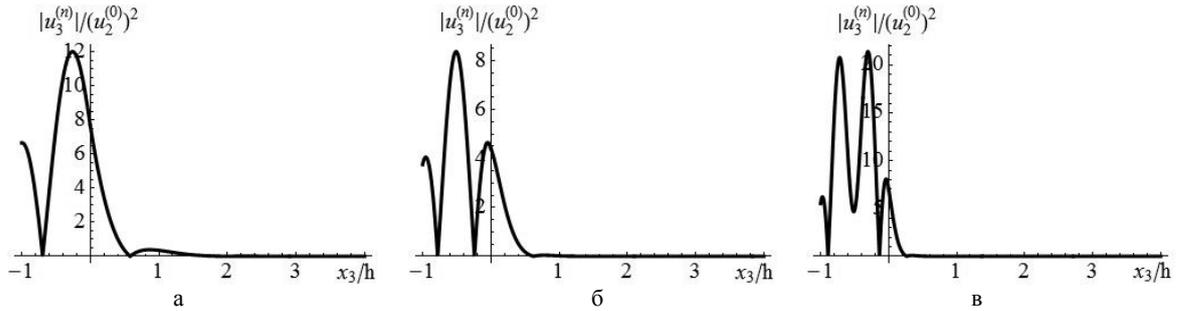


Рис. 7

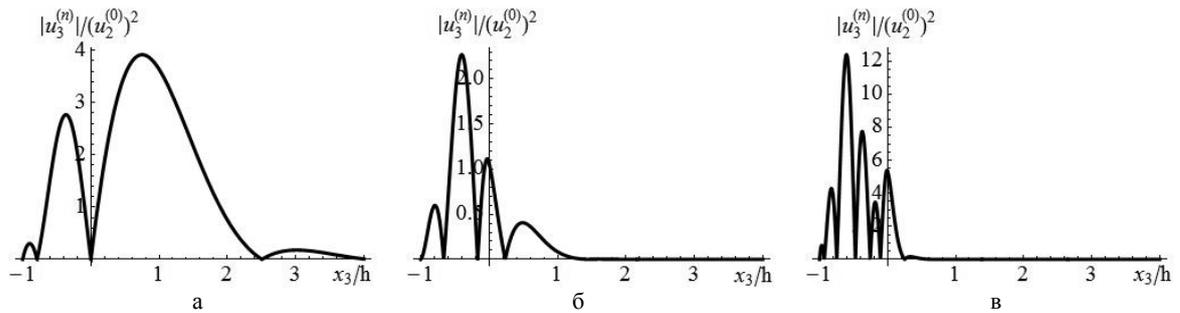


Рис. 8

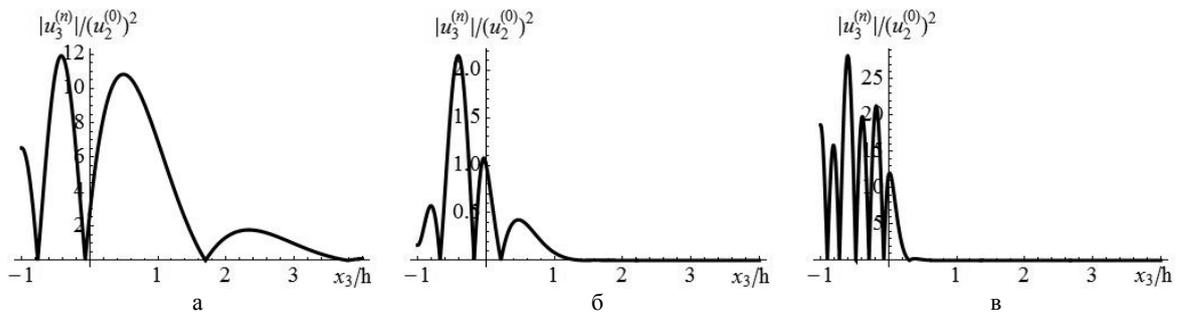


Рис. 9

Сопоставление представленных распределений позволяет, в частности, сделать следующие выводы. Для исходных линейных волн Лява степень затухания приведенных амплитуд сдвиговых упругих перемещений при углублении в полупространство нарастает с увеличением приведенной частоты волны для всех вариантов краевых условий. В полупространстве волновые перемещения для случаев закрепления или наличия нерастяжимого покрытия на внешней грани слоя при одинаковых значениях толщинной координаты и равных приведенных частотах превышают соответствующие значения для случая свободной внешней грани.

Что касается амплитудных кинематических характеристик для продольной компоненты волновых перемещений в нелинейных вторых гармониках, то их максимальные уровни, фиксируемые во внутренней области слоя, увеличиваются с ростом приведенного частотного параметра. При частотах  $\Omega = 3$  и  $\Omega = 10$  они имеют наибольшие значения для случая нерастяжимого покрытия на внешней грани слоя. При  $\Omega = 5$  их величины и формы распределений в случаях нерастяжимого покрытия либо закрепления внешней грани слоя практически идентичны, а доминирующими по величине являются соответствующие характеристики для случая свободной внешней грани слоя.

Особенности рассчитанных распределений амплитудных кинематических характеристик для поперечной компоненты волновых перемещений в нелинейных вторых гармониках заключаются, в частности, в появлении при  $\Omega = 3$  зоны их относительно больших значений в области полупространства, прилегающей к поверхности контакта со слоем в случаях закрепленной или имеющей покрытие внешней грани слоя (рис. 8–9). При  $\Omega = 5$  формы распределений и амплитуды кинематических характеристик для поперечной компоненты перемещений во вторых гармониках в случаях закрепленной или имеющей покрытие внешней грани слоя практически идентичны, что в данном случае указывает на минимальное влияние типа граничных условий.

В целом, если для всех рассмотренных типов граничных условий при  $\Omega = 3$  незначительно доминируют амплитуды продольных перемещений во вторых гармониках, то для приведенной частоты  $\Omega = 5$

это соотношение выравнивается, а в случае  $\Omega = 10$  во вторых гармониках наблюдается доминирование амплитуд поперечных перемещений.

**Выводы.** В рамках модели геометрически и физически нелинейного динамического деформирования кристаллической среды класса  $m3m$  кубической системы получено численно-аналитическое решение задач о нелинейном ангармоническом возмущении обобщенных волн Лява в слое монокристалла германия на кремниевом полупространстве. Задача решена для условия жесткого закрепления внешней границы слоя, а также для условия ее мембранного покрытия. Проанализированы амплитудные характеристики нелинейных вторых гармоник для волн с тремя частотами из низших ветвей дисперсионных спектров поверхностных волн Лява. Описаны эффекты изменений в характере затухания амплитудных характеристик вторых гармоник рассматриваемых поверхностных волн при углублении в полупространство, а также трансформации в распределениях амплитуд продольной и поперечной компонент волновых перемещений в ангармонических возмущениях.

## РЕЗЮМЕ

Отримано чисельно-аналітичний розв'язок задачі про нелінійні ангармонічні збурення при розповсюдженні узагальненої поверхневої хвилі Лява в кристалічному шарі класу  $m3m$  кубічної системи на пружному кристалічному півпросторі цього ж класу анізотропії. Розглядаються два варіанти крайових умов на зовнішній грані шару – його жорстке закріплення або наявність тонкого нерозтяжного покриття. Проведено чисельні дослідження характеристик нелінійних других гармонік для хвиль з нижчих гілок дисперсійних спектрів поверхневих хвиль Лява стосовно до шару з монокристалла германію на півпросторі з монокристалла кремнію.

*Ключові слова:* півпростір з кремнію, шар з монокристалу германію, закріплення зовнішньої грані, мембранне покриття зовнішньої грані, ангармонічні збурення, нелінійні другі гармоніки, амплітудно-частотні характеристики.

## SUMMARY

The numerical and analytical problem solution of nonlinear anharmonic disturbances by generic surface Love wave spreading in a crystal layer of  $m3m$  class of cubic system on the elastic crystal halfspace of the same anisotropy class has been received. Two cases of boundary conditions on the outer plane of the layer are considered – its rigid attachment or membranned surface. The numerical researches of characteristics of the nonlinear second harmonics for the waves from Love wave dispersion spectrums lowest branches in a germanium monocrystal layer on the silicon monocrystal halfspace has been carried out.

*Keywords:* silicon halfspace, germanium monocrystal layer, outer plane rigid attachment, membranned surface, anharmonic perturbations, nonlinear second harmonics, amplitude-frequency characteristics.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Красильников В.А. Нелинейное взаимодействие упругих волн в кристаллах и обработка сигнальной информации / В.А. Красильников, В.Е. Лямов // Акуст. журнал. – 1973. – Т. 19, вып. 5. – С. 801-804.
2. Ferreira E.R. Large amplitude Love waves / R.E. Ferreira, Ph. Boulanger, M. Destradre // The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics. – 2008. – Vol. 61, No 3. – P. 353-371.
3. Kumon R.E. Directional dependence of nonlinear surface acoustic waves in the (001) plane of cubic crystals / R.E. Kumon, M.F. Hamilton // J. Acoust. Soc. Am. – 2002. – Vol. 111, No 1. – P. 2060-2069.
4. Щербак Н.В. Нелінійні другі гармоніки узагальнених хвиль Лява в анізотропному шарі на анізотропному півпросторі / Н.В. Щербак, В. І. Сторожев // Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2008. – № 2. – С. 75-80.
5. Жоголева Н.В. Нелінійна ангармонічна взаємодія поверхневих хвиль Лява в анізотропному шарі на анізотропному півпросторі / Н.В. Жоголева, В.І. Сторожев // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2012. – № 1. – С. 56-63.
6. Сторожев В.И. Анализ нелинейных ангармонических возмущений для упругих SH-волн, локализованных в кристаллическом слое между анизотропными полупространствами / В.И. Сторожев, Н.В. Щербак // Тр. Ин-та прикладной математики и механики. – 2009. – Т. 19. – С. 234-243.
7. Блистанов А.А. Акустические кристаллы / А.А. Блистанов, В.С. Бондаренко, В.В. Чкалова / Под ред. М.П. Шашкольской. – М.: Наука, 1982. – 632 с.

*Поступила в редакцию 18.10.2013 г.*

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ЖИДКОСТИ В ТОРОИДАЛЬНЫХ СОСУДАХ  
ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ТЕЛА*В.А. Ковалев**Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»*

Представлены результаты экспериментальных измерений гидродинамических полей течений вязкой жидкости в резервуаре тороидальной конфигурации. Приведены графические представления полей азимутальной скорости для течения в торе, их зависимость от времени нестационарного течения и структуры циркуляций. Показана картина инерционного течения жидкости в торе и особенности формирования силовых влияний со стороны жидкости на стенки тороидального резервуара. Проведен анализ экспериментальных результатов с точки зрения аппроксимации полиномиальными зависимостями, позволяющими создать определенную базу полуэмпирических данных для введения в бортовой компьютер для оптимизации компенсационных мероприятий при полете объекта с жидкостью.

*Ключевые слова:* тороидальный резервуар, профили азимутальной скорости, круговой момент, меридиональные циркуляции, пристенные течения.

**Введение.** При пассивной стадии полета космического аппарата (КА) на орбите планеты с выключенной двигательной установкой он подвергается заметному влиянию со стороны движущейся в топливных резервуарах жидкости. В таких ситуациях, как правило, учитываются даже незначительные на первый взгляд влияния жидкости на конструкцию объекта, поскольку они способны, например, изменить его ориентацию в пространстве, уменьшить эффективность работы солнечных батарей, затруднить выполнение программы полета.

Для компенсации возмущений со стороны жидкости, стабилизации траектории полета и обеспечения штатного режима движения КА системой автоматической ориентации и стабилизации производятся специальные развороты объекта, позволяющие уравновесить влияние движущейся жидкости. Это приводит к дополнительному расходу рабочего тела и необходимости дозаправки КА. Поэтому организация рационального управления объектом с учетом инерционных воздействий со стороны жидкости и экономия топлива на орбите представляется весьма актуальной научно-технической проблемой [1].

Одним из типов топливных резервуаров на борту КА являются тороидальные, которые в совокупности с цилиндрическими или сферическими баками позволяют эффективно использовать пространство внутри корпуса объекта и весьма удобны для размещения вокруг баков запорно-регулирующей аппаратуры. Тороидальные резервуары содержат сравнительно небольшие количества жидкого топлива (до 1,5 тонн), тем не менее, исследования поведения жидкости в резервуарах подобной конфигурации представляются достаточно актуальными. Отсутствие в настоящее время каких-либо данных о течениях вязкой жидкости в тороидальных сосудах позволяет предложить результаты экспериментальных исследований, которые могут существенно дополнить картину течений в ограниченных объемах подобной геометрии.

**Постановка задачи исследований.** Для исследования течений жидкости в ограниченных объемах необходима разработка специальных конструкций экспериментальных установок, позволяющих моделировать реальные условия полета объекта и обеспечивающих геометрическое и гидродинамическое подобие течений. С помощью специальных критериальных зависимостей, включающих в себя числа Рейнольдса, Ньютона, Россби и других, результаты моделирования можно распространить на реальные условия и объекты.

На кафедре прикладной гидроаэромеханики и механотроники Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт» выполнены гидродинамические исследования течений в ограниченных объемах различной геометрии, позволяющие построить поля скоростей и давлений в инерционных осесимметричных течениях вязкой несжимаемой жидкости.

Составляющие вектора скорости инерционного течения, измеренные с помощью термоанемометрической аппаратуры с миниатюрными датчиками скорости, позволили воссоздать картину распределения скорости в тороидальном резервуаре и проследить ее эволюцию во времени нестационарного течения. Полученные таким образом результаты, систематизированные по критериальным параметрам и обобщенные для сосудов данной геометрии, позволили создать базу данных для разработки полуэмпирической модели осесимметричных течений [2, 3].

Результаты экспериментальных исследований течений служат основой для математического моделирования подобных гидродинамических процессов, позволяют верифицировать результаты численных расчетов и скорректировать соответствующие граничные и начальные условия течения. Это, в свою очередь, будет способствовать повышению достоверности моделирования и уменьшению погрешностей,

связанных с реализацией расчетной схемы. При исследовании осесимметричных течений в торе после внезапной остановки его вращения в диапазоне начальных чисел Рейнольдса  $Re=700\dots12500$  проводились измерения составляющих вектора скорости – окружной  $u$ , радиальной  $v$  и меридиональной  $w$  с помощью термоанемометрических датчиков скорости. В качестве модельного использовался сосуд внутренним диаметром 0,1 метра, диаметром «рукава» 0,1 метра и соответствующим внешним диаметром 0,3 метра. На рис. 1 приведен внешний вид модельного тора, система координат и ориентация составляющих вектора скорости течения.

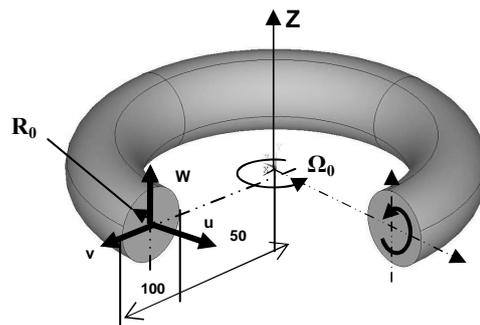


Рис. 1. Система координат, геометрические размеры модели и компоненты вектора скорости в торе при внезапной остановке его вращения (течение spin-down)

В качестве масштаба времени течения принято безразмерное время  $T=\Omega_0 \cdot t$ , где  $t$  – размерное время в секундах,  $\Omega_0$  – угловая скорость сосуда. Для оценки распределения скорости построены графические зависимости безразмерной азимутальной (окружной) скорости  $\bar{u}_i = u_i / \Omega_0 \cdot R_0$  – скорость жидкости около стенки емкости ( $R_0$  – радиус сосуда). По аналогии с другими геометриями течений безразмерную величину  $\bar{u}_i$  можно назвать центробежным числом Россби

$$Ro = \bar{u}_i = u_i / \Omega_0 \cdot R_0.$$

**Анализ результатов экспериментальных исследований.** Согласно результатам моделирования [2, 3] жидкость в торе может двигаться по замкнутой круговой траектории как вдоль оси рукава, так и по спирали вокруг оси рукава, создавая таким образом циркуляционное течение в меридиональных плоскостях. Возникающая при этом циркуляция представляется почти взаимно уравновешенной и слабоинтенсивной. Существующие в подобных вращающихся течениях силы Кориолиса

$$F_{кор} \approx 2 \cdot m \cdot \Omega \cdot u_i \tag{1}$$

в рассматриваемом нами диапазоне угловых скоростей достаточно малы и оказывают слабое влияние на распределение азимутальной скорости  $u$ .

На рис. 2 представлены результаты измерений азимутальной скорости  $u_i / \Omega_0 \cdot R_0$  по диаметру «рукава» тора  $R_i$  при  $Re_0=2250$  в различные моменты затухания скорости  $T$ . На оси «рукава» ( $R=0,5$ ) скорость затухает наиболее медленно потому, что влияние пристеночной области в течение более длительного времени будет минимальным по сравнению с радиусами, например,  $R=0,3$  и  $0,8$ , расположенными ближе к стенкам тора.

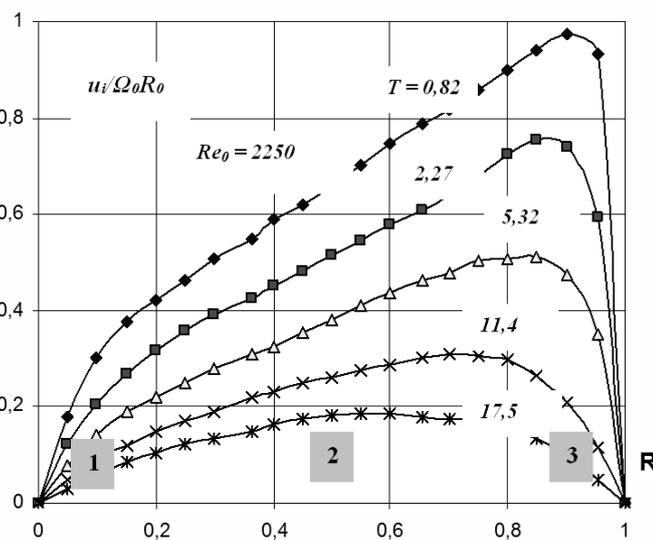


Рис. 2. Зависимость числа Россби от безразмерного радиуса в торе при различных значениях времени  $T$  при  $Re_0 = 2250$

На внутренних стенках скорость жидкости равна нулю благодаря прилипанию, однако на некотором расстоянии от стенок возникают отклонения профилей азимутальной скорости из-за неодинакового расстояния слоев жидкости до оси вращения, когда в начальные моменты процесса торможения инерционного потока периферийные области тора более динамичны и обладают большими скоростями. Пиковые значения скорости  $\bar{u}_i = 0,97$  в момент времени  $T=0,82$  располагаются на расстоянии до оси вращения  $R=0,91$ , тогда как при  $T=5,32$  скорость становится равной  $\bar{u}_i = 0,51$  и радиальная координата уже составляет  $R=0,8$ . Это является свидетельством возрастания толщины пристенного течения на внешней стенке тора и заметном влиянии вязкой диффузии на квазитвердую область течения. При этом наблюдается аналогичное распределение безразмерной скорости  $\bar{u}_i$  на внутренней стенке, когда при  $T=0,82$  ее влияние распространяется на слой  $R=0,1$ , причем  $\bar{u}_i$  составляет 0,3, а при  $T=5,32$  радиус пиковой скорости  $\bar{u}_i = 0,21$  равен  $R=0,2$ .

При  $T=11,4$ , когда в меридиональной плоскости сформировалась вторичное течений в виде циркуляции, наблюдается почти пропорциональное возрастание азимутальной компоненты  $\bar{u}_i$  по радиусу

с экстремумами, характеризующими влияние внутреннего и внешнего пристеночных заторможенных течений [4]. При возрастании безразмерного времени,  $T=11,4 \dots 17,5$  эпюры скорости приобретают почти параболическую форму, характерную для ламинарного распределения скорости.

Таким образом, в меридиональных плоскостях рукава тора формируется вторичное течение, которое представляет собой одну циркуляцию в масштабе сечения рукава. По экспериментальным данным в этом случае радиальная скорость  $v$  возрастает, однако, оказывает слабое влияние на формирование азимутальной компоненты  $\bar{u}_i$ . Наибольшая инерционность потока присуща слоям жидкости, близким к оси рукава, где влияние стенок в начальные моменты времени течения ( $T=2,27$ ) будет минимальным.

Например, при радиусе точки измерения  $R=0,3$ , то есть приближенной к стенке меньшего радиуса  $R_1$  относительно оси сечения ( $R=0,5$ ) зависимость демонстрирует почти линейное уменьшение до нуля, тогда как, при радиусе  $R=0,2$  влияние стенки становится существенно большим, вдвое уменьшая время затухания скорости основного потока. Графики с логарифмическими шкалами, приведенные на рис. 3, представляют собой линии, которые почти сходятся в одну мнимую точку при максимальных начальных  $Re_0$  и минимальных актуальных значениях числа Рейнольдса  $Re_i$ .

Условное деление инерционного течения на характерные зоны позволяет достаточно четко определить пристеночную зону 1 ( $R=0 \dots 0,17$ ), смежную со стенками меньшего радиуса тора, квазитвердую зону 2 ( $R=0,17 \dots 0,86$ ) с пропорциональным возрастанием скорости, а также с пристеночную зону 3 ( $R=0,86 \dots 1,0$ ) вблизи стенок большего радиуса. Линейное распределение скорости в зоне 1 переходит в прямо пропорциональное распределение азимутальной скорости в зоне 2 и далее – в резкое снижение скорости в пристеночной зоне 3. Экстремумы кривых скорости, как и в случае течения в сфере или цилиндре, характеризуют границы взаимодействия вязких и инерционных слоев течения. При этом на внутренних стенках пики кривых более сглажены из-за малости градиентов скорости и более сильного влияния вязкой диффузии, а на внешних стенках – более выражены, благодаря большим градиентам азимутальной скорости  $u$ . При возрастании времени переходного течения  $T=5,32 \dots 17,5$  пики кривых заметно сглаживаются благодаря распространению вязких слоев на квазитвердую зону 2 и заметному уменьшению инерционных свойств течения. Профили окружной скорости  $\bar{u}_i$  постепенно приобретают параболический вид, свойственный ламинарному распределению [5].

Полиномиальная аппроксимация графических зависимостей, изображенных на рис. 2, позволила получить следующие выражения: при малых значениях времени кривые можно выразить степенными рядами 6-го порядка, а с увеличением времени процесса и распространением вязких свойств течения на квазитвердую область – порядок полинома снижается до 2-го, выражая параболическое распределения азимутальной скорости  $\bar{u}_i$ . Например, при  $T=0,82$  кривая с двумя экстремумами в области ближних и дальних от оси вращения стенок принимает вид

$$\bar{u}_i = u_i / \Omega_0 \cdot R_0 = -184 \cdot R^6 + 506 \cdot R^5 - 529 \cdot R^4 + 262 \cdot R^3 - 63,2 \cdot R^2 + 7,74 \cdot R - 0,03, \quad (2)$$

а в заключительной стадии при  $T=17,5$

$$\bar{u}_i = -0,7 \cdot R^2 + 0,75 \cdot R - 0,012.$$

После оценки весового фактора членов уравнений (2) свободными членами можно пренебречь. Полученные данные представляют собой базовые характеристики, которые можно ввести в уравнения движения жидкости:

$$\bar{u}_i = \begin{cases} R(-184 \cdot R^5 + 506 \cdot R^4 - 529 \cdot R^3 + 262 \cdot R^2 - 63,2 \cdot R + 7,7), & \text{при } T = 0,82 \\ R(-1,42 \cdot R^2 + 1,14 \cdot R + 0,29), & \text{при } T = 11,4 \end{cases} \quad (3)$$

Параметрическая оценка полинома с точки зрения граничных условий позволяет заключить, что безразмерные азимутальные скорости  $\bar{u}_i$  обращаются в нуль как на оси вращения ( $R=0$ ), так и на твердых непроницаемых стенках тора ( $R=1$ ) с достаточно малой погрешностью порядка 1,5...3%. Увеличение начальных чисел Рейнольдса в пределах  $Re_0=3300 \dots 5600$  приводит к появлению слабо выраженных неравномерностей распределения скорости в квазитвердой зоне 2 тора, однако они быстро затухают и заметного влияния на круговой момент вязкого трения о стенки не оказывают.

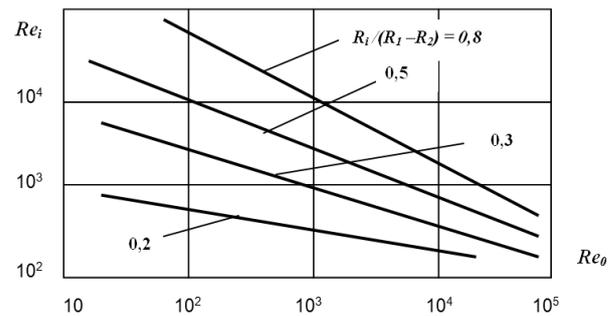


Рис. 3. Зависимость актуального числа Рейнольдса  $Re_i$  при тчении в торе от начального  $Re_0$  при различных расстояниях от оси вращения

В слоях течения, близких к стенкам ( $R=0,8$ ) безразмерное время затухания скорости, а потому и период полного затухания значительно уменьшается, о чем свидетельствует графическая зависимость актуального числа Рейнольдса от его начального значения. Из рис. 3 очевидно, что при возрастании начальных значений  $Re_0$  при течении в торе наблюдается равномерное уменьшение актуального значения  $Re_t$ , построенного по мгновенным величинам азимутальной скорости  $u_i$  и актуального расстояния до оси тора  $R_t$ . То есть, слои течения, расположенные ближе к внутренним стенкам тора и обладающие меньшими величинами скоростей, затухают медленнее, чем те слои, которые располагаются ближе к внешним стенкам сосуда. Таким образом, влияние внешней пристеночной области течения на квазитвердую область больше, чем около внутренних стенок тора.

Особенности формирования вторичных течений в торе заключаются в несколько ином характере движения жидкости в пределах рукава и существенном влиянии стенок на поле азимутальной скорости, когда суммарное время затухания инерционного течения уменьшается [6]. Это сдерживает развитие нелинейностей распределения скоростей вторичных течений, влияние которых на поле азимутальной скорости весьма слабо. При этом малое время затухания ( $T_{max}=7,0...8,5$ ) способствует более сильному влиянию заторможенных слоев, поэтому при измерениях существенных отклонений компонент скорости течения от твердотельного распределения не установлено.

Слабые отличия профилей скорости  $\bar{u}_i$  в диапазоне чисел Рейнольдса  $Re_0=700...12500$  составляют примерно 3,5...6,0%. Специальные измерения радиальной  $v$  и меридиональной  $w$  составляющих вектора скорости в торе подтвердили наши предположения об их слабом влиянии на поле азимутальной компоненты  $\bar{u}_i$ . Быстрое затухание величины  $\bar{u}_i$  (почти на 89%) при  $R=0,9$  в период времени  $T=0...12$  свидетельствует о существенном влиянии на профиль скорости внешних стенок сосуда. Напротив, малые скорости на радиусе  $R=0,3$  обуславливают слабое (почти на 43%) затухание азимутальной компоненты скорости. Как видно из рис. 4, при  $T=10,5$  скорости соседних слоев течения выравниваются.

Исследования изменения картины течения во времени затухания  $T$  в различных слоях течения  $R=0,3...0,5$ , результаты которого представлены на рис. 4, позволили установить экспоненциальную зависимость изменения безразмерной скорости от времени  $T$

$$\bar{u}_i = 0,28 \cdot e^{-0,0056 \cdot T} \quad (4)$$

Аппроксимация экспериментальных зависимостей для безразмерной величины  $\bar{u}_i$  в торе позволяет построить экспоненциальные кривые и адекватно дополняет результаты экспериментальных исследований. Анализ коэффициентов при величине  $R$  позволяет сделать заключение о малом весовом вкладе нелинейных членов уравнений в распределения скорости и практически линейном характере затухания азимутальной компоненты  $\bar{u}_i$ . Например, при  $R=(R_1-R_2)/R_0=0,9$  (внешняя пристеночная область тора)

$$\bar{u}_i = u_i / \Omega_0 \cdot R_0 = 1,15 \cdot e^{-0,0228 \cdot R},$$

$$\bar{u}_i = \begin{cases} -4 \cdot 10^{-0,7} \cdot R^3 + 10^{-0,4} \cdot R^2 - 0,014 \cdot R + 0,7, & \text{при } R=0,7 \\ 2 \cdot 10^{-0,5} \cdot R^2 - 4,9 \cdot 10^{-0,3} \cdot R + 0,33, & \text{при } R=0,5 \end{cases}$$

Результаты аппроксимации позволяют создать базу данных для полумпирической модели течений и ввести соответствующую информацию в бортовой компьютер системы автоматической ориентации и стабилизации КА.

**Выводы.** Экспериментальные исследования циркуляций по сечению тора позволили установить достаточно слабые, нерегулярные меридиональные течения, слабо влияющие на распределение азимутальной скорости течения и существующие на достаточно коротком,  $T=2,7...6,5$ , отрезке времени затухания скорости. Это позволяет сделать вывод о том, что течение в торе является достаточно устойчивым, а отклонений оси симметрии от вертикали установлено не было. Поскольку в торе преобладающим является инерционное течение вдоль оси «рукава» со скоростью  $\bar{u}_i$ , параметры которого зависят от внешнего и внутреннего радиуса тора  $R_1$  и  $R_2$  от начальной угловой скорости  $\Omega_0$ , то есть, от азимутальной скорости, то в качестве силового воздействия жидкости на стенки можно принять круговой момент вязкого трения  $M_{кр}$ . Как установлено ранее [2, 3, 5], величина  $M_{кр}$  пропорциональна внутренней площади поверхности

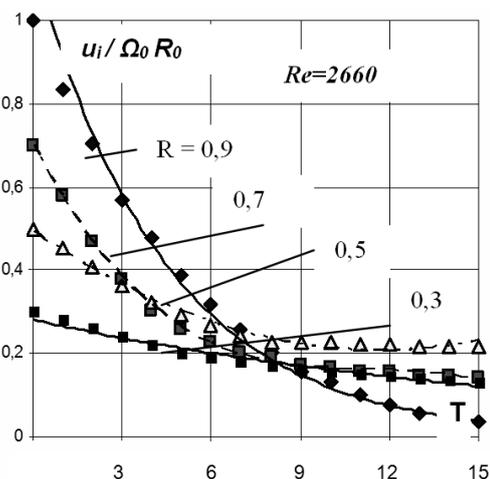


Рис. 4. Характер изменения окружной скорости  $\bar{u}_i$  во времени в зависимости от расстояния до оси вращения тора,  $Re=2660$

тора, как около внешних стенок, где существуют большие градиенты скорости, так и вблизи внутренних стенок, где скорости меньше. Прямые экспериментальные измерения величины  $M_{кр}$ , требующие разработки специального экспериментального стенда, соответствующей системы измерения и методики регистрации, будут предметом будущего исследования.

Таким образом, картина распределения скоростей в торе свидетельствует о преобладающей симметричности течения относительно вертикальной оси симметрии, слабом влиянии циркуляций на поле азимутальной скорости и сравнительно малом времени затухания течения во времени. Сравнение этих данных с соответствующими результатами для сферического и цилиндрического резервуаров показывает более слабую нелинейность картины течения и устойчивость ориентации силовых воздействий в горизонтальной плоскости тороидального сосуда.

## РЕЗЮМЕ

Представлено результати експериментальних вимірювань гідродинамічних полів течій в'язкої рідини в резервуарі тороїдальної конфігурації. Наведено графічні представлення полів азимутальної швидкості для течії у торі, їх залежність від терміну нестационарного течія і структури циркуляцій. Показано картину інерційної течії рідини у торі та особливості формування силових впливів з боку рідини на стінки торового резервуара. Проведено аналіз експериментальних результатів з точки зору апроксимації поліноміальними залежностями, які дозволяють створити певну базу напівемпіричних даних для введення її до бортового комп'ютера для оптимізації компенсаційних заходів при польоті об'єкта з рідиною.

*Ключові слова:* торовий резервуар, профілі азимутальної швидкості, крутний момент, меридіональні циркуляції, пристінні течії.

## SUMMARY

The results of experimental measurements of viscous fluid velocity fields in reservoir of the toroidal configuration are presented. There are a graphical representations of the azimuthal velocity field for the flow in toroidal tanks and their dependence on the unsteady flow time and the structure of meridional circulations. The paper shows the distribution of inertial flow in the torus and features of flow torque effects on toroidal tank. The analyses of experimental results by polynomial equations provides the semi empirical data base for board computer for the optimization of stabilizing methods for spacecraft during its orbital flight.

*Keywords:* toroidal tank, azimuthal velocity profiles, torque effect, meridional circulations, near wall flow.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Рабинович Б.И. Неустойчивость жидкостных ракет и космических аппаратов. Борьба с ней / Б.И.Рабинович // Полет. – 2006. – № 10. – С. 25-33.
2. Ковальов В.А. Гідродинамічна картина інерційного потоку нестисливої рідини у торовому резервуарі / В.А. Ковальов // Вісник Сумського державного університету. Серія “Технічні науки”. – 2003. – № 12 (58). – С. 45-49.
3. Ковальов В.А. Гідродинамічний опір внутрішньо-бакових пристроїв інерційному потокові рідини у торовому резервуарі / В.А.Ковальов // Вісник Черкаського державного технічного університету. – 2004. – Вип. 4. – С. 167-171.
4. Беляев Ю.Н. Течения вязкой жидкости во вращающихся сферических слоях и их устойчивость / Ю.Н. Беляев, И.М. Яворская // Итоги науки и техники: Механика жидкости и газа. – М.: ВИНТИ, 1983. – 80 с.
5. Flor J. An experimental investigation of spin-up from rest of a stratified fluid / J.Flor, J.Bush, M.Ungarish // Journal of Geophysical Astrophysical Fluid Dynamics. – 2004. – Vol. 98. – P. 277-293.
6. Grayson G. Cryogenic Tank Modeling for the Saturn AS-203 Experiment / G. Grayson, A. Lopez, F. Chandler // AIAA/ASME Propulsion Conference, California. – 2006. – P. 1-7.

*Поступила в редакцію 08.04.2013 г.*

УДК 539.3

**ГРАНИЧНА РІВНОВАГА ЗАМКНУТОЇ ЦИЛІНДРИЧНОЇ ОБОЛОНКИ З ПОЗДОВЖНЬОЮ ТРІЩИНОЮ ЗА ЗМІННОГО В ЧАСІ НАВАНТАЖЕННЯ**

*М.М. Николишин, М.І. Махоркін*

*Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, м. Львів*

Розглянуто задачу про граничну рівновагу замкненої безмежної циліндричної оболонки з поздовжньою тріщиною, котра перебуває під дією навантаження, що змінюється з часом за експоненціальним законом. Побудовано систему сингулярних інтегральних рівнянь для випадку симетричного навантаження тріщини.

*Ключові слова:* циліндрична оболонка, тріщина, змінне навантаження, експоненціальна залежність від часу, система сингулярних інтегральних рівнянь.

**Вступ.** В авіа- та ракетобудуванні, хімічному машинобудуванні, атомній енергетиці, промислового будівництві тощо широко використовуються конструкційні елементи оболонкового виду. Оцінка надійності конструкцій та систем, які містять концентратори напружень (гострокінцеві технологічні розрізи, дефекти типу тріщин чи включень), значною мірою ґрунтується на аналізі напружено-деформованого стану в їх околі. Оскільки найпоширенішим дефектом, котрий призводить до руйнування, є гострокінцева тріщина, питання, що стосуються дослідження її виникнення та розвитку при різного роду навантаженнях привертають особливу увагу, а вивчення напружень та деформацій в околі кінців тріщини за допомогою експериментальних та теоретичних методів розглянуте у численних наукових працях [1–3].

Доволі вичерпний огляд теорій та методів розв'язування задач про напружено-деформований стан різного роду оболонок із тріщинами подано в монографіях [1, 4] та в статтях [1, 5–7]. Результати переважно отримані методом граничних інтегральних рівнянь для ізотропних і анізотропних, однорідних і кусково-однорідних оболонок під статичним навантаженням.

Як засвідчив аналіз наукової літератури, сучасний математичний апарат уможливило побудову адекватних математичних моделей для довільного навантаження. Незважаючи на це, порівняно мало досліджень стосується оболонок з тріщинами, що перебувають під дією змінного в часі навантаження. З переліком праць, що стосуються даної проблематики можна ознайомитися у оглядах статей [1, 8–11]. Певні дослідження пружних коливань циліндричних оболонок з поздовжніми тріщинами виконане у працях [8, 9], а окремі динамічні задачі для циліндричних оболонок розглянуті в [10, 11].

У даній праці побудовано систему сингулярних інтегральних рівнянь для замкнутої циліндричної оболонки з поздовжнім розрізом, що перебуває під дією змінного в часі навантаження.

**Постановка задачі.** Розглядаємо замкнену безмежну циліндричну оболонку з наскрізним поздовжнім розрізом (рис. 1), довжина якого –  $2l$  (початок системи координат оберемо посередині розрізу) та вважаємо, що оболонка перебуває під дією поверхневого навантаження, яке змінюється за експоненціальним законом.

За вказаних умов поле вільних від напружень деформацій [2], несумісність яких зумовлює стрибки переміщень та кутів повороту вздовж розрізу, матиме такий вигляд:

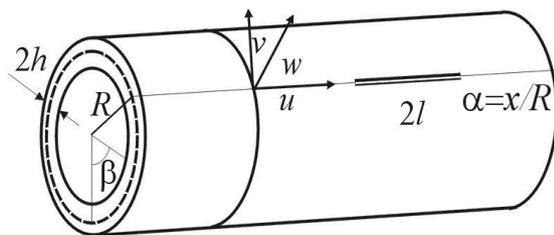


Рис. 1

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\beta\beta}^0 &= \varepsilon_{\beta\beta}^* e^{\gamma\tau} = R^{-1} [v(\alpha, \tau)] \delta(\beta), & \varepsilon_{\alpha\beta}^0 &= \varepsilon_{\alpha\beta}^* e^{\gamma\tau} = R^{-1} [u(\alpha, \tau)] \delta(\alpha), \\ \kappa_{\beta\beta}^0 &= \kappa_{\beta\beta}^* e^{\gamma\tau} = -R^{-1} \left\{ [\theta_{\beta}(\alpha, \tau)] \delta(\beta) - R^{-2} [w(\alpha, \tau)] \partial_{\beta} \delta(\beta) \right\}, \\ \kappa_{\alpha\beta}^0 &= \kappa_{\alpha\beta}^* e^{\gamma\tau} = -R^{-2} \partial_{\alpha} [w(\alpha, \tau)] \delta(\beta), & \varepsilon_{\alpha\alpha}^0 &= \kappa_{\alpha\alpha}^0 = 0, \end{aligned} \tag{1}$$

де  $\varepsilon_{ij}^*$ ,  $\kappa_{ij}^*$  ( $i, j = \alpha, \beta$ ) залежать від координат;

$$\begin{aligned} [u(\alpha, \tau)] &= [u^*(\alpha)] e^{\gamma\tau}, & [v(\alpha)] &= [v^*(\alpha)] e^{\gamma\tau}, \\ [w(\alpha, \tau)] &= [w^*(\alpha)] e^{\gamma\tau}, & [\theta_{\beta}(\alpha)] &= [\theta_{\beta}^*(\alpha)] e^{\gamma\tau} \end{aligned} \tag{2}$$

– стрибки переміщень та кутів повороту;  $\tau$  – час;  $\gamma$  – деякий сталий коефіцієнт розмірності [ $c^{-1}$ ];  $\delta(\beta)$  – дельта функція Дірака;  $\partial_j^n = \partial^n / \partial j^n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ),  $j = \alpha, \beta, \tau$ .

Умови на берегах тріщини [2] в загальному вигляді запишемо так

$$\begin{aligned} N_2^+(\alpha, 0, \tau) = N_2^-(\alpha, 0, \tau) = f_1(\alpha, \tau), \quad S^+(\alpha, 0, \tau) = S^-(\alpha, 0, \tau) = f_2(\alpha, \tau), \\ M_2^+(\alpha, 0, \tau) = M_2^-(\alpha, 0, \tau) = f_3(\alpha, \tau), \quad Q_2^{+*}(\alpha, 0, \tau) = Q_2^{-*}(\alpha, 0, \tau) = f_4(\alpha, \tau). \end{aligned} \quad (3)$$

Тут

$$\begin{aligned} f_1(\alpha, \tau) = N_2^1(\alpha, +0, \tau) - N_2^0(\alpha, +0, \tau), \quad f_2(\alpha, \tau) = S^1(\alpha, +0, \tau) - S^0(\alpha, +0, \tau), \\ f_3(\alpha, \tau) = M_2^1(\alpha, +0, \tau) - M_2^0(\alpha, +0, \tau), \quad f_4(\alpha, \tau) = Q_2^{*1}(\alpha, +0, \tau) - Q_2^{*0}(\alpha, +0, \tau), \end{aligned} \quad (4)$$

$N_2^0, S^0, Q_2^{*0}, M_2^0$  – нормальне, зсувне, узагальнене перерізує зусилля та згинний момент в оболонці без тріщини відповідно;  $N_2^1, S^1, Q_2^{*1}, M_2^1$  – ці ж зусилля, прикладені до берегів реальної тріщини.

Зважаючи на те, що зовнішні навантаження змінюються в часі за експоненціальним законом відповідні зусилля можна подати так:

$$\begin{aligned} N_2^i(\alpha, \beta, \tau) = N_2^{i*}(\alpha, \beta) e^{\gamma\tau}, \quad S^i(\alpha, \beta, \tau) = S^{i*}(\alpha, \beta) e^{\gamma\tau}, \\ M_2^i(\alpha, \beta, \tau) = M_2^{i*}(\alpha, \beta) e^{\gamma\tau}, \quad Q_2^{*i}(\alpha, \beta, \tau) = Q_2^{**i}(\alpha, \beta) e^{\gamma\tau}, \quad (i = 0, 1), \end{aligned} \quad (5)$$

а функції  $f_j$  ( $j = \overline{1, 4}$ ) набудуть вигляду

$$f_j(\alpha, \tau) = f_j^*(\alpha) e^{\gamma\tau} \quad (j = \overline{1, 4}), \quad (6)$$

де  $f_j^*(\alpha, \tau)$  отримано заміною у виразах (4) зусиль  $N_2^i, S^i, M_2^i, Q_2^{*i}$  значеннями  $N_2^{i*}, S^{i*}, M_2^{i*}, Q_2^{**i}$ .

**Ключові функції задачі.** Система рівнянь рівноваги в переміщеннях відповідно до [2, 4] має вигляд

$$L_{k1}u + L_{k2}v + L_{k3}w - R^2 c_\tau^{-2} \ddot{g}_k = q_k^{0*} \quad (k = 1, 2, 3). \quad (7)$$

Тут

$$\begin{aligned} L_{11} = \partial_\alpha^2 + 0,5v_-^{-1} \partial_\beta^2, \quad L_{12} = L_{21} = 0,5v_+^{-1} \partial_\alpha \partial_\beta, \quad L_{13} = L_{31} = v \partial_\alpha, \\ L_{22} = 0,5v_-^{-1} \partial_\alpha^2 + \partial_\beta^2 + c_1^2 [2v_-^{-1} \partial_\alpha^2 + \partial_\beta^2], \quad L_{23} = L_{32} = \partial_\beta - c_1^2 [(2-v) \partial_\alpha^2 \partial_\beta + \partial_\beta^3], \\ L_{33} = 1 + c_1^2 \nabla^2 \nabla^2, \quad q_1^{0*} = R(v \partial_\alpha \varepsilon_{\beta\beta}^0 + 0,5v_-^{-1} \partial_\beta \varepsilon_{\alpha\beta}^0), \\ q_2^{0*} = R(\partial_\beta \varepsilon_{\beta\beta}^0 + 0,5v_-^{-1} \partial_\alpha \varepsilon_{\alpha\beta}^0) + \frac{h^2}{3} [\partial_\beta \kappa_{\beta\beta}^0 + 2v_-^{-1} \partial_\alpha \kappa_{\alpha\beta}^0], \\ q_3^{0*} = R \varepsilon_{\beta\beta}^0 - \frac{h^2}{3} [v \partial_\alpha^2 \kappa_{\beta\beta}^0 + 2v_-^{-1} \partial_\alpha \partial_\beta \kappa_{\alpha\beta}^0 + \partial_\alpha^2 \kappa_{\beta\beta}^0], \quad \nabla^2 = \partial_\alpha^2 + \partial_\beta^2, \end{aligned}$$

$$\partial_j^n \partial_l^k = \frac{\partial^{n+k}}{\partial j \partial l} \quad (j, l = \alpha, \beta; \quad n, k = 1, 2, 3, \dots), \quad c_\tau^2 = E \rho^{-1} (1 - v^2)^2, \quad c_1^2 = \frac{h^2}{3R^2}, \quad v_\pm = (1 \pm v)^{-1},$$

$E$  – модуль Юнга,  $\rho$  – густина матеріалу.

Застосувавши для розв'язування системи (7) операторний метод [12, 13], подамо розв'язок системи диференціальних рівнянь через ключові функції  $\varphi_j, \psi_j$  ( $j = 1, 2$ ) так:

$$\begin{aligned} u(\alpha, \tau) = u^*(\alpha) e^{\gamma\tau} = R \sum_{j=2}^3 (L_{ju}^* \varphi_j + P_{ju}^* \psi_j) e^{\gamma\tau}, \\ v(\alpha, \tau) = v^*(\alpha) e^{\gamma\tau} = R \sum_{j=2}^3 (L_{jv}^* \varphi_j + P_{jv}^* \psi_j) e^{\gamma\tau}, \\ w(\alpha, \tau) = w^*(\alpha) e^{\gamma\tau} = R \sum_{j=2}^3 (L_{jw}^* \varphi_j + P_{jw}^* \psi_j) e^{\gamma\tau}. \end{aligned} \quad (8)$$

Тут

$$L_{kl}^* = L_{kl} + L_{kl}^{**}, P_{kl}^* = P_{kl} + P_{kl}^{**} \quad (l = u, v, w), \quad (9)$$

$L_{kl}, P_{kl}$  – оператори тотожні поданим у [1] для випадку статичного навантаження, а  $L_{kl}^{**}, P_{kl}^{**}$  – обумовлені залежністю навантаження від часу оператори, що мають такий вигляд:

$$\begin{aligned} L_{2u}^{**} &= \gamma_1^2 \left[ 4v\partial_\alpha^3 - 2v_-^2 \left( \partial_\alpha^5 + \partial_\alpha \partial_\beta^4 + 2\partial_\alpha^3 \partial_\beta^2 - \partial_\alpha \partial_\beta^3 \right) + c_1^{-2} \left( v\partial_\alpha^3 - \partial_\alpha \partial_\beta^2 \right) \right] - \gamma_1^4 2vc_1^{-2} v_+ \partial_\alpha, \\ L_{3u}^{**} &= \gamma_1^2 \left[ \partial_\beta^3 - \partial_\beta^5 - 2\partial_\alpha^2 \partial_\beta^3 - \partial_\alpha^4 \partial_\beta + c_1^{-2} \left( \partial_\beta^3 - \partial_\beta - v\partial_\alpha^2 \partial_\beta \right) \right] - \gamma_1^4 c_1^{-2} \partial_\beta, \\ P_{u2}^{**} &= -\gamma_1^2 v_-^{-1} \left[ 2v^2 \partial_\alpha^3 + (1+3v)\partial_\alpha \partial_\beta^2 \right], \quad P_{u3}^{**} = -2\gamma_1^2 (1+3v)\partial_\alpha^2 \partial_\beta, \\ L_{2v}^{**} &= -\gamma_1^2 2v v_- \left[ \partial_\beta^5 + \partial_\beta^3 + 2\partial_\alpha^2 \partial_\beta^3 + \partial_\alpha^4 \partial_\beta + (2-v)\partial_\alpha^2 \partial_\beta - 0,5c_1^{-2} v_-^{-1} \left( \partial_\beta^3 + (2+v)\partial_\alpha^2 \partial_\beta \right) \right] - \\ &\quad - \gamma_1^4 2c_1^{-2} v_- \partial_\beta, \quad L_{3v}^{**} = \gamma_1^2 \left[ c_1^{-2} \left( \partial_\alpha^3 - \partial_\alpha - v\partial_\alpha \partial_\beta^2 \right) - \partial_\alpha^2 - \partial_\alpha \partial_\beta^4 - 2\partial_\alpha^3 \partial_\beta^2 \right] - \gamma_1^4 c_1^{-2} \partial_\alpha, \\ P_{2v}^{**} &= -\gamma_1^2 v_-^{-1} \left[ \partial_\alpha^2 \partial_\beta - 2v_- \partial_\beta - (1+v)v_- \partial_\beta^3 - c_1^2 2v_-^{-1} \partial_\alpha^4 \partial_\beta \right] - \gamma_1^4 2v_- \partial_\beta, \\ P_{3v}^{**} &= \gamma_1^4 4 \left[ \partial_\alpha^3 - \partial_\alpha - 2(1+v)\partial_\alpha \partial_\beta^2 - c_1^2 \left( \partial_\alpha^5 + v\partial_\alpha^3 \partial_\beta^2 \right) \right] - 4\gamma_1^4 \partial_\alpha, \quad L_{2w} = \partial_\beta^6 + \partial_\beta^4 + 4\partial_\alpha^2 \partial_\beta^4 + \\ &\quad + 4\partial_\alpha^2 \partial_\beta^2 + (4-v^2)\partial_\alpha^4 \partial_\beta^2 + c_1^{-2} v_-^{-1} v_+^{-1} \partial_\alpha^4, \quad L_{2w}^{**} = \gamma_1^4 2c_1^{-2} v_- - \gamma_1^2 \left[ 2(2-v)v_- \partial_\alpha^2 \partial_\beta^2 + \right. \\ &\quad \left. + c_1^{-2} \left( \partial_\beta^2 + (3+2v)\partial_\alpha^2 \right) \right], \quad L_{3w}^{**} = \gamma_1^2 \left[ \partial_\alpha \partial_\beta^2 + (2-v)\partial_\alpha^3 \partial_\beta - c_1^{-2} (1+v)\partial_\alpha \partial_\beta \right], \\ P_{2w}^{**} &= \gamma_1^2 (1-v)^{-1} \left[ 2\partial_\beta^2 + (3-v) \left( \partial_\beta^4 + v\partial_\alpha^4 + (1+v)\partial_\alpha^2 \partial_\beta^2 \right) \right] - \gamma_1^4 2(1-v) \left( \partial_\beta^2 + v\partial_\alpha^2 \right), \\ P_{3w}^{**} &= \gamma_1^2 \left[ 4\partial_\alpha \partial_\beta^2 + 2(3-v) \left( \partial_\alpha \partial_\beta^3 + \partial_\alpha^3 \partial_\beta \right) \right] - 4\gamma_1^4 \partial_\alpha \partial_\beta, \quad \gamma_1 = R^2 \gamma^2 c_\tau^{-2}. \end{aligned}$$

Функції  $\varphi_j, \Psi_j$  повинні задовольняти такі рівняння:

$$D\varphi_2 = \varepsilon_{22}^*, \quad D\varphi_3 = \varepsilon_{12}^*, \quad D\Psi_2 = R\kappa_{22}^*, \quad D\Psi_3 = R\kappa_{12}^*, \quad (10)$$

де

$$D = D^0 + D^* + D^{**}, \quad (11)$$

$D^0 = \nabla^2 \nabla^2 \nabla^2 \nabla^2$ ,  $D^* = (8-2v^2)\partial_\alpha^4 \partial_\beta^2 + 8\partial_\alpha^2 \partial_\beta^4 + 2\partial_\beta^6 + \frac{1-v^2}{c_1^2} \partial_\alpha^4 + 4\partial_\alpha^2 \partial_\beta^2 + \partial_\beta^4$  – оператори, вигляд

яких збігається із поданим у [1] для випадку статичного навантаження,  $D^{**}$  – оператор, обумовлений залежністю навантаження від часу

$$\begin{aligned} D^{**} &= 2\gamma_1^6 v_- c_1^{-2} + 2\gamma_1^4 (1-v)^{-1} c_1^{-2} \left\{ (8-2v^2)\partial_\alpha^4 \partial_\beta^2 + c_1^2 \left[ \nabla^2 \nabla^2 - \partial_\beta^2 - 2v_-^{-1} \partial_\alpha^2 \right] \right\} + \\ &\quad + \gamma_1^2 \left\{ c_1^{-2} \left[ \nabla^2 \nabla^2 - \partial_\beta^2 - (3+2v)\partial_\alpha^2 \right] + 2v_- \left[ 0,5(v-3)\nabla^2 \nabla^2 \nabla^2 - 0,5(3+v)\partial_\beta^4 + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2v_-^{-1} \left( \partial_\alpha^4 - \partial_\beta^2 \right) - (2-v^2)\partial_\alpha^2 \partial_\beta^2 \right] - 2c_1^2 \left[ 2v_-^{-1} \partial_\alpha^6 + v_-^{-1} v_+^{-1} \partial_\alpha^4 \partial_\beta^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

Розв'язок рівнянь (10) подамо у вигляді інтеграла типу згортки:

$$\Psi' = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\alpha, \beta, \xi, \theta) \mathfrak{G}^*(\xi) d\xi. \quad (13)$$

Тут  $\Psi' = \{\varphi_2, \varphi_3, \Psi_2, \Psi_3\}$ ;  $\mathfrak{G}^*(\xi) = \{\varepsilon_{22}, \varepsilon_{12}, \kappa_{22}, \kappa_{12}\}$ ;  $\Phi(\alpha, \beta, \xi, \theta)$  – фундаментальний розв'язок (функція Гріна) для безмежно довгої циліндричної оболонки

$$\Phi(\alpha, \beta, \xi, \theta) = \frac{1}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left( 1 - \frac{\delta_{0n}}{2} \right) \Phi_n(\alpha, \xi) \cos[n(\beta - \theta)], \quad (14)$$

$\delta_{0n} = \{1, \text{при } n = 0; 0 \text{ при } n \neq 0\}$  – символ Кронеккера.

Враховуючи подання (1), (8) отримаємо вирази для шуканих функцій:

$$\begin{aligned} \varphi_2(\alpha, \beta) &= \frac{1}{\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\delta_{0n}}{2}\right) \cos n\beta \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} [v^*(\xi)] \Phi_n(\xi - \alpha) d\xi, \\ \varphi_3(\alpha, \beta) &= \frac{1}{\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\delta_{0n}}{2}\right) \cos n\beta \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} [u^*(\xi)] \Phi_n(\xi - \alpha) d\xi, \\ \psi_2(\alpha, \beta) &= -\frac{1}{\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\delta_{0n}}{2}\right) \cos n\beta \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} [\theta^*(\xi)] \Phi_n(\xi - \alpha) d\xi + \\ &+ \frac{1}{\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\delta_{0n}}{2}\right) n \sin n\beta \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} [w^*(\xi)] \Phi_n(\xi - \alpha) d\xi, \\ \psi_3(\alpha, \beta) &= \frac{1}{\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\delta_{0n}}{2}\right) \cos n\beta \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} [w^*(\xi)] \frac{d\Phi_n(\xi - \alpha)}{d\alpha} d\xi. \end{aligned} \quad (15)$$

Функція  $\Phi_n(\xi - \alpha)$  визначається виразом подібним до поданого в праці [2]:

$$\Phi_n(z) = \frac{1}{X_n} \sum_{j=1}^2 \frac{e^{-a_{jn}|z|}}{q_{jn}(a_{jn}^2 + b_{jn}^2)} \left[ (b_{jn}C_{in} - a_{jn}B_{jn}) \cos b_{jn}z + (a_{jn}C_{in} - b_{jn}B_{jn}) \sin b_{jn}|z| \right], \quad (16)$$

де

$$X_n = 2(C_{1n}^2 + B_{1n}^2), \quad C_{1n} = (p_{2n} - p_{1n})^2 + q_{2n}^2 - q_{1n}^2, \quad C_{2n} = (p_{1n} - p_{2n})^2 + q_{1n}^2 - q_{2n}^2,$$

$$B_{1n} = 2(p_{2n} - p_{1n})q_{1n}, \quad B_{2n} = 2(p_{1n} - p_{2n})q_{2n}, \quad p_{jn} = a_{jn}^2 - b_{jn}^2, \quad q_{jn} = 2a_{jn}b_{jn}.$$

Величини  $b_{jn}$  та  $a_{jn}$  є дійсною та уявною частинами коренів  $y_{1,2,3,4} = \pm(b_{1n} \pm ia_{1n})$ ,  $y_{5,6,7,8} = \pm(b_{2n} \pm ia_{2n})$  характеристичного рівняння

$$y^8 - A_6y^6 + A_4y^4 - A_2y^2 + A_0 = 0, \quad (17)$$

$$A_0 = n^4(n^2 - 1)^2 + v_- \left[ 2\gamma_1^6 c_1^{-2} + \gamma_1^4(n^2(3 - v)c_1^{-2} + 2n^4) \right] + \gamma_1^2 c_1^{-2}(n^2 + n^4),$$

$$A_2 = 4n^2(n^2 - 1)^2 + \gamma_1^4 v_- \left[ c_1^{-2}(3 - v) + 4n^2 \right] + \gamma_1^2 \left[ n^2 2c_1^{-2} + 3n^4(3 - v)v_- \right],$$

$$A_4 = 6n^4 + (c_1^2 v_- v_+)^{-1} + 2\gamma_1^4 v_- + \gamma_1^2 \left[ c_1^{-2} + n^2 3(3 - v)v_- \right], \quad A_6 = 4n^2 + \gamma_1^2(3 - v)v_-.$$

Відзначимо, що на відміну від статичного випадку, розглянутого в [2], рівняння (17) при  $n = 0$  та  $n = 1$  не має кратних коренів, а тому в (16) вважаємо  $n = 0, 1, 2, \dots$

З метою виділення особливостей ключових функцій (15) на лінії розрізу подамо їх у вигляді

$$\varphi_j(\alpha, \beta) = \varphi_j^0(\alpha, \beta) + \varphi_j^*(\alpha, \beta), \quad \psi_j(\alpha, \beta) = \psi_j^0(\alpha, \beta) + \psi_j^*(\alpha, \beta), \quad (18)$$

де

$$\varphi_j^*(\alpha, \beta) = \varphi_j(\alpha, \beta) - \varphi_j^0(\alpha, \beta), \quad \psi_j^*(\alpha, \beta) = \psi_j(\alpha, \beta) - \psi_j^0(\alpha, \beta);$$

Функції  $\varphi_j^0(\alpha, \beta)$ ,  $\psi_j^0(\alpha, \beta)$  задовольняють рівняння

$$D^0 \varphi_2^0 = \varepsilon_{22}^* D^0 \varphi_3^0 = \varepsilon_{12}^*, \quad D^0 \psi_2^0 = R\kappa_{22}^*, \quad D^0 \psi_3^0 = R\kappa_{12}^*,$$

їх визначення докладно описане у [2, 13].

Підставимо вирази (18) у подання (15) та проінтегруємо (15) по частинах, в результаті чого перепишемо їх у такому вигляді:

$$\begin{aligned}
 \varphi_2(\alpha, \beta) &= \frac{1}{\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\delta_{0n}}{2}\right) \cos n\beta \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} [v^{*'}(\xi)] [\Psi_n^0(\xi - \alpha) + \Psi_n^*(\xi - \alpha)] d\xi, \\
 \varphi_3(\alpha, \beta) &= \frac{1}{\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\delta_{0n}}{2}\right) \cos n\beta \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} [u^{*'}(\xi)] [\Psi_n^0(\xi - \alpha) + \Psi_n^*(\xi - \alpha)] d\xi, \\
 \psi_2(\alpha, \beta) &= -\frac{1}{\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\delta_{0n}}{2}\right) \cos n\beta \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} [\theta^{*'}(\xi)] [\Psi_n^0(\xi - \alpha) + \Psi_n^*(\xi - \alpha)] d\xi + \\
 &\quad + \frac{1}{\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\delta_{0n}}{2}\right) n \sin n\beta \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} [w^{*'}(\xi)] [\Psi_n^0(\xi - \alpha) + \Psi_n^*(\xi - \alpha)] d\xi, \\
 \psi_3(\alpha, \beta) &= -\frac{1}{\pi R} \sum_{n=0}^{\infty} \left(1 - \frac{\delta_{0n}}{2}\right) \cos n\beta \int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} [w^{*'}(\xi)] [\Psi_n^0(\xi - \alpha) + \Psi_n^*(\xi - \alpha)] d\xi,
 \end{aligned} \tag{19}$$

де

$$\begin{aligned}
 \Psi_n(z) &= \frac{1}{X_n} \sum_{j=1}^2 \left\{ e^{-a_{jn}|z|} \left[ C_{jn}^0 \cos b_{jn} z \operatorname{sgn} z + B_{jn}^0 \sin b_{jn} z \right] - C_{jn}^0 \operatorname{sgn} z \right\}, \\
 C_n^0 &= \frac{q_{jn} C_{jn} - p_{jn} B_{jn}}{q_{jn} (a_{jn}^2 + b_{jn}^2)}, \quad B_n^0 = \frac{p_{jn} C_{jn} + q_{jn} B_{jn}}{q_{jn} (a_{jn}^2 + b_{jn}^2)}
 \end{aligned}$$

$$\Psi_k^0(z) = \frac{1}{96k^8} e^{-k|z|} \left[ k^3 z^3 + 9k^2 z^2 \operatorname{sgn} z + 33kz + 48 \operatorname{sgn} z \right] - \frac{1}{2k^8} \operatorname{sgn} z \quad (k = 1, 2, \dots).$$

**Побудова сингулярних інтегральних рівнянь.** Вирази для ключових функцій (15), (19) містять невідомі стрибки переміщень та кутів повороту (2). Для їх визначення скористаємося крайовими умовами (3).

Зусилля та моменти в оболонці визначаються за відомими формулами [2], котрі зважаючи на подання (1), (8) запишемо так:

$$\begin{aligned}
 N_1 &= N_1^* e^{\gamma t} = D_0 \left[ (1 - \nu^2) R \right]^{-1} \left( \partial_\alpha u^* + \nu (\partial_\beta v^* + w^*) - \nu R \varepsilon_{22}^* \right) e^{\gamma t}, \\
 N_2 &= N_2^* e^{\gamma t} = D_0 \left[ (1 - \nu^2) R \right]^{-1} \left( \partial_\beta v^* + w^* + \nu \partial_\alpha u^* - R \varepsilon_{22}^* \right) e^{\gamma t}, \\
 M_1 &= M_1^* e^{\gamma t} = -D_0 c^2 \left[ \partial_\alpha^2 w^* + \nu (\partial_\beta^2 w^* - \partial_\beta v^*) + \nu R^2 \kappa_{22}^* \right] e^{\gamma t}, \\
 M_2 &= M_2^* e^{\gamma t} = -D_0 c^2 \left( \partial_\beta^2 w^* - \partial_\beta v^* + \nu \partial_\alpha^2 w^* + R^2 \kappa_{22}^* \right), \\
 S &= S^* e^{\gamma t} = Eh \left[ (1 + \nu) R \right]^{-1} \left( \partial_\beta u^* + \partial_\alpha v^* - R \varepsilon_{12}^* \right) e^{\gamma t}, \\
 H &= H^* e^{\gamma t} = -D_0 c^2 (1 - \nu) \left[ \partial_\alpha (\partial_\beta w^* - v^*) + R^2 \kappa_{12}^* \right] e^{\gamma t}.
 \end{aligned} \tag{20}$$

У випадку симетричного відносно тріщини навантаження оболонки умови (3) з урахуванням (4)–(6) спрощуються і набувають вигляду

$$N_2^{*+}(\alpha, 0) = N_2^{*-}(\alpha, 0) = f_1^*(\alpha), \quad M_2^{*+}(\alpha, 0) = M_2^{*-}(\alpha, 0) = f_3^*(\alpha). \tag{21}$$

Використовуючи у виразах (20) подання (8) отримаємо

$$\begin{aligned}
 N_2^* &= C_{N\varphi} \varphi_2 + D_{N\varphi} \varphi_3 + C_{N\psi} \psi_2 + D_{N\psi} \psi_3, \\
 M_2^* &= C_{M\varphi} \varphi_2 + D_{M\varphi} \varphi_3 + C_{M\psi} \psi_2 + D_{M\psi} \psi_3,
 \end{aligned} \tag{22}$$

де

$$\begin{aligned}
 C_{N\varphi} &= D_0 \left\{ -\partial_\alpha^4 \nabla^2 \nabla^2 - 2\gamma_1^6 c_1^{-2} \nu_-^2 \nu_+^1 + \nu_- \nu_+ \gamma_1^4 \left\{ c_1^{-2} \left[ \partial_\beta^2 + (3 + 2\nu) \partial_\alpha^2 \right] - 2\nu_- \nabla^2 \nabla^2 \right\} + \right. \\
 &\quad \left. + \gamma_1^2 \left\{ \nu_- \nu_+ \left[ \partial_\beta^6 + (7 + 4\nu) \partial_\alpha^4 \partial_\beta^2 + (5 + 2\nu) \partial_\alpha^2 \partial_\beta^4 + (3 + 2\nu) \partial_\alpha^6 \right] - c_1^{-2} \partial_\alpha^4 \right\} \right\},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 D_{N\phi} &= D_0 \left[ \partial_\alpha^3 \partial_\beta \nabla^2 \nabla^2 - \gamma_1^4 c_1^{-2} v_- \partial_\alpha \partial_\beta + \gamma_1^2 \left( c_1^{-2} \partial_\alpha^3 \partial_\beta - v_- \partial_\alpha \partial_\beta \nabla^2 \nabla^2 - v_+ \partial_\alpha \partial_\beta^3 \right) \right], \\
 C_{N\psi} &= D_0 \left\{ c_1^2 v_+ v_-^{-1} \partial_\alpha^4 \partial_\beta^2 P_3 - \gamma_1^4 2v_-^2 v_+ \left( 2\partial_\beta^2 + v \partial_\alpha^2 \right) - \gamma_1^2 v_- v_+ 2c_1^2 (1-v) \partial_\alpha^4 \partial_\beta^2 \right\}, \\
 D_{N\psi} &= D_0 \left\{ 2c_1^2 v_+ \partial_\alpha^3 \partial_\beta P_3 P_1 - 8\gamma_1^4 v_- v_+ \partial_\alpha \partial_\beta - \gamma_1^2 4c_1^2 v_- v_+ \partial_\alpha^3 \partial_\beta P_1 \right\}, \\
 C_{M\phi} &= D_0 R \left\{ c_1^2 v_-^{-1} v_+ \partial_\alpha^4 \partial_\beta^2 P_3 - 2\gamma_1^4 v_-^2 v_+ \left( 2\partial_\beta^2 + v \partial_\alpha^2 \right) + \gamma_1^2 v_+ v_- \left[ -2c_1^2 (1-v) \partial_\alpha^4 \partial_\beta^2 \right] \right\}, \\
 C_{M\psi} &= D_0 R \left\{ -c_1^2 v_+ \left[ 2\partial_\alpha^2 \partial_\beta^6 + (v_+^{-1} \partial_\alpha^8 + 2(2+v) \partial_\alpha^6 \partial_\beta^2 + (5+v) \partial_\alpha^4 \partial_\beta^4) \right] - \partial_\alpha^4 - 2\gamma_1^6 v_-^2 v_+ - \right. \\
 &\quad \left. - \gamma_1^4 v_- v_+ \left\{ 2c_1^2 \left( 2\partial_\alpha^2 \partial_\beta^2 + \partial_\alpha^4 \right) \right\} + \gamma_1^2 v_- v_+ \left\{ c_1^2 (3-v) \left[ 2\partial_\alpha^2 \partial_\beta^4 + v_+^{-1} \partial_\alpha^6 + (3+v) \partial_\alpha^4 \partial_\beta^2 \right] \right\} \right\}, \\
 D_{M\phi} &= D_0 R \left\{ c_1^2 v_-^{-1} v_+ \partial_\alpha^5 \partial_\beta P_5 - \gamma_1^4 v_- v_+ \partial_\alpha \partial_\beta - \gamma_1^2 v_- v_+ \left[ c_1^2 (1-v)^2 \partial_\alpha^5 \partial_\beta \right] \right\}, \\
 D_{M\psi} &= 2c_1^2 D_0 R v_+ \left\{ v_-^{-1} \left[ \partial_\alpha \partial_\beta^7 + (1+2v) \partial_\alpha^5 \partial_\beta^3 + v \partial_\alpha^7 \partial_\beta + (2+v) \partial_\alpha^3 \partial_\beta^5 \right] + 2\gamma_1^4 \partial_\alpha \partial_\beta P_2 - \right. \\
 &\quad \left. - \gamma_1^2 (3-v) \left[ \partial_\alpha \partial_\beta^5 + v \partial_\alpha^5 \partial_\beta + (1+v) \partial_\alpha^3 \partial_\beta^3 \right] \right\}, \quad P_1 = \partial_\alpha^2 + v \partial_\beta^2, \quad P_2 = \partial_\beta^2 + v \partial_\alpha^2, \\
 P_3 &= (2+v) \partial_\alpha^2 + \partial_\beta^2, \quad P_4 = (2+v) \partial_\beta^2 + \partial_\alpha^2, \quad P_4 = \partial_\alpha^2 - v \partial_\beta^2, \quad P_5 = \partial_\beta^2 - v \partial_\alpha^2, \quad v_\pm = (1 \pm v)^{-1}.
 \end{aligned}$$

Підставивши в (21) подання (22), з урахуванням (19), отримаємо систему двох інтегральних рівнянь

$$\begin{aligned}
 &\int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} \left[ F_1(\xi) K_{11}(\xi - \alpha) + F_3(\xi) K_{13}(\xi - \alpha) \right] d\xi = f_1^*(\alpha), \\
 &\int_{-\alpha_0}^{\alpha_0} \left[ F_1(\xi) K_{31}(\xi - \alpha) + F_3(\xi) K_{33}(\xi - \alpha) \right] d\xi = f_3^*(\alpha),
 \end{aligned} \tag{23}$$

$$F_1(\xi) = \frac{1}{R} [v'(\xi)], \quad F_3(\xi) = -[\theta_2'(\xi)], \quad f_1^*(\alpha) = \frac{\pi}{D_0} f_1(\alpha), \quad f_3^*(\xi) = \frac{\pi}{D_0 R} f_3(\alpha).$$

Ядра системи рівнянь можна подати такому вигляді

$$K_{11} = a_{11} \operatorname{cth} \frac{z}{2} + \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \left( 1 - \frac{\delta_{0n}}{2} \right) \frac{\operatorname{sgn} z}{X_n} \sum_{m=1}^2 \sum_{l=0}^3 \gamma_1^{2l} A_{mn}^{(l)} \sum_{i=0}^2 A_{mn}^{(il)} \omega_i - a_{11} K_n^0 \right\rangle \tag{24}$$

де

$$\begin{aligned}
 A_{mn}^{(3)} &= -2A_{mn}^{(2)}, \quad A_{nm}^{(02)} = a_{mn}^{(3)} A_{nm}^{(03)}, \quad A_{mn}^{(03)} = B_{mn} p_{mn} - C_{mn} q_{mn}, \\
 A_{mn}^{(13)} &= -(C_{mn} p_{mn} + B_{mn} q_{mn}), \quad A_{mn}^{(2)} = c_1^{-2} a_{nm}^{(1)}, \quad A_{nm}^{(12)} = -B_{mn} a_{mn}^{(2)} + 2c_1^2 p_{mn}^+ E_{1n} + a_{mn}^{(3)} A_{mn}^{(23)}, \\
 A_{mn}^{(1)} &= (1-v) a_{nm}^{(1)}, \quad A_{nm}^{(01)} = -n^6 A_{nm}^{(03)}, \quad A_{nm}^{(11)} = a_{mn}^{(6)} c_1^{-2} E_{1n} - a_{mn}^{(5)} B_{1n} - a_{mn}^{(4)} r_{mn}^{(1)} + n^6 A_{mn}^{(23)}, \\
 A_{nm}^{(10)} &= (q_{mn})^{-1} \left( (n^4 + t_{mn}) E_{mn} - 2n^2 r_{mn}^{(1)} - s_{mn} H_{mn} \right), \quad A_{nm}^{(0)} = 1, \quad A_{nm}^{(00)} = 0, \\
 a_{nm}^{(1)} &= v_-^2 v_+ \left( q_{mn} p_{mn}^+ \right)^{-1}, \quad a_{mn}^{(2)} = (3 + 4c_1^2 n^2 - v - 2v^2) p_{mn}^+, \quad a_{mn}^{(3)} = n^2 (v_-^{-1} + 2c_1^2 n^2), \\
 a_{mn}^{(4)} &= (3 + 2v) p_{mn}^+, \quad a_{mn}^{(5)} = n^4 (5 + 2v) p_{mn}^+, \quad p_{mn}^+ = a_{mn}^2 - b_{mn}^2, \\
 a_{mn}^{(6)} &= \left[ (v_- v_+)^{-1} + c_1^2 n^2 (7 + 4v) \right] p_{mn}^+, \quad r_{mn}^{(1)} = (s_{mn} C_{mn} + t_{mn} B_{mn}), \quad t_{mn} = p_{mn}^2 - q_{mn}^2, \\
 \omega_0 &= 1, \quad \omega_1 = e^{-a_{mn}|z|} \cos b_{mn} z, \quad \omega_2 = e^{-a_{mn}|z|} \sin b_{mn} z, \quad E_{mn} = p_{mn} B_{mn} + q_{mn} C_{mn}, \\
 H_{mn} &= q_{mn} B_{mn} - p_{mn} C_{mn}, \quad s_{mn} = 2p_{mn} q_{mn}, \quad A_{mn} = \left( b_{mn}^2 - 3a_{mn}^2 \right) b_{mn} C_{mn} -
 \end{aligned}$$

$$-(a_{mn}^2 - 3b_{mn}^2)a_{mn}B_{mn}, \quad a_{11} = \frac{1}{8}, \quad K_0^0(z) = \frac{1}{z}, \quad K_i^0 = \frac{2^{2i} B_{(2i)} z^{2i-1}}{(2i)!},$$

$$D_{mn} = (a_{mn}^2 - 3b_{mn}^2)a_{mn}C_{mn} - (b_{mn}^2 - 3a_{mn}^2)b_{mn}B_{mn},$$

$B_{(2i)}$  – числа Бернуллі, подання для  $A_{mn}^{(2l)}$  отримаємо з виразів для  $A_{mn}^{(1l)}$ , формально замінивши в них  $E_{mn}$ ,  $H_{mn}$ ,  $B_{mn}$ ,  $C_{mn}$  на  $H_{mn}$ ,  $-E_{mn}$ ,  $-C_{mn}$ ,  $B_{mn}$ .

Вирази для ядер  $K_{33}$  та  $K_{31} = K_{31}$  отримаємо формальною заміною у поданні (24) коефіцієнтів  $a_{11}$ ,  $A_{mn}^{(l)}$ ,  $A_{mn}^{(il)}$  на  $a_{33}$ ,  $C_{mn}^{(l)}$ ,  $C_{mn}^{(il)}$  та  $a_{31}$ ,  $B_{mn}^{(l)}$ ,  $B_{mn}^{(il)}$  відповідно. Тут

$$a_{13} = -\frac{(1-\nu)(3+\nu)c_1^2}{64(1+\nu)}, \quad a_{33} = \frac{c_1^2(3+\nu)}{8(1+\nu)},$$

$$C_{mn}^{(10)} = \nu_+(q_{mn})^{-1} \left\{ E_{mn} \left[ (1+\nu)(1+c_1^2 t_{mn}) + c_1^2 n^4 (5+\nu) \right] - \right. \\ \left. - 2c_1^2 n^2 (2+\nu) s_{mn} C_{mn} - c_1^2 \nu_+^{-1} s_{mn} H_{mn} - c_1^2 \left[ 2n^6 + 2n^2 (2+\nu) t_{mn} \right] B_{mn} \right\},$$

$$C_{mn}^{(0)} = 1, \quad C_{mn}^{(00)} = 0, \quad C_{mn}^{(3)} = 2\nu_-^2 (p_{mn}^+)^{-1}, \quad C_{mn}^{(03)} = C_{mn}^{(13)},$$

$$C_{mn}^{(13)} = -C_{mn} + B_{mn} p_{mn} (q_{mn})^{-1}, \quad C_{mn}^{(2)} = c_1^2, \quad C_{mn}^{(02)} = 0,$$

$$C_{mn}^{(12)} = n^2 (3+\nu) E_{mn} - C_{mn} \nu_+^{-1} s_{mn} - B_{mn} \left[ 2n^4 + \nu_+^{-1} t_{mn} \right],$$

$$C_{mn}^{(1)} = (3-\nu)c_1^2 \nu_- \nu_+ (q_{mn})^{-1}, \quad C_{mn}^{(01)} = 0, \quad C_{mn}^{(11)} = 2 \left[ -2n^2 B_{mn} + (1+\nu) E_{mn} \right] \nu_- \nu_+ (q_{mn})^{-1},$$

$$B_{mn}^{(0)} = c_1^2 \nu_-^{-1} \nu_+ (q_{mn})^{-1}, \quad B_{mn}^{(00)} = 0, \quad B_{mn}^{(1)} = -2c_1^2 n^2 \nu_+^{-1} (q_{mn})^{-1}, \quad B_{mn}^{(02)} = 0,$$

$$B_{mn}^{(12)} = E_{mn}; \quad B_{mn}^{(2)} = \nu_-^2 \nu_+, \quad B_{mn}^{(10)} = -n^4 E_{mn} + n^2 (2+\nu) C_{mn} s_{mn} + n^2 (2+\nu) B_{mn} t_{mn},$$

$$B_{mn}^{(03)} = B_{mn}^{(13)} - 2\nu (q_{mn})^{-1} B_{mn}, \quad B_{mn}^{(13)} = (p_{mn}^+ q_{mn})^{-1} \left( 4n^2 q_{mn} C_{mn} - 4n^2 p_{mn} B_{mn} + 2\nu p_{mn}^+ B_{mn} \right),$$

Щоб отримати коефіцієнти  $B_{mn}^{(2l)}$ ,  $C_{mn}^{(2l)}$  слід у виразах для  $B_{mn}^{(1l)}$ ,  $C_{mn}^{(1l)}$  замінити  $E_{mn}$ ,  $H_{mn}$ ,  $B_{mn}$ ,  $C_{mn}$  на  $H_{mn}$ ,  $-E_{mn}$ ,  $-C_{mn}$ ,  $B_{mn}$ .

Якщо покласти у (24)  $\gamma_1 = 0$ , то система (23) набуде вигляду поданого в [2] для статичного навантаження, проте при числових дослідженнях слід враховувати, що рівняння (17) при  $n = 0$  у випадку технічної теорії оболонок та  $n = 0$ ,  $n = 1$  у випадку загальної моментної теорії матиме кратні корені.

**Висновки.** Записано у явному вигляді систему сингулярних інтегральних рівнянь для циліндричної оболонки з поздовжньою тріщиною за змінного в часі навантаження. Достовірність отриманих виразів підтверджується їх збігом у випадку статичного навантаження із відомими співвідношеннями [2]. З'ясовано, що врахування зміни з часом навантаження не впливає на порядок сингулярності СІР. Отримана система рівнянь, за допомогою заміни  $u = \xi/\alpha_0$ ,  $s = \alpha/\alpha_0$  приводиться до системи СІР з ядром типу Коші. Це дає змогу здійснювати числове дослідження напружено-деформованого стану в околі кінців тріщини, зокрема, вивчати поведінку динамічних коефіцієнтів інтенсивності зусиль та моментів, стандартними методами. Побудовано алгоритм числового розв'язання отриманої системи.

## РЕЗЮМЕ

Рассмотрена задача о предельном равновесии замкнутой бесконечной цилиндрической оболочки с продольной трещиной, пребывающей под действием изменяющейся во времени за экспоненциальным законом нагрузки. Построена система сингулярных интегральных уравнений для случая симметрической относительно трещины нагрузки.

*Ключевые слова:* цилиндрическая оболочка, продольная трещина, нагрузка экспоненциально зависящая от времени, система сингулярных интегральных уравнений.

## SUMMARY

The problem on limit equilibrium of an infinite cylindrical shell with longitudinal crack under the action of time-varying load by the exponential law has been considered. A system of singular integral equations for the case of symmetric loading of a crack has been constructed.

*Keywords:* cylindrical shell, crack, exponential time dependence, varying load, system of singular integral equations.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Методи визначення статичних і динамічних напружень у тілах з підповерхневими тріщинами / Г.С. Кіт, Р.М. Кушнір, В.В. Михаськів, М.М. Николишин // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 56-66.
2. Кушнір Р.М. Пружний та пружно-пластичний граничний стан оболонок з дефектами / Р.М. Кушнір, М.М. Николишин, В.А. Осадчук. – Львів: СПОЛОМ, 2003. – 318 с.
3. Коэффициенты интенсивности напряжений для материалов с межслоевыми трещинами при гармоническом нагружении / А.Н. Гузь, И.А. Гузь, А.В. Меньшиков, В.А. Меньшиков // Прикл. механика. – 2010. – Т. 46, № 10. – С. 3-13.
4. Подстригач Я.С. Термоупругость тонких оболочек / Я.С. Подстригач, Р.Н. Швец. – К.: Наук. думка, 1978. – 344 с.
5. Кушнір Р.М. Напружений стан і гранична рівновага кусково-однорідних циліндричних оболонок з тріщинами / Р.М. Кушнір, М.М. Николишин // Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 2003. – Т. 46, № 1. – С. 60-74.
6. Шевченко В.П. Метод граничних інтегральних рівнянь у задачах статички пологих ортотропних оболонок із розрізами й отворами / В.П. Шевченко, К.М. Довбня // Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 2003. – Т. 46, № 1. – С. 47-59.
7. Довбня К. М. Дослідження напруженого стану ортотропної оболонки довільної кривини з внутрішньою тріщиною / К.М. Довбня, Н.А. Шевцова // Мат. методи та фіз.-мех. поля. – 2011. – Т. 54, № 4. – С. 138-142.
8. Тітова О.О. Аналіз пружних коливань циліндричних оболонок з поздовжніми тріщинами / О.О. Тітова, В.П. Ланько // Вісник запорізького національного університету. – 2012. – № 1. – С.161-166.
9. Vibrational power flow analysis of thin cylindrical shell with a circumferential surface crack / X. Zhu, T.Y. Li, Y. Zhao, J. Yan // Journal of Sound and Vibration. – 2007. – Vol. 302, Iss. 1-2. – P. 332-349.
10. Roytman A. Analytical approach to determining dynamic characteristics of a cylinder shell with closing cracks / A.Roytman, O. Titova // Journal of Sound and Vibration. – 2002. – Vol. 254, No 2. – P. 379-386.
11. Pothula S.G. Dynamic response of composite cylindrical shells under external impulsive loads / Pothula S.G. – MSc thesis. University of Akron, 2009. – 71 p.
12. Гольденвейзер А.Л. Теория упругих тонких оболочек. – М.: Наука, 1976. – 512 с.
13. Підстригач Я.С. Температурні напруження в оболонках / Я.С. Підстригач, С.Я. Ярема – К.: Вид-во АН УРСР, 1961. – 212 с.

*Надійшло до редакції 18.09.2013 р.*

УДК 539.3

**ТЕРМОПРУЖНИЙ СТАН БЕЗМЕЖНОГО ТРИСКЛАДОВОГО ТІЛА  
ЗА ПЕРІОДИЧНОЇ ДІЇ ТЕПЛОВОГО ПОТОКУ**

Б.В. Процюк, О.П. Горун

Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, м. Львів

Запропоновано методику розв'язання квазістатичних задач термопружності для безмежного трискладового тіла за дії поверхневих періодичних джерел тепла для різних, в тому числі, малих товщин середньої складової. Методика передбачає застосування узагальнених функцій та функцій Гріна нестационарної задачі теплопровідності для трискладового простору. Наведено результати числових досліджень температури, напружень та переміщень.

*Ключові слова:* температурні поля, термопружний стан, трискладові тіла, періодична теплова дія, функції Гріна.

**Вступ.** Періодична теплова дія широко використовується в теплофізиці [1–7]. При цьому, як правило, розглядають задачі теплопровідності для одно- та двоскладових тіл, а така теплова дія моделюється синусоїдальним або косинусоїдальним законом зміни за часом або температури на обмежуючій поверхні [3–5], або інтенсивності поверхневих [7] чи об'ємних джерел тепла [6]. Актуальною є розробка ефективної методики дослідження нестационарного термопружного стану, зумовленого періодичною тепловою дією для кусково-однорідних елементів конструкцій, зокрема, які складаються з двох масивних частин, з'єднаних проміжковим шаром.

Слід зазначити, що реалізація аналітичних і числових методів розв'язування задач теплопровідності та термопружності у кусково-однорідних тілах значно ускладнюється у випадку тонких прошарків. Тому їх досить часто замінюють певними узагальненими контактними тепловими та механічними умовами, як наприклад, умови неідеального теплового контакту, які у найбільш загальному вигляді для задач теплопровідності отримано у [8]. Інший спосіб вирішення цієї проблеми передбачає використання певних припущень щодо розподілу температури у тонких шарах, зокрема, у [9] запропоновано математичну модель, яка передбачає лінійний закон зміни температури в областях тонких включень.

У даній статті запропоновано підхід, який базується на застосуванні узагальнених функцій та функцій Гріна, до визначення термопружного стану безмежних трискладових тіл за періодичної теплової дії поверхневих джерел тепла без використання спрощуючих припущень щодо розподілу температури у проміжковому шарі.

**Постановка задачі термопружності та її розв'язання.** Розглянемо віднесене до циліндричної системи координат  $r, \varphi, z$  необмежене трискладове циліндричне тіло з плоско-паралельними поверхнями поділу  $z = 0$  і  $z = h$  та теплоізолюваною, гладко закріпленою (відсутні радіальні переміщення і дотичні напруження) поверхнею  $r = R$  (рис. 1). Вважаємо, що початкова температура тіла дорівнює нулю, фізико-механічні характеристики складових, між якими виконуються умови ідеального термомеханічного контакту, є сталими, а на поверхні поділу  $z = 0$  діє періодичне джерело тепла  $\tilde{w}_t(\tau)$ , інтенсивність якого має синусоїдальний  $\tilde{w}_t(\tau) = q_0 \sin \omega \tau$  або косинусоїдальний  $\tilde{w}_t(\tau) = q_0 \cos \omega \tau$  характер зміни за часом ( $\omega$  – частота,  $q_0$  – потужність джерела тепла).

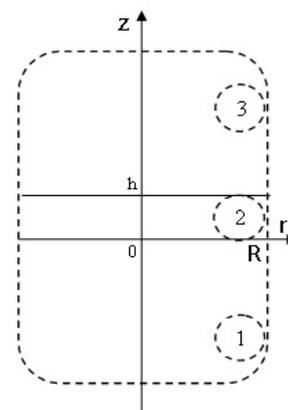


Рис. 1

Для визначення температурного поля маємо рівняння теплопровідності з узагальненими по  $z$  похідними

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[ \lambda_t(z) \frac{\partial t}{\partial z} \right] = c_V(z) \frac{\partial t}{\partial \tau} - \tilde{w}_t(\tau) \delta(z), \tag{1}$$

та крайові умови

$$t(z, \tau) \Big|_{z \rightarrow \pm \infty} = 0, \quad t(z, \tau) \Big|_{\tau=0} = 0, \tag{2}$$

де  $\lambda_t(z)$  та  $c_V(z)$  мають вигляд

$$p(z) = p^{(1)} + \sum_{k=1}^2 \left( p^{(k+1)} - p^{(k)} \right) S(z - z_k), \tag{3}$$

$S(z)$  – функція Хевісайда,  $\delta(z)$  – дельта-функція Дірака,  $z_1 = 0$ ,  $z_2 = h$ , індексу  $i = 1$  відповідають величини, які належать першій складовій  $-\infty \leq z \leq 0$ ,  $i = 2$  – другій (проміжковому шару)  $0 \leq z \leq h$ ,  $i = 3$  – третій  $h \leq z \leq +\infty$ .

За допомогою функцій Гріна температурне поле шукатимемо у вигляді

$$t(z, \tau) = t_1(z, \tau) + \sum_{k=1}^2 (t_{k+1}(z, \tau) - t_k(z, \tau)) S(z - z_k),$$

де температура  $i$ -ої складової  $t_i(z, \tau)$  визначається із співвідношень

$$t_i(z, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\tau} G_{i1}(z, \zeta, \tau - \tau') \tilde{w}_i(\tau') \delta(\zeta) d\zeta d\tau', \quad (4)$$

в яких  $G_{i1}(z, \zeta, \tau)$  – елементи матриці Гріна.

Підставимо у (4) вирази для  $G_{i1}(z, \zeta, \tau)$  [10] та  $\tilde{w}_i(\tau)$  у вигляді  $\tilde{w}_i(\tau) = q_0 \frac{e^{i\omega\tau} - e^{-i\omega\tau}}{2i}$  або

$\tilde{w}_i(\tau) = q_0 \frac{e^{i\omega\tau} + e^{-i\omega\tau}}{2}$ . Після низки перетворень з урахуванням інтегралу

$$\int_0^{\tau} \frac{1}{\sqrt{\pi(\tau - \tau')}} \exp\left[-\frac{f^2(z)}{4a(\tau - \tau')}\right] \frac{e^{i\omega\tau'} \pm e^{-i\omega\tau'}}{2i} d\tau' = \frac{1}{4\sqrt{\omega}} \left\{ \frac{\pm i}{\sqrt{i}} e^{i\omega\tau} \left[ e^{f(z)\sqrt{\frac{i\omega}{a}}} \times \right. \right. \\ \times \operatorname{erf}\left(\sqrt{i\omega(\tau - \tau')} + \frac{f(z)}{2a(\tau - \tau')}\right) - e^{-f(z)\sqrt{\frac{i\omega}{a}}} \operatorname{erf}\left(-\sqrt{i\omega(\tau - \tau')} + \frac{f(z)}{2a(\tau - \tau')}\right) \Big] - \\ \left. - \frac{i}{\sqrt{-i}} e^{-i\omega\tau} \left[ e^{f(z)\sqrt{\frac{i\omega}{a}}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{-i\omega(\tau - \tau')} + \frac{f(z)}{2a(\tau - \tau')}\right) - e^{-f(z)\sqrt{\frac{i\omega}{a}}} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \operatorname{erf}\left(-\sqrt{-i\omega(\tau - \tau')} + \frac{f(z)}{2a(\tau - \tau')}\right) \right] \right\} \Bigg|_0^{\tau},$$

формули Ейлера  $e^{x+iy} = e^x (\cos y + i \sin y)$  та формули нескінченного ряду для інтегралу ймовірностей комплексного аргументу [11]

$$\operatorname{erf}(x + iy) = \operatorname{erf}(x) + \frac{e^{-x^2}}{2\pi x} [1 - \cos(2xy) + i \sin(2xy)] + \frac{2}{\pi} e^{-x^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-n^2/4}}{n^2 + 4x^2} \times \\ \times [f_n(x, y) + i g_n(x, y)] + \varepsilon(x, y),$$

отримаємо вирази для функцій  $t_i$ , які у безрозмірних змінних матимуть вигляд:

$$t_1(\bar{z}, Fo) = \frac{\gamma}{4\delta_1} \left\{ s_1^-(\bar{z}, Fo) + \nu_1 s_1^-(\bar{z}, Fo) + \nu_1 \sum_{n=1}^{\infty} (\nu_1 \nu_2)^n s_1^+ \left( 2n\bar{h}a_{12}^* - \bar{z}, Fo \right) - \right. \\ \left. - \nu_2 \sum_{n=0}^{\infty} (\nu_1 \nu_2)^n s_1^+ \left( 2(1+n)\bar{h}a_{12}^* - \bar{z}, Fo \right) \right\}, \quad (5)$$

$$t_2(\bar{z}, Fo) = \frac{\gamma}{2(\delta_1 + \delta_2)} \left\{ s_1^+ \left( a_{12}^* \bar{z}, Fo \right) + \sum_{n=1}^{\infty} (\nu_1 \nu_2)^n s_1^+ \left( a_{12}^* (\bar{z} + 2n\bar{h}), Fo \right) - \right.$$

$$- \nu_2 \sum_{n=0}^{\infty} (\nu_1 \nu_2)^n s_1^+ \left( a_{12}^* (2\bar{h} - \bar{z} + 2n\bar{h}), Fo \right) \Bigg\},$$

$$t_3(\bar{z}, Fo) = \frac{\delta_2 \gamma}{(\delta_1 + \delta_2)(\delta_2 + \delta_3)} \sum_{n=0}^{\infty} (\nu_1 \nu_2)^n s_1^+ \left( a_{12}^* (1 + 2n)\bar{h} + a_{13}^* (\bar{z} - \bar{h}), Fo \right).$$

Тут  $f(z)$  – деяка функція,  $a > 0$ ,

$$f_n(x, y) = 2x - 2x \operatorname{ch}(ny) \cos(2xy) + n \operatorname{sh}(ny) \sin(2xy),$$

$$g_n(x, y) = 2x \operatorname{ch}(ny) \sin(2xy) + n \operatorname{sh}(ny) \cos(2xy), \quad |\varepsilon(x, y)| \approx 10^{-14} |\operatorname{erf}(x + iy)|;$$

$$s_1^{\pm}(x, Fo) = e^{x\eta} \left[ (-1)^p \cos(x\eta + PdFo) \left( \pm 1 - \phi \left( \sqrt{\frac{PdFo}{2}} + \frac{x}{2\sqrt{a_{1s}Fo}}, \sqrt{\frac{PdFo}{2}} \right) \right) - \right.$$

$$\left. - \sin(x\eta + PdFo) \left( \pm 1 - \psi \left( \sqrt{\frac{PdFo}{2}} + \frac{x}{2\sqrt{a_{1s}Fo}}, \sqrt{\frac{PdFo}{2}} \right) \right) \right] +$$

$$+ e^{-x\eta} \left[ (-1)^p \cos(x\eta - PdFo) \left( \mp 1 - \phi \left( \sqrt{\frac{PdFo}{2}} - \frac{x}{2\sqrt{a_{1s}Fo}}, \sqrt{\frac{PdFo}{2}} \right) \right) \right] +$$

$$+ \sin(x\eta - PdFo) \left( \mp 1 - \psi \left( \sqrt{\frac{PdFo}{2}} - \frac{x}{2\sqrt{a_{1s}Fo}}, \sqrt{\frac{PdFo}{2}} \right) \right) \Bigg], \quad (6)$$

$$\varphi^{\pm}(\xi, y) = \operatorname{erf}(\xi) + \frac{e^{-\xi^2}}{2\pi\xi} (1 - \cos(2\xi y) \pm \sin(2\xi y)) + \frac{2e^{-\xi^2}}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-m^2/4}}{m^2 + 4\xi^2} \times$$

$$\times [2\xi - 2\xi \operatorname{ch}(my) \cos(2\xi y) + m \operatorname{sh}(my) \sin(2\xi y) \pm 2\xi \operatorname{ch}(my) \sin(2\xi y) \pm m \operatorname{sh}(my) \cos(2\xi y)],$$

$$a_{ij}^* = \sqrt{\frac{a_i}{a_j}}, \quad \delta_i = \frac{\lambda_i}{\sqrt{a_i}}, \quad \nu_1 = \frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_1 + \delta_2}, \quad \nu_2 = \frac{\delta_3 - \delta_2}{\delta_3 + \delta_2}, \quad \bar{z} = \frac{z}{l_0}, \quad Fo = \frac{a_s \tau}{l_0^2}, \quad \bar{h} = \frac{h}{l_0},$$

$$a_{is} = \frac{a_i}{a_s}, \quad \gamma = \frac{\bar{q}_0}{2} \sqrt{\frac{2}{Pd}}, \quad Pd = \frac{\omega l_0^2}{a_s}, \quad \bar{q}_0 = \frac{q_0 l_0}{\sqrt{a_s}}, \quad \eta = \sqrt{\frac{Pd}{2a_{1s}}},$$

$a_i$  – коефіцієнт теплопровідності  $i$ -ої складової,  $l_0$  – деякий лінійний розмір;  $p=0$ ,  $\varphi = \phi^-$ ,  $\psi = \phi^+$  – для синусоїдального джерела тепла, а для  $p=1$ ,  $\varphi = \phi^+$ ,  $\psi = \phi^-$  – косинусоїдального.

Розглянемо деякі часткові випадки. Переходячи у (5) до границі при  $\lambda_t^{(3)} \rightarrow \infty$  або  $\lambda_t^{(3)} \rightarrow 0$ , дістанемо вирази для визначення температурного поля у двоскладовому півбезмежному тілі

$$t_1(\bar{z}, Fo) = \frac{\gamma}{4\delta_1} \left\{ s_1^-(\bar{z}, Fo) + \nu_1 s_1^-(\bar{z}, Fo) + \nu_1 \sum_{n=1}^{\infty} (\nu_1 k)^n s_1^+ \left( 2n\bar{h} a_{12}^* - \bar{z}, Fo \right) - \right.$$

$$\left. - k \sum_{n=0}^{\infty} (\nu_1 k)^n s_1^+ \left( 2(1+n)\bar{h} a_{12}^* - \bar{z}, Fo \right) \right\},$$

$$t_2(\bar{z}, Fo) = \frac{\gamma}{2(\delta_1 + \delta_2)} \left\{ s_1^+(\bar{z}, Fo) + \sum_{n=1}^{\infty} (\nu_1 k)^n s_1^+ \left( a_{12}^* (\bar{z} + 2n\bar{h}), Fo \right) - \right.$$

$$\left. - k \sum_{n=0}^{\infty} (\nu_1 k)^n s_1^+ \left( a_{12}^* (2\bar{h} - \bar{z} + 2n\bar{h}), Fo \right) \right\}, \quad (7)$$

поверхня  $z = h$  якого підтримується при нульовій температурі ( $k = 1$ ) або є теплоізолюваною ( $k = -1$ ).

Поклавши у (5)  $a_2 = a_3$ ,  $\lambda_t^{(2)} = \lambda_t^{(3)}$ , отримаємо розв'язок задачі теплопровідності для двоскладового безмежного тіла

$$t_1(\bar{z}, Fo) = \frac{\sqrt{2\bar{q}_0}(1+\nu_1)}{8\delta_1\sqrt{Pd}} s_1^-(\bar{z}, Fo),$$

$$t_2(\bar{z}, Fo) = \frac{\sqrt{2\bar{q}_0}}{4(\delta_1 + \delta_2)\sqrt{Pd}} s_1^+(a_{12}^*\bar{z}, Fo). \quad (8)$$

Для квазіусталеного теплового режиму ( $Fo \rightarrow \infty$ ), функції  $s_1^\pm(x, Fo)$  у співвідношеннях (5), (7), (8) матимуть вигляд

$$s_1^\pm(x, Fo) = e^{x\eta} \left[ (\pm 1 - 1) \left( (-1)^P \cos(x\eta + PdFo) - \sin(x\eta + PdFo) \right) \right] + e^{-x\eta} \left[ (\mp 1 - 1) \left( (-1)^P \cos(x\eta - PdFo) + \sin(x\eta - PdFo) \right) \right]. \quad (9)$$

Оскільки температурне поле у тілі змінюється по товщині, то в ньому виникатимуть лише радіальні та кільцеві напруження [12]:

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\phi\phi} = \sigma_0(z, \tau) = -\frac{E(z)}{1-\nu(z)} \alpha_t(z) t(z, \tau).$$

При цьому радіальні переміщення відсутні, а осьові (без врахування переміщень тіла як твердого цілого) визначаються із співвідношення:

$$w(z, \tau) = \int_{h/2}^z \frac{1+\nu(\tilde{z})}{1-\nu(\tilde{z})} \alpha_t(\tilde{z}) t(\tilde{z}, \tau) d\tilde{z}.$$

Тут коефіцієнт Пуассона  $\nu(z)$ , модуль пружності  $E(z)$  та коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha_t(z)$  мають вигляд (3).

**Числові дослідження.** Наведемо результати числових досліджень безрозмірних температури  $\theta = tQ_0$ , напружень  $\sigma = \sigma_0Q_0 \frac{(1-\nu_2)}{E_2\alpha_t^{(2)}}$  та переміщень  $\bar{w} = \frac{wQ_0(1-\nu_2)10^3}{\alpha_t^{(2)}(1+\nu_2)l_0} \left( Q_0 = \frac{\lambda_t^{(2)}}{q_0l_0} 10^6 \right)$ , у три-складовому тілі за синусоїдального ( $\varpi = 1$ ) характеру зміни інтенсивності джерела тепла, коли матеріалами півбезмежних тіл є срібло ( $\lambda_t = 410 \text{ Bm}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ ,  $a = 0.1685 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\nu = 0.37$ ,  $E = 82.7 \text{ ГПа}$ ,  $\alpha_t = 19.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), а проміжкового шару – двоокис цирконію ( $\lambda_t = 1 \text{ Bm}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ ,  $a = 0.53 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\nu = 0.31$ ,  $E = 172 \text{ ГПа}$ ,  $\alpha_t = 10.6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).

На рис. 2 проілюстровано вплив товщини проміжкового шару на розподіл температури на поверхнях поділу  $z = 0$  (суцільні лінії) і  $z = h$  (штрихові лінії). Як видно, при зменшенні товщини температура на поверхні  $z = 0$  знижується, а на поверхні  $z = h$  підвищується.

При  $h = 10^{-2} \text{ м}$  (криві 1) та  $h = 10^{-3} \text{ м}$  (криві 2) температура на поверхні  $z = h$  близька до нуля, а при  $z = 0$  практично однакова.

На рис. 3 показано зміну температури на поверхнях поділу  $z = 0$  (суцільна лінія) і  $z = h$  (штрихова лінія) для малих і великих часів, обчислену за співвідношеннями (7) (крива 1) та (9) (крива 2) при  $h = 10^{-2} \text{ м}$ . Бачимо, що починаючи з  $\tau = \tau^* \approx 700 \text{ сек}$  тепловий режим можна вважати квазіусталеним. Тому для часів  $\tau > \tau^*$  дослідження температурних полів можна проводити за простішими формулами (9).

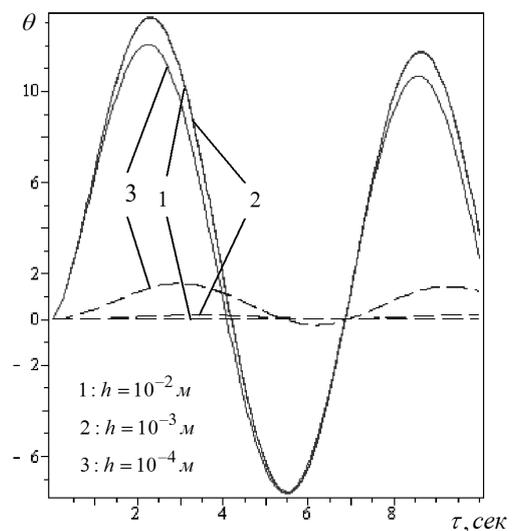


Рис. 2

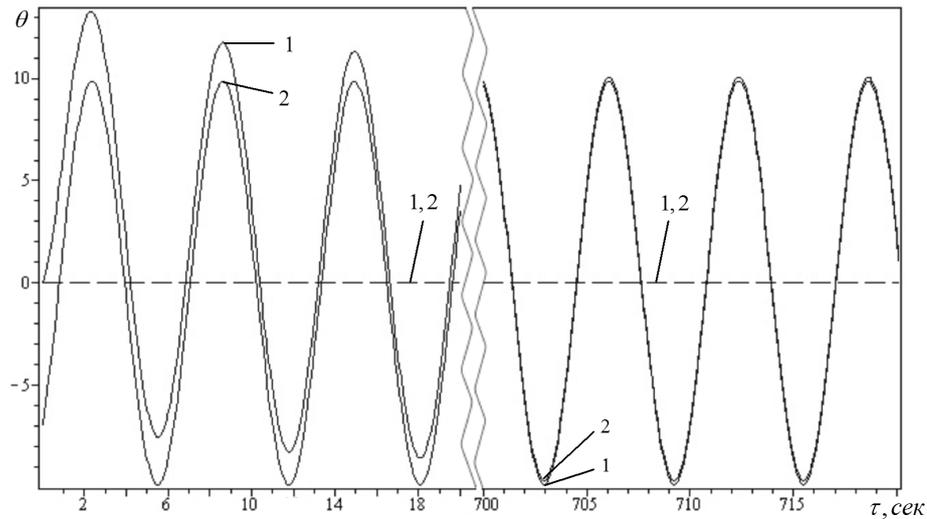


Рис. 3

На рис. 4, 5 показано залежність температури від координати при  $h = 10^{-2} \text{ м}$  для різних часів. Розподіл температури в проміжковому шарі та приповерхневих областях півбезмежних тіл на початковій стадії нагріву проілюстровано на рис. 4, а, а після переходу на квазіусталений тепловий режим на рис. 4, б.

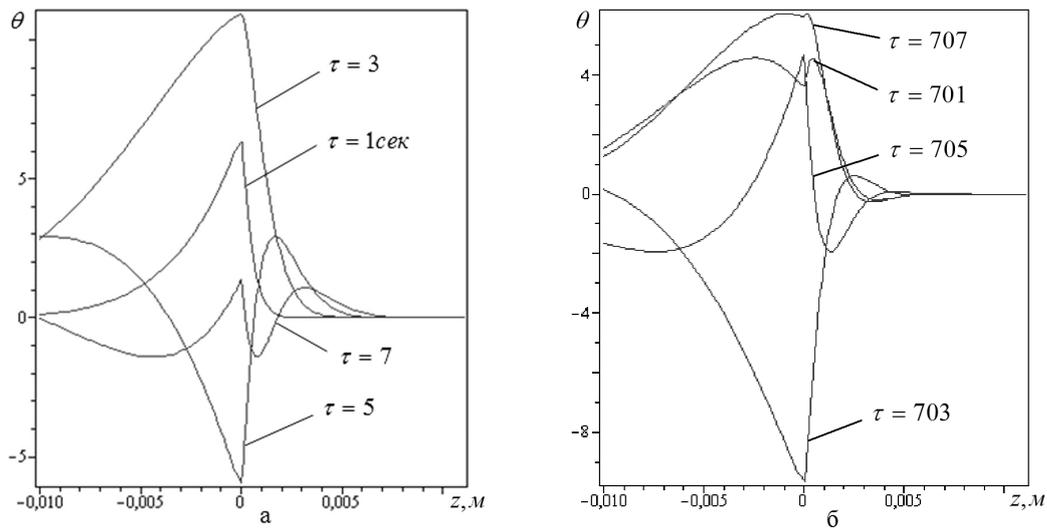


Рис. 4

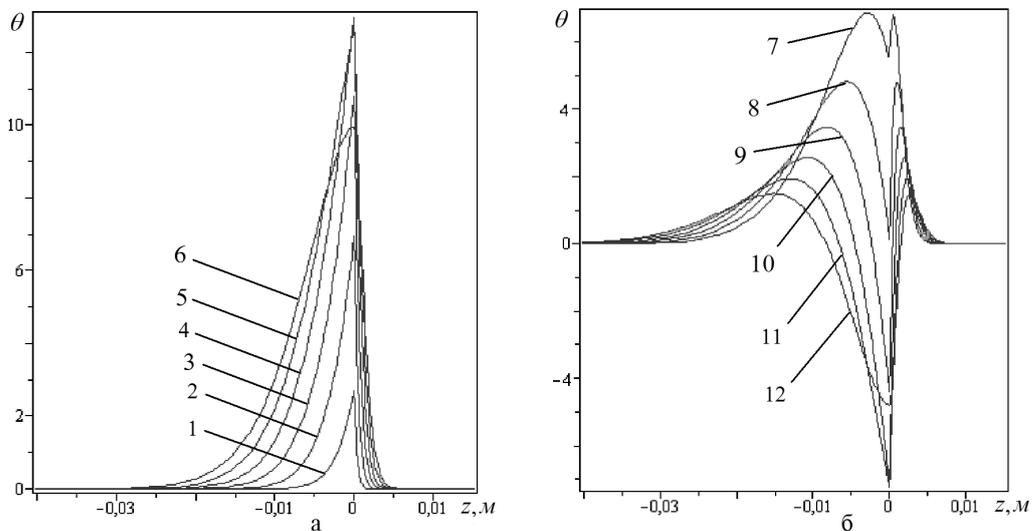


Рис. 5

На рис. 5, а, б наведено температурний розподіл для більш розширеної області за повний період дії джерела тепла в моменти часу від  $\tau = \pi/6$  до  $\tau = 2\pi$  з інтервалом  $\pi/6$  ( $i$ -ій кривій відповідає час  $\tau = i\pi/6$ ). Як видно, характер розподілу по товщині проміжкового шару для кожного моменту часу різний. Температура третьої складової близька до нуля протягом дії джерела тепла. Залежно від часу максимум температури може перебувати або на поверхні поділу  $z = 0$ , або в проміжковому шарі чи у першій складовій. Зокрема, при  $\tau < 2.3$  сек він знаходиться на поверхні нагріву.

Величини розтягуючих та стискуючих напружень на поверхнях поділу  $z = 0$  і  $z = h$  при товщині проміжкового шару  $h = 10^{-2}$  м (суцільна лінія) та  $h = 10^{-4}$  м (штрихова лінія) показано на рис. 6. Аналогічно, як і випадку температури, зі зменшенням  $h$  максимальне значення напружень при  $z = 0$  також зменшується, а при  $z = h$  збільшується. На поверхнях поділу бачимо стрибки напружень, величини яких зростають зі збільшенням абсолютного значення температури.

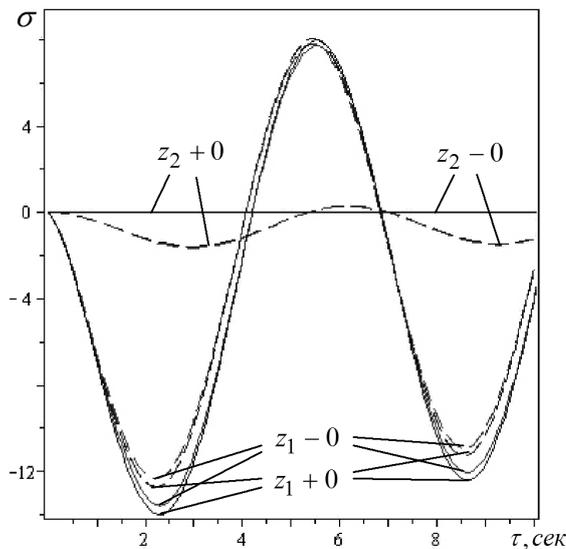


Рис. 6

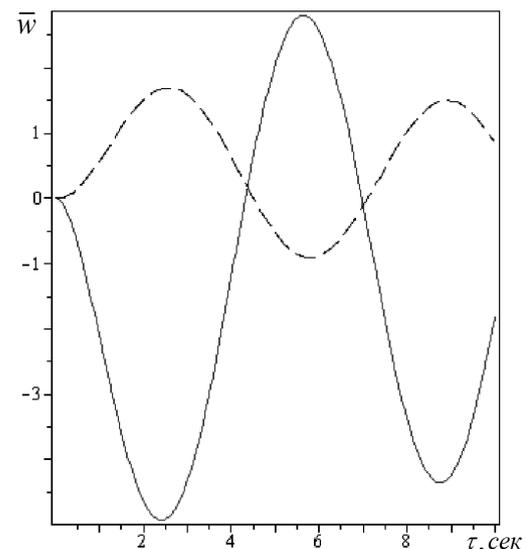


Рис. 7

На рис. 7 зображено залежності переміщень від часу на поверхнях поділу  $z = 0$  (суцільна лінія) і  $z = h$  (штрихова лінія) при  $h = 10^{-3}$  м. Як видно, переміщення також мають періодичний характер. Вони співпадають, коли температури при  $z = 0$  і  $z = h$  є однаковими. На поверхні  $z = 0$  переміщення набувають додатних (від'ємних) значень, коли температура від'ємна (додатна), а на поверхні  $z = h$  – навпаки. Максимальні значення переміщень на поверхнях поділу відрізняються у 2.5 рази, тоді як температур – у 10 разів.

**Висновки.** Проілюстровано методику визначення нестационарних температурних полів і зумовлених ними напружень та переміщень у трискладових тілах за періодичної дії поверхневих джерел тепла. Із знайденого розв'язку задачі теплопровідності для безмежного трискладового тіла, на поверхні поділу якого зосереджене джерело тепла синусоїдального або косинусоїдального характеру зміни інтенсивності, як часткові випадки отримано розв'язки для двоскладових безмежного і півбезмежного тіл та відповідні співвідношення для квазіусталених теплових режимів.

За результатами числових досліджень, зокрема, встановлено, що у різні моменти часу характер кожного з розподілів температури, напружень та переміщень по товщині середньої складової не однаковий; вплив джерела тепла на температуру третьої складової, навіть для досить малих товщин проміжкового шару, є незначним.

**РЕЗЮМЕ**

Предложена методика решения квазистатических задач термоупругости для трехсоставного тела при действии периодических источников тепла на поверхностях раздела для различных, в том числе, малых толщин средней составляющей. Методика предусматривает применение обобщенных функций и функций Грина нестационарной задачи теплопроводности для трехсоставного пространства. Приведены результаты численных исследований температуры, напряжений и перемещений.

*Ключевые слова:* температурные поля, термоупругое состояние, трехсоставные тела, периодическое тепловое воздействие, функции Грина.

**SUMMARY**

The method of solving the quasistatic thermoelastic problems for a threelayer body under the action of the periodic heat sources at the surfaces of separation for different, including small, thickness of a medium component is proposed. The method involves the use of generalized functions and Green's functions of unsteady heat conduction problem for the three-layer space. The results of numerical researches of temperature, stresses and displacements are given.

*Keywords:* temperature field, thermoelastic state, threelayer body, periodic heat action, the Green's function.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Филиппов Л.П. Измерение теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева / Л.П. Филиппов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 105 с.
2. Измерение тепловых свойств диэлектрических пленок зондовым методом периодического нагрева. I. Теория метода / С.Н. Кравчун, С.Т. Давитадзе, Н.С. Мизина, Б.А. Струков // Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, № 4. – С. 762-767.
3. Кравчун С.Н. Метод периодического нагрева в экспериментальной теплофизике / С.Н. Кравчун, А.А. Липаев. – Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2006. – 208 с.
4. Христофоров А.В. Интерференция температурных волн / А.В. Христофоров, И.С. Абросимова. – Казань: КФУ, 2012. – 18 с.
5. Modeling the snow surface temperature in an energy balance snowmelt model. [electronic resource] / J. You, D.G. Tarboton, C.H. Luce // Lincoln, Nebraska. Hydrological Processes – 2004. – Electronic regime of access: [http://uwrl.usu.edu/www/programs/water/Publications/Modeling\\_Snow\\_Surface.pdf](http://uwrl.usu.edu/www/programs/water/Publications/Modeling_Snow_Surface.pdf)
6. Zhefu Wang. Applications of Thermal Wave Technique in Liquid Thermal Conductivity Measurements and Flow Field Diagnostics: an abstract of the dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering / Zhefu Wang. – Ann Arbor. United States, 2008. – 148 p.
7. Карслоу Г. Теплопроводность твердых тел / Г. Карслоу, Д. Егер. – М.: Наука, 1964. – 488 с.
8. Подстригач Я.С. Температурное поле в системе твердых тел, сопряженных с помощью тонкого промежуточного слоя / Я.С. Подстригач // Инж.-физ. журн. – 1963. – Т. 6, № 10. – С. 59-64.
9. Дяконюк Л. Гетерогенний підхід до моделювання процесу теплоперенесення в багат шарових конструкціях із врахуванням малих товщин окремих шарів / Л. Дяконюк, Я. Савула // Фіз.-мат. моделювання та інформ. технології: наук. зб. – 2005. – Вип. 1. – С. 61-70.
10. Процюк Б.В. Нестационарное одномерное температурное поле тришаровых тел с плоско-параллельными границами раздела / Б.В. Процюк, И.И. Верба // Вісник Львів. ун.-ту. Сер. прикл. матем. та інформ. – 1999. – Вип. 1. – С. 200-205.
11. Абрамовиц М. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами / М. Абрамовиц, И. Стиган. – М.: Наука, 1979. – 832 с.
12. Кушнір Р.М. Температурні напруження та переміщення в багат шаровій пластині з нелінійними умовами теплообміну / Р.М. Кушнір, Б.В. Процюк, В.М. Синюта // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2002. – № 6. – С. 31-38.

*Надійшло до редакції 17.09.2013 р.*

УДК 539.3 : 534.1

**КОЛЕБАНИЯ НЕПРЕРЫВНО-НЕОДНОРОДНОЙ ПО ТОЛЩИНЕ УПРУГОЙ ПЛАСТИНЫ С ЖЕСТКИМИ ТОРЦАМИ**

*М.В. Фоменко*

Рассмотрена трехмерная задача об установившихся колебаниях непрерывно-неоднородной по толщине упругой пластины, плоские грани которой жестко защемлены. Получены однородные решения системы уравнений движения в перемещениях в виде суммы вихревого и потенциального состояний. Выполнены численные исследования дисперсионного уравнения, описывающего частотный спектр Р-SV волн. Исследовано влияние показателя неоднородности материала на изменение собственных значений, фазовых скоростей, частот запираания. Представлены диаграммы спектральных кривых, графики изменения фазовых скоростей, значения частот запираания, собственные значения соответствующей задачи статики.

*Ключевые слова:* поперечно-неоднородная изотропная пластина, жесткое защемление, установившиеся колебания, метод однородных решений, собственные функции, собственные значения, дисперсионный спектр, фазовые скорости, частоты запираания.

**Введение.** Непрерывное изменение упругих свойств материала по одной из координат характерно для многих тел. Поперечно-неоднородные пластины широко применяются в качестве составных элементов многих современных конструкций. Проблемы проектирования, моделирования и исследования в области функционально-градиентных материалов отражены, например, в работах [1, 2]. Решение конкретных краевых задач теории упругости для функционально-градиентных сред сопряжено с необходимостью учета неоднородности материала. Анализ математических теорий поперечно-неоднородных упругих плит отражен в монографии [3], где отмечается, что актуальным является развитие аналитических методов исследования напряженно-деформированного состояния и волновых полей в поперечно-неоднородных плитах на основе уравнений пространственной теории упругости. Одним из эффективных точных аналитических методов решения трехмерных краевых задач о колебаниях неоднородных, в частности, слоистых пластин является метод однородных решений [4–7], который был впервые предложен в работе [8]. Однородные решения краевых задач об упругом равновесии и колебаниях трехслойных пластин с неоднородными слоями описаны спектральными задачами для дифференциальных операторов с переменными коэффициентами в работе [7].

Целью данной работы является получение однородных решений уравнений упругих гармонических колебаний непрерывно-неоднородной по толщине изотропной пластины с экспоненциальным изменением модуля сдвига и плотности в случае жестко зашеченных плоских граней.

**Постановка задачи.** Рассмотрим пластину постоянной толщины  $2h$ , отнесенную к размерным прямоугольным декартовым координатам  $\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3$ . Координатную плоскость  $O\tilde{x}_1\tilde{x}_2$  совместим со срединной плоскостью пластины, а ось  $\tilde{x}_3$  направим перпендикулярно торцам пластины. Лицевые грани пластины ( $\tilde{x}_3 = \pm h$ ) жестко зашечены, а на ее боковой поверхности действуют внешние гармонически изменяющиеся во времени с круговой частотой  $\omega$  усилия. Предполагается, что модуль сдвига  $\tilde{G} = \tilde{G}(\tilde{x}_3)$  и плотность  $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}(\tilde{x}_3)$  материала пластины являются функциями поперечной координаты и изменяются по экспоненциальному закону

$$\tilde{G}(\tilde{x}_3) = \tilde{G}_0 e^{\alpha \tilde{x}_3/h}, \quad \tilde{\rho}(\tilde{x}_3) = \tilde{\rho}_0 e^{\alpha \tilde{x}_3/h}, \quad \nu, \tilde{G}_0, \tilde{\rho}_0, \alpha = \text{const}.$$

Введем безразмерные координаты и величины

$$\begin{aligned} x_1 &= \tilde{x}_1/R, \quad x_2 = \tilde{x}_2/R, \quad x_3 = \tilde{x}_3/h = \tilde{x}_3/(\lambda R), \quad \lambda = h/R, \\ u_i(x_1, x_2, x_3) &= \tilde{u}_i(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3)/R, \quad \sigma_{ij}(x_1, x_2, x_3) = \tilde{\sigma}_{ij}(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3)/(2\tilde{G}_0) \quad (i, j = \overline{1, 3}), \\ G(x_3) &= \tilde{G}(\tilde{x}_3)/\tilde{G}_0, \quad \rho(x_3) = \tilde{\rho}(\tilde{x}_3)/\tilde{\rho}_0, \quad \Omega = h\omega/c_S, \end{aligned} \tag{1}$$

где  $R$  – характерный линейный размер пластины в плане,  $\Omega$  – приведенная частота упругих колебаний,  $c_S = \sqrt{\tilde{G}_0/\tilde{\rho}_0}$  – скорость сдвиговой объемной волны в материале однородной пластины.

С учетом введенных обозначений (1) задача построения однородных решений сводится к интегрированию системы уравнений движения (равновесия при  $\Omega = 0$ ) в перемещениях

$$\begin{aligned} \lambda^2 \nu_0 \partial_1 \theta + (\lambda^2 D^2 + \partial_3^2) u_1 + \alpha (\lambda \partial_1 u_3 + \partial_3 u_1) + \Omega^2 u_1 &= 0, \\ \lambda^2 \nu_0 \partial_2 \theta + (\lambda^2 D^2 + \partial_3^2) u_2 + \alpha (\lambda \partial_2 u_3 + \partial_3 u_2) + \Omega^2 u_2 &= 0, \\ \lambda \nu_0 \partial_3 \theta + (\lambda^2 D^2 + \partial_3^2) u_3 + 2\alpha (\partial_3 u_3 + \lambda \nu \nu_0 \theta) + \Omega^2 u_3 &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

с учетом граничных условий на торцах пластины ( $x_3 = \pm 1$ )

$$u_i(x_1, x_2, \pm 1) = 0 \quad (i = \overline{1, 3}). \quad (3)$$

Здесь

$$\partial_i = \partial / \partial x_i \quad (i = \overline{1, 3}), \quad D^2 = \partial_1^2 + \partial_2^2, \quad \theta = \partial_1 u_1 + \partial_2 u_2 + \lambda^{-1} \partial_3 u_3, \quad \nu_0 = 1 / (1 - 2\nu).$$

Следует отметить, что исходную задачу из-за несимметричного по толщине строения пластины невозможно разделить на симметричную и кососимметричную подзадачи, как в случае однородной пластины [9]. Приведение трехмерной краевой задачи (2), (3) к двумерной осуществим методом однородных решений.

**Построение однородных решений задач.** Решение краевой задачи (2), (3) представим суммой вихревого и потенциального состояний

$$\begin{Bmatrix} u_1(x_1, x_2, x_3) \\ u_2(x_1, x_2, x_3) \\ u_3(x_1, x_2, x_3) \end{Bmatrix} = \sum_{k=1}^{\infty} \begin{Bmatrix} p_k(x_3) \partial_2 B_k(x_1, x_2) \\ -p_k(x_3) \partial_1 B_k(x_1, x_2) \\ 0 \end{Bmatrix} + \sum_{p=1}^{\infty} \begin{Bmatrix} n_p(x_3) \partial_1 C_p(x_1, x_2) \\ n_p(x_3) \partial_2 C_p(x_1, x_2) \\ q_p(x_3) C_p(x_1, x_2) \end{Bmatrix}. \quad (4)$$

В выражениях (4) функции  $B_k(x_1, x_2)$ ,  $C_p(x_1, x_2)$  являются метагармоническими

$$D^2 B_k(x_1, x_2) - (\delta_k / \lambda)^2 B_k(x_1, x_2) = 0, \quad D^2 C_p(x_1, x_2) - (\gamma_p / \lambda)^2 C_p(x_1, x_2) = 0,$$

а собственные функции  $p_k(x_3)$  и собственные значения  $\delta_k$  вихревого состояния находятся из спектральной задачи

$$p''(x_3) + \alpha p'(x_3) + (\Omega^2 + \delta^2) p(x_3) = 0, \quad p(\pm 1) = 0$$

и получаются такими

$$\begin{aligned} p_k(x_3) &= e^{-\alpha x_3 / 2} \sin \frac{\pi k}{2} (1 - x_3), \\ \delta_k &= \sqrt{\left(\frac{\pi k}{2}\right)^2 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 - \Omega^2} \quad (k = 1, 2, \dots). \end{aligned} \quad (5)$$

Собственные функции  $n_p(x_3)$ ,  $q_p(x_3)$  потенциального состояния определяются из решения задачи

$$\begin{aligned} n'' + \alpha n' + ((1 + \nu_0) \gamma^2 + \Omega^2) n + \lambda \nu_0 q' + \alpha \lambda q &= 0, \\ q'' + \alpha q' + \frac{\gamma^2 + \Omega^2}{1 + \nu_0} q + \frac{\nu_0 \gamma^2}{\lambda(1 + \nu_0)} n' + \frac{\alpha(\nu_0 - 1) \gamma^2}{\lambda(1 + \nu_0)} n &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

$$n(\pm 1) = 0, \quad q(\pm 1) = 0, \quad (7)$$

где  $\gamma$  – параметр разделения переменных.

Уравнения (6) для рассматриваемого случая неоднородности материала пластины являются системой обыкновенных линейных однородных дифференциальных уравнений второго порядка с постоянными коэффициентами. Характеристическое уравнение системы (6) имеет вид

$$a_0 s^4 + a_1 s^3 + a_2 s^2 + a_3 s + a_4 = 0, \quad (8)$$

в котором

$$a_0 = 2(1-\nu), \quad a_1 = 4\alpha(1-\nu), \quad a_2 = 2(1-\nu)(\alpha^2 + 2\gamma^2) + (3-4\nu)\Omega^2, \\ a_3 = 4\alpha(1-\nu)\gamma^2 + \alpha(3-4\nu)\Omega^2, \quad a_4 = (\gamma^2 + \Omega^2)(2(1-\nu)\gamma^2 + (1-2\nu)\Omega^2) - 2\alpha^2\nu\gamma^2.$$

Корни данного уравнения получаются такими:

$$s_1 = -\frac{\alpha}{2} + i\gamma_1, \quad s_2 = -\frac{\alpha}{2} - i\gamma_1, \quad s_3 = -\frac{\alpha}{2} + i\gamma_2, \quad s_4 = -\frac{\alpha}{2} - i\gamma_2,$$

где

$$\gamma_1^2 = \gamma^2 + \frac{1-2\nu}{2-2\nu}\Omega^2 - \frac{\alpha^2}{4} + d_1, \quad \gamma_2^2 = \gamma^2 + \Omega^2 - \frac{\alpha^2}{4} - d_1, \\ d_1 = \frac{\Omega^2 - d}{4(1-\nu)}, \quad d = \sqrt{\Omega^4 + 16\alpha^2\gamma^2\nu(1-\nu)}; \quad i^2 = -1. \quad (9)$$

Следовательно, решением краевой задачи (6), (7) являются функции

$$n_p(x_3) = H_{1p}e^{s_{1p}x_3} + H_{2p}e^{s_{2p}x_3} + H_{3p}e^{s_{3p}x_3} + H_{4p}e^{s_{4p}x_3}, \\ q_p(x_3) = Q_{1p}e^{s_{1p}x_3} + Q_{2p}e^{s_{2p}x_3} + Q_{3p}e^{s_{3p}x_3} + Q_{4p}e^{s_{4p}x_3}.$$

Здесь

$$H_1 = ((a_3 + a_4 - 2a_2)\cos\gamma_1 \sin\gamma_2 - (a_3 - a_4)\sin\gamma_1 \cos\gamma_2)\cos\gamma_2, \\ H_2 = -((a_3 + a_4 - 2a_1)\cos\gamma_1 \sin\gamma_2 + (a_3 - a_4)\sin\gamma_1 \cos\gamma_2)\cos\gamma_2, \\ H_3 = -((a_1 - a_2)\cos\gamma_1 \sin\gamma_2 - (a_1 + a_2 - 2a_4)\sin\gamma_1 \cos\gamma_2)\cos\gamma_1, \\ H_4 = -((a_1 - a_2)\cos\gamma_1 \sin\gamma_2 + (a_1 + a_2 - 2a_3)\sin\gamma_1 \cos\gamma_2)\cos\gamma_1; \\ a_1 = (\alpha_1 + 2I\gamma_1)(\kappa^2 + d), \quad a_2 = (\alpha_1 - 2I\gamma_1)(\kappa^2 + d), \\ a_3 = (\alpha_1 + 2I\gamma_2)(\kappa^2 - d), \quad a_4 = (\alpha_1 - 2I\gamma_2)(\kappa^2 - d), \\ \alpha_1 = -\alpha(1-4\nu), \quad \kappa^2 = 2\gamma^2 + \Omega^2; \\ Q_j = a_j H_j / \Delta \quad (j=\overline{1,4}), \quad \Delta = 4\lambda(\Omega^2 + \gamma^2 - 4\alpha^2\nu(1-\nu)). \quad (10)$$

Собственные значения  $\gamma_p$  находятся из дисперсионного уравнения

$$P(\gamma, \Omega; \nu, \alpha) = \alpha^2 d^2 \cos\gamma_1 \sin\gamma_1 \cos\gamma_2 \sin\gamma_2 + \\ + (\gamma_2(\kappa^2 - d)\cos\gamma_1 \sin\gamma_2 - \gamma_1(\kappa^2 + d)\sin\gamma_1 \cos\gamma_2) \times \\ \times (\gamma_2(\kappa^2 - d)\sin\gamma_1 \cos\gamma_2 - \gamma_1(\kappa^2 + d)\cos\gamma_1 \sin\gamma_2) = 0. \quad (11)$$

Частотное уравнение (11), связывающее собственное значение  $\gamma$  и частоту  $\Omega$  при заданных значениях коэффициента Пуассона  $\nu$  и параметра неоднородности  $\alpha$ , описывает частотный спектр P-SV волн. Корни  $\gamma_p$  этого уравнения могут быть действительными, мнимыми или комплексными. Действительные и комплексные корни  $\gamma$  отвечают краевым стоячим (нераспространяющимся) волнам. Мнимые корни  $\gamma$  соответствуют распространяющимся (бегущим) волнам, которые имеют основное значение для исследования процесса переноса энергии.

Описываемый уравнением (11) частотный спектр содержит, в частности, две специфические моды, которые задаются соотношениями  $\gamma_1 = 0$  или  $\gamma_2 = 0$ . Корни характеристического уравнения (8) для этих решений являются кратными. Поэтому им соответствует иная структура собственных функций  $n_p(x_3)$ ,  $q_p(x_3)$  и эти случаи требуют дополнительных исследований. В отличие от однородной пла-

стины ( $\alpha = 0$ ), кривая каждой такой моды состоит из действительной, начинающейся при нулевой частоте  $\Omega$ , и мнимой ветвей.

Полагая в выражениях (5)–(11) частоту  $\Omega = 0$  получаем решение соответствующей задачи о равновесии неоднородной пластины.

Анализ распространения волн в пластине предполагает получение соответствующих асимптотических выражений для уравнения (11) при больших и малых значениях величин  $\gamma$ ,  $\Omega$ .

Для мнимых мод при малых значениях  $\gamma$  имеем длинноволновое приближение (диапазон). В этом случае для всех мнимых участков дисперсионных ветвей характерно наличие частот запирания распространяющихся волн [10]. Для их определения полагаем в соотношении (11)  $\gamma = 0$  и получаем две независимые серии частот запирания

$$\Omega_{k1} = \sqrt{\frac{2-2\nu}{1-2\nu} \left( \left( \frac{\pi k}{2} \right)^2 + \left( \frac{\alpha}{2} \right)^2 \right)}, \quad \Omega_{k2} = \sqrt{\left( \frac{\pi k}{2} \right)^2 + \left( \frac{\alpha}{2} \right)^2} \quad (k=1,2,\dots). \quad (12)$$

Как видно, частоты запирания в обеих сериях с увеличением  $\alpha$  также увеличиваются, причем частоты второй серии не зависят от значений коэффициента Пуассона  $\nu$ .

Оценим предельные значения фазовых скоростей  $v_p = \Omega/\gamma$  ( $\gamma = \text{Im } \gamma$ ) распространяющихся мод в высокочастотной области коротковолнового диапазона (большие значения  $\gamma$ ). При  $\gamma \rightarrow \infty$  из дисперсионного соотношения (11) для всех распространяющихся мод получаем выражение

$$v_p = 1.$$

Таким образом, фазовая скорость  $c_p$  получается такой же, как и скорость сдвиговых объемных волн

$c_S = \sqrt{\tilde{G}_0/\tilde{\rho}_0}$  в материале однородной пластины с физико-механическими характеристиками  $\nu$ ,  $\tilde{G}_0$ ,  $\tilde{\rho}_0$ .

Для малых значений частоты  $\Omega$  и параметра неоднородности  $\alpha$  с помощью асимптотического анализа получаем соответствующее предельное выражение для уравнения (11), а именно, при  $\Omega, \alpha \rightarrow 0$  имеем [11]

$$((3-4\nu)\sin 2\gamma - 2\gamma)((3-4\nu)\sin 2\gamma + 2\gamma) = 0.$$

**Результаты численных исследований.** Результаты численного решения дисперсионного уравнения (11) представлены на рис. 1 в виде спектральных кривых – зависимостей собственных значений  $\gamma$  от частоты  $\Omega$  при  $\nu = 0,3$  и  $\alpha = 1$ .

На диаграмме дисперсионных кривых сплошные линии соответствуют вещественным и чисто мнимым корням, штриховые – проекциям комплексных ветвей частотного спектра на действительную ( $\text{Re } \gamma, \Omega$ ) и мнимую ( $\text{Im } \gamma, \Omega$ ) плоскости. Видно, что дисперсионный спектр подобен аналогичному для однородной пластины [9], однако имеются количественные и некоторые качественные отличия в поведении мод. Так, в области низких частот  $\Omega \ll 1$  данные уравнения имеют три действительных корня  $\gamma$  (в случае однородной пластины – одна действительная ветвь). Для первой и второй бегущих мод нет общих точек, расстояние между ними  $\approx 0,071$  (область выделена кружочком); в случае однородной пластины симметричная и антисимметричная первые моды пересекаются в точке (1,306; 2,771). Для неоднородной пластины существует минимальная частота  $\Omega_{\min} \approx 1,648$ , ниже которой отсутствуют распространяющиеся моды (для однородной пластины  $\Omega_{\min} = \pi/2 \approx 1,571$ ).

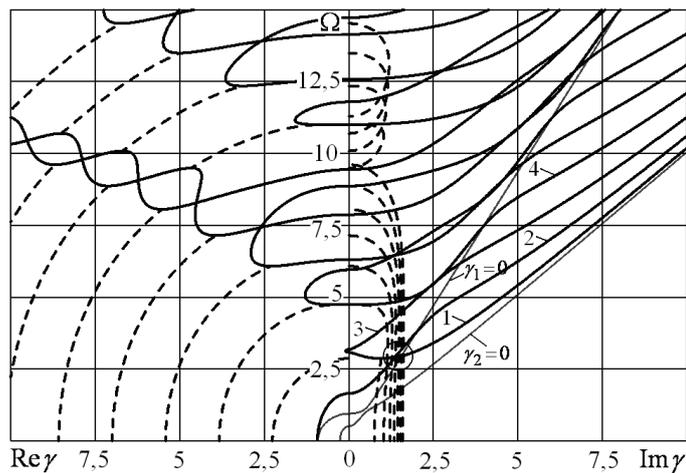
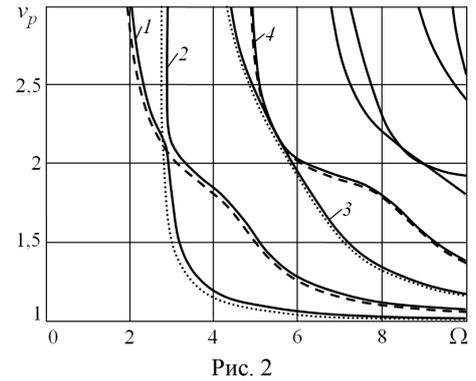


Рис. 1

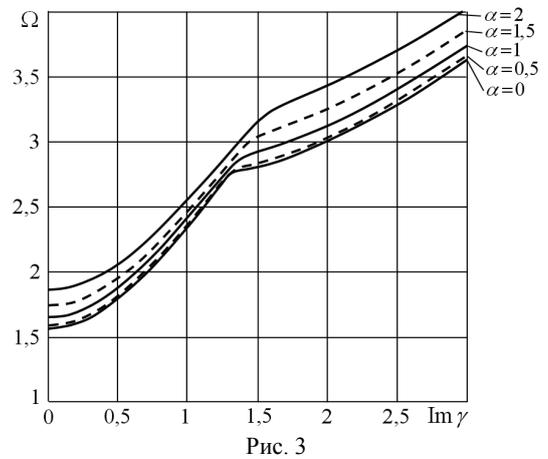
На рис. 2 показаны изменения безразмерных фазовых  $v_p = \Omega / \text{Im} \gamma$  скоростей распространяющихся мод в диапазоне частот  $0 < \Omega \leq 10$ . Сплошные линии соответствуют рассматриваемой задаче, штриховые и точечные – симметричным и косимметричным модам однородной пластины.

Как видно из рис. 2 влияние параметра неоднородности  $\alpha$  более заметно сказывается на поведении первых двух низших мод в области частот  $2 < \Omega < 5$ . В высокочастотном диапазоне неоднородность оказывает незначительное влияние на значение величины  $v_p$ : все распространяющиеся моды становятся бездисперсными, а их фазовые скорости имеют предельное значение 1.



Представляет интерес оценка влияния показателя неоднородности материала  $\alpha$  на дисперсионные свойства распространяющихся волн.

На рис. 3 представлена низшая дисперсионная ветвь распространяющейся моды для пластины с коэффициентом Пуассона  $\nu = 0,3$  при нескольких значениях параметра  $\alpha$ , изменяющегося от 0 до 2. При малых значениях величины  $\alpha$  первые дисперсионные кривые при различных  $\gamma$  практически совпадают. С ростом параметра  $\alpha$  увеличивается частота запирания ( $\gamma = 0$ ) соответствующей моды, а дисперсионная кривая смещается вверх. Однако при больших  $\gamma$  для всех  $\alpha$  ветвь приближается сверху к прямой  $\Omega = \text{Im} \gamma$ .



В табл. 1 приведены собственные значения  $\gamma_p$  и значения фазовых скоростей  $c_p/c_S$ , вычисленные на основе уравнения (11). Эти данные показывают, что с увеличением частоты колебаний  $\Omega$  фазовая скорость  $c_p/c_S$  нижней волны для всех значений показателя неоднородности  $\alpha$  приближается сверху к скорости сдвиговой объемной волны  $c_S$ . С увеличением параметра  $\alpha$  это происходит при значительно больших значениях частоты  $\Omega$ .

Таблица 1

Дисперсионные характеристики первой распространяющейся моды ( $\nu = 0,3$ )

$\Omega$ Величина	2	5	10	20	50	2	5	10	20	50
$\alpha$	$\alpha = 0$					$\alpha = 0,1$				
$\gamma$	0,70131	4,62760	9,85165	19,93263	49,97446	0,70074	4,62671	9,85123	19,93242	49,97438
$c_p/c_S$	2,85182	1,08047	1,01506	1,00338	1,00051	2,85413	1,08068	1,01510	1,00339	1,00051
$\alpha$	$\alpha = 0,5$					$\alpha = 1$				
$\gamma$	0,68691	4,60534	9,84101	19,92733	49,97234	0,64161	4,53805	9,80903	19,91139	49,96596
$c_p/c_S$	2,91159	1,08570	1,01616	1,00365	1,00055	3,11714	1,10180	1,01947	1,00445	1,00068
$\alpha$	$\alpha = 1,5$					$\alpha = 2$				
$\gamma$	0,55775	4,42413	9,75553	19,88480	49,95534	0,41280	4,26088	9,68018	19,84752	49,94046
$c_p/c_S$	3,58586	1,13017	1,02506	1,00579	1,00089	4,84494	1,17347	1,03304	1,00768	1,00119

Данные табл. 2 иллюстрируют влияние параметра  $\alpha$  на значения первых пятнадцати частот запирания P-SV волн (12) для  $\nu = 0,3$ . Столбец для  $\alpha = 0$  соответствует результатам для однородной пластины, а значки « $\pm$ » – типу симметрии колебаний. Коэффициент  $G^*$  равен отношению максимальной жесткости к минимальной, т.е.  $G^* = G(1)/G(-1)$ . Из данной таблицы следует, что неоднородность материала приводит к незначительному изменению значений частот запирания. При этом соответствующая частота запирания с увеличением  $\alpha$  увеличивается. Влияние параметра  $\alpha$  более заметно сказывается

на распределении частот загибания для мод низких порядков. Например, при  $G^* = 10$  отличие первой частоты от аналогичной для однородной пластины составляет 6,5%, а для десятой – 1%. С ростом номера частота загибания для неоднородной пластины больше аналогичной для однородной, а соответствующая разница уменьшается.

Таблица 2

Значения частот загибания

$p$	$\alpha = 2$ ( $G^* \approx 54,6$ )	$\alpha = 1,5$ ( $G^* \approx 20$ )	$\alpha = 1,15$ ( $G^* \approx 10$ )	$\alpha = 1$ ( $G^* \approx 7,4$ )	$\alpha = 0,5$ ( $G^* \approx 2,7$ )	$\alpha = 0,347$ ( $G^* \approx 2$ )	$\alpha = 0,1$ ( $G^* \approx 1,2$ )	$\alpha = 0$	
1	1,862096	1,740661	1,672730	1,648454	1,590566	1,580349	1,571592	1,570796	+
2	3,296908	3,229877	3,129391	3,083975	2,975677	2,956562	2,940179	2,938691	-
3	3,483662	3,256479	3,193780	3,181133	3,151524	3,146380	3,141990	3,141593	-
4	4,817324	4,771699	4,747340	4,738841	4,719016	4,715582	4,712654	4,712389	+
5	6,167951	6,042546	5,975015	5,951354	5,895962	5,886338	5,878126	5,877382	+
6	6,362265	6,327789	6,309441	6,303048	6,288157	6,285580	6,283384	6,283185	-
7	7,917388	7,889710	7,875002	7,869881	7,857959	7,855898	7,854141	7,853982	+
8	9,012388	8,927031	8,881459	8,865559	8,828470	8,822046	8,816569	8,816072	-
9	9,477681	9,454572	9,442302	9,438032	9,428093	9,426375	9,424911	9,424778	-
10	11,040953	11,021123	11,010598	11,006937	10,998416	10,996943	10,995688	10,995574	+
11	11,902708	11,838210	11,803883	11,791924	11,764064	11,759244	11,755136	11,754763	+
12	12,606097	12,588732	12,579519	12,576314	12,568857	12,567568	12,566470	12,566371	-
13	14,172491	14,157047	14,148856	14,146006	14,139377	14,138232	14,137255	14,137167	+
14	14,812076	14,760296	14,732779	14,723199	14,700896	14,697039	14,693752	14,693454	-
15	15,739762	15,725858	15,718484	15,715919	15,709953	15,708921	15,708043	15,707963	-

В табл. 3 приведены собственные значения  $\gamma_p$  ( $p = \overline{1, 15}$ ), когда  $\Omega = 0$  (задача статики).

Таблица 3

Зависимость собственных значений  $\gamma_p$  ( $\Omega = 0$ ) от показателя неоднородности  $\alpha$

$p$	$\alpha = 2$		$\alpha = 1$		$\alpha = 0,5$		$\alpha = 0$		$t$
	$Re \gamma_p$	$Im \gamma_p$	$Re \gamma_p$	$Im \gamma_p$	$Re \gamma_p$	$Im \gamma_p$	$Re \gamma_p^t$	$Im \gamma_p^t$	
1	1,045169	0	0,924941	0	0,894003	0	0,882931	0	+
2	2,504409	0,577261	2,255518	0,756076	2,188076	0,791905	2,165035	0,803214	-
3	3,985453	0,889596	3,835733	1,035227	3,797447	1,067987	3,784603	1,078637	+
4	5,525026	1,076163	5,418103	1,210023	5,391127	1,240868	5,382112	1,250951	-
5	7,081314	1,210168	6,998088	1,338253	6,977204	1,368040	6,970235	1,377797	+
6	8,644245	1,315027	8,576085	1,439801	8,559029	1,468948	8,553342	1,478505	-
7	10,210363	1,401287	10,152636	1,523967	10,138215	1,552698	10,133409	1,562123	+
8	11,778203	1,474616	11,728133	1,595880	11,715638	1,624324	11,711475	1,633658	-
9	13,347053	1,538421	13,302843	1,658679	13,291819	1,686915	13,288147	1,696184	+
10	14,916534	1,594912	14,876954	1,714426	14,867090	1,742507	14,863804	1,751727	-
11	16,486425	1,645604	16,450597	1,764553	16,441671	1,792515	16,438698	1,801696	+
12	18,056593	1,691586	18,023867	1,810093	18,015716	1,837962	18,013002	1,847113	-
13	19,626954	1,733663	19,596835	1,851819	19,589336	1,879612	19,586838	1,888740	+
14	21,197452	1,772451	21,169555	1,890321	21,162610	1,918054	21,160298	1,927162	-
15	22,768049	1,808428	22,742069	1,926064	22,735603	1,953746	22,733449	1,962838	+

В частности, данные табл. 3, свидетельствуют о том, что как и в однородной пластине ( $\alpha = 0$ ) [11], так и в неоднородной ( $\alpha > 0$ ) существует действительное собственное значение  $\gamma$ . С увеличением номера  $p \rightarrow \infty$  величина  $|\gamma_p| \rightarrow \infty$ .

Таким образом, показатель неоднородности  $\alpha$  оказывает существенное влияние на изменение дисперсионных свойства мод в диапазоне малых и средних частот  $\Omega$ . С увеличением номера  $p$  влиянием параметра  $\alpha$  на изменение корней  $\gamma_p$  можно пренебречь. В высокочастотной области или коротковолновом диапазоне влияние неоднородности менее заметно, и дисперсионные характеристики отличаются незначительно от аналогичных для однородной пластины.

**Выводы.** В данной работе получены однородные решения системы уравнений движения в перемещениях для неоднородной по толщине упругой пластины с экспоненциальным изменением модуля

сдвига и плотности в случае жестко защемленных торцов. Как и в случае однородной пластины, однородные решения состоят из вихревого и потенциального состояний.

Собственные значения и собственные функции вихревого решения находятся в явном виде. Собственные функции потенциального решения также находятся в явном виде, а для определения собственных значений получено трансцендентное дисперсионное уравнение, устанавливающее связь между частотой колебаний и собственным значением при заданных параметрах. Проведены численные исследования дисперсионного соотношения.

В явном виде получены частоты запирания, множество которых состоит из двух серий. На основе численных исследований изучена зависимость собственных значений, фазовых скоростей, частот запирания P-SV волн от изменения показателя неоднородности материала пластины.

## РЕЗЮМЕ

Розглянуто тривимірну задачу про усталені коливання неперервно-неоднорідної за товщиною пружної пластины, плоскі грані якої жорстко затиснені. Одержано однорідні розв'язки системи рівнянь руху в переміщеннях у вигляді суми вихревого й потенціального станів. Проведено числові дослідження дисперсійного рівняння, що описує частотний спектр P-SV хвиль. Досліджено вплив показника неоднорідності матеріалу на зміну власних значень, фазових швидкостей, частот запирання. Наведено діаграми спектральних кривих, графіки зміни фазових швидкостей, значення частот запирання, власні значення відповідної задачі статки.

*Ключові слова:* поперечно-неоднорідна ізотропна пластина, жорстке затиснення, усталені коливання, метод однорідних розв'язків, власні функції, власні значення, дисперсійний спектр, фазові швидкості, частоти запирання.

## SUMMARY

The three-dimensional problem of steady-state vibrations of continuously inhomogeneous in the thickness elastic plate is considered. The flat faces of plate are fixed rigidly. The homogeneous solutions of the system of motion equations in displacements are received as the sum of the vortex and potential states. The computational investigations of the dispersive equation describing frequency spectrum of P-SV waves are carried out. Influence of the inhomogeneity parameter of a material on change of eigenvalues, phase velocities, cut-off frequencies is researched. Diagrams of spectral curves, curves of phase velocities, values of cut-off frequencies, eigenvalues of corresponding statics problem are represented.

*Keywords:* transverse-inhomogeneous isotropic plate, rigid fixing, steady-state vibration, homogeneous solutions method, eigenfunction, eigenvalues, dispersion spectrum, phase velocities, cut-off frequencies.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Birman V. Modeling and Analysis of Functionally Graded Materials and Structures / V. Birman, L.W. Byrd // Appl. Mech. Rev. – 2007. – Vol. 60, No 5. – P. 195–216.
2. FGM: Design, processing and applications / Y. Miyamoto, W.A. Kaysser, B.H. Rabin et al. – Dordrecht: Kluwer Academic, 1999. – 434 p.
3. Устинов Ю.А. Математическая теория поперечно-неоднородных плит / Ю.А. Устинов. – Ростов н/Д.: ООО ЦВВР, 2006. – 257 с.
4. Алтухов Е.В. Упругие колебания трехслойных пластин симметричного строения / Е.В. Алтухов, М.В. Фоменко // Тр. Ин-та прикладной математики и механики НАН Украины. – 2009. – Т. 18. – С. 3–10.
5. Алтухов Е.В. Установившиеся колебания упругих двухслойных пластин с жесткими плоскими гранями / Е.В. Алтухов, Е.В. Куцай, М.В. Фоменко // Вісн. Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2010. – № 2. – С. 38–46.
6. Космодамианский А.С. Трехмерные задачи о вынужденных колебаниях транслопных неоднородных многосвязных плит / А.С. Космодамианский, Е.В. Алтухов // Доклады АН УССР. Сер. А. – 1980. – № 11. – С. 49–52.
7. Алтухов Е.В. Однородные решения задач о равновесии и колебаниях изотропных слоисто-неоднородных упругих пластин / Е.В. Алтухов // Вісн. Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2013. – № 1. – С. 18–22.
8. Лурье А.И. К теории толстых плит / А.И. Лурье // Прикладная математика и механика. – 1942. – Т. 6, № 2-3. – С. 151–168.
9. Алтухов Е.В. Трехмерные задачи установившихся колебаний изотропных пластин / Е.В. Алтухов, Ю.В. Мысовский, Ю.В. Панченко // Теорет. и прикладная механика. – 1996. – Вып. 26. – С. 13–19.
10. Гринченко В.Т. Гармонические колебания и волны в упругих телах / В.Т. Гринченко, В.В. Мелешко. – К.: Наук. думка, 1981. – 284 с.
11. Космодамианский А.С. Метод однородных решений в смешанных задачах теории упругости и термоупругости для толстых многосвязных пластин / А.С. Космодамианский, Е.В. Алтухов, В.А. Галич // Докл. АН УССР. Сер. А. – 1981. – № 11. – С. 62–65.

*Поступила в редакцию 02.09.2013 г.*

УДК 539.3:534.1

**ENERGY DISSIPATION AND SENSITIVITY ANALYSIS OF BLOCK-HIERARCHICAL ROCK MASS ON PENDULUM-TYPE WAVES PROPAGATION**

K. Wang\*, Y.S. Pan\*, N.V. Dergachova

\*School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, China

The study focuses on the energy dissipation of block-hierarchical rock mass and parameters of block-hierarchical structure sensitivity to energy dissipation on the pendulum-type waves propagation in an assembly of block structure which parted alternatively by elastic springs and viscous damping elements. Base on the mechanical model kinetic energy of blocks, elastics potential energy between blocks and mechanical energy of the block mass system are obtained. The effect of block rock structure parameters including block mass, property of visco-elasticity medium between block rocks to the energy dissipation are compared.

*Keywords:* Block hierarchical rock medium, pendulum-type waves, kinetic energy, elastics potential energy.

**Introduction.** The contemporary geomechanical and geophysical sciences describe deformation of a rock mass as of a complex hierarchy of block structure. As per this concept, a rock mass is a system of various scale blocks embodied into one another [1]. Inter-block layers are usually composed of weaker and fissured rocks, based on that, there is a new phenomenon of dynamic response of rock mass called pendulum-type waves. Pendulum-type waves occur due to the deformation of these partings and closely contacts with geomechanical structure. Theoretical and experimental research on pendulum-type waves with great development [2–9]. Aleksandrova [5] study the effect of viscosity of partings in block-hierarchical media on propagation of low-frequency pendulum waves. It is point out that energy dissipation in the partings influences largely the wave propagation in a block system, which calls for theoretical modeling of this process. Visco-elastic behavior of partings is one of the causes of energy dissipation. Partings have successfully been taken into account in modeling wave propagation in one-dimensional chain of masses with two couples of elastic and damping elements inserted in line or in parallel [2, 3].

This article is a study of energy dissipation in one-dimensional model. Aleksandrova [5] put forward a model with partings and parallel arranged elastic and damping elements as Fig. 1. in the form of chains of elastic blocks with friable layers between them showed that wave propagation in such media is sufficiently described by an approximation that the blocks are non-deformable bodies. First energy dissipation of this dynamic process are analyzed theoretically. Then, kinetic energy, elastics potential energy and mechanical energy of block-hierarchical rock structure are compared respectively when change the mass of block and visco-elastic coefficient of partings.

**Problem Statement.** Dynamic equations of the block rocks structure expressed as matrix form (1)

$$M \times \ddot{x}(t) + C \times \dot{x}(t) + K \times x(t) = F(t) \quad (1)$$

Where

$$M = \begin{bmatrix} m_1 & & & \\ & m_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & m_n \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} c_1 & -c_1 & & & \\ -c_1 & (c_1 + c_2) & -c_2 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -c_{i-1} & (c_{i-1} + c_i) & -c_i & \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & & -c_{n-1} & (c_{n-1} + c_n) & \\ & & & & & & -c_{n-1} & (c_{n-1} + c_n) \end{bmatrix},$$

$$K = \begin{bmatrix} k_1 & -k_1 & & & \\ -k_1 & (k_1 + k_2) & -k_2 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & -k_{i-1} & (k_{i-1} + k_i) & -k_i & \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & & -k_{n-1} & (k_{n-1} + k_n) \end{bmatrix},$$

$x = [x_1, \dots, x_n]$  is the displacement of each block rock,  $F(t) = [f(t), 0, \dots, 0]$  and  $f(t)$  is the initial impact loading. Formula (1) can be expressed as (2)

$$A\dot{y}(t) + By(t) = \tilde{f}(t) \quad (2)$$

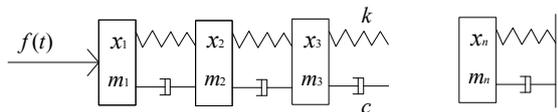


Fig. 1 Model of block-hierarchic rocks structure with visco-elastically linked

Where

$$A = \begin{bmatrix} C & M \\ M & 0 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} K & 0 \\ 0 & -M \end{bmatrix}, \quad \tilde{f}(t) = \begin{bmatrix} F(t) \\ 0 \end{bmatrix}, \quad y(t) = \begin{bmatrix} x(t) \\ \dot{x}(t) \end{bmatrix}.$$

The solution of equations (2) on transient impulse loading  $f(t)$  is as (3)

$$y(t) = [x_1(t), \dots, x_n(t), \dot{x}_1(t), \dots, \dot{x}_n(t)]^T = \Phi d q_0 \quad (3)$$

where  $\Phi = [\varphi_1 \dots \varphi_{2n}]$  and  $\varphi_i$  is generalized eigenvector of  $B^{-1}A\varphi = \lambda^{-1}\varphi$ ;  $d = \text{diag}(e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t}, \dots, e^{\lambda_{2n} t})$ ,  $\lambda_i$  is eigenvalue corresponding with generalized eigenvector  $\varphi_i$ ,  $q_0 = a^{-1}\Phi^T A y(0)$ ,  $y(0)$  is initial condition and  $x_i(0) = 0$ ,  $i = 1 \dots n$ ,  $\dot{x}_1(0) = v$ ,  $\dot{x}_i(0) = 0$ ,  $a = \Phi^T A \Phi = \text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_{2n})$ .

**Energy of Block Rock in Block-Hierarchical Structure on pendulum type waves propagation.** Because of block rocks are non-deformable bodies only with kinetic energy on impact loading, kinetic energy of block rock  $i$  and the system as formula (4).

$$E_{k(i)}(t) = \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2(t) \quad i = 1, \dots, n \quad \text{and} \quad E_k(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \dot{x}_i^2(t). \quad (4)$$

Let be the  $r$  pairs conjugate eigenvalues of  $B^{-1}A\varphi = \lambda^{-1}\varphi$  are  $\lambda_r = -\beta_r + j\omega_r$  and  $\bar{\lambda}_r = -\beta_r - j\omega_r$ ,  $\beta_r, \omega_r > 0$ . Corresponding the conjugate eigenvectors are  $\varphi_r$  and  $\bar{\varphi}_r$ . As a result

$$x_r(t) = \varphi_r e^{\lambda_r t} + \bar{\varphi}_r e^{\bar{\lambda}_r t} = 2e^{-\beta_r t} [\text{Re}(\varphi_r) \cos \omega_r t - \text{Im}(\bar{\varphi}_r) \sin \omega_r t] \quad (5-a)$$

the displacement motion of formula (5-a) has the matrix form

$$x_r(t) = e^{-\beta_r t} \begin{bmatrix} a_{1r} \cos(\omega_r t + \theta_{1r}) \\ \vdots \\ a_{nr} \cos(\omega_r t + \theta_{nr}) \end{bmatrix} \quad (5-b)$$

where  $a_{ir} = 2\sqrt{\text{Re}^2(\varphi_{ir}) + \text{Im}^2(\varphi_{ir})}$ ,  $\theta_{ir} = \arctan\left(\frac{\text{Im}(\varphi_{ir})}{\text{Re}(\varphi_{ir})}\right)$ ,  $i = 1, \dots, n$ . There are  $2n$  pairs conjugate eigenvalues and conjugate eigenvectors in  $n$ -degree of freedom block structure system, as a result the displacement of each block in block rock structure has vector form of (6)

$$x = \sum_{r=1}^n x_r. \quad (6)$$

Then the displacement and velocity of  $x_i$  as (7)

$$x_i = \sum_{r=1}^n x_{ir} = \sum_{r=1}^n e^{-\beta_r t} a_{ir} \cos(\omega_r t + \theta_{ir}) \quad \text{and} \quad \dot{x}_i = \sum_{r=1}^n -e^{-\beta_r t} b_{ir} \cos(\omega_r t + \theta_{ir} - \theta'_{ir}), \quad (7)$$

where  $b_{ir} = \sqrt{(\beta_r a_{ir})^2 + (\omega_r a_{ir})^2}$ ,  $\theta'_{ir} = \arctan\left(\frac{\omega_r}{\beta_r}\right)$ ,  $i = 1, \dots, n$ . As a result, kinetic energy of rock block structure system as (8)

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \left[ \sum_{r=1}^n (\lambda_r \varphi_{ir} e^{\lambda_r t} + \bar{\lambda}_r \bar{\varphi}_{ir} e^{\bar{\lambda}_r t}) \right]^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i \left[ \sum_{r=1}^n e^{-\beta_r t} b_{ir} \cos(\omega_r t + \theta_{ir} - \theta'_{ir}) \right]^2. \quad (8)$$

**Energy of Block Rock Partings in Block-Hierarchical Structure on pendulum type waves propagation.** Hypothesis the partings weaker medium between the block rocks is uniform deformation elastomer, and only have shape changed on impact loading, the energy between the block rocks is elastic strain energy caused by oneself distortion as Fig 2.

Let be  $f_i(t)$  the external dynamic loading of visco-elastically medium between block rock  $x_i$  and  $x_{i+1}$ , then

$$f_i(t) = k_i \cdot \Delta x_i \quad \text{and} \quad \Delta x_i = x_i - x_{i+1} \quad (9)$$

Elastic strain energy of visco-elastically medium between block rock  $x_i$  and  $x_{i+1}$ , and the block rock system as (10).

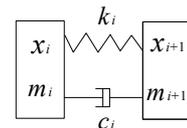


Fig.2 Model of adjacent blocks linked with visco-elastically medium

$$E_{p(i)}(t) = \int_0^{\Delta x_i} f_i(t) d(\Delta x_i) = \frac{1}{2} k_i \cdot \Delta x_i^2, \quad i = 1, \dots, n \quad \text{and} \quad E_p(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n k_i \cdot \Delta x_i^2. \quad (10)$$

Because of  $\Delta x_i = \sum_{r=1}^n e^{-\beta_r t} a_{ir} \cos(\omega_r t + \theta_{ir}) - \sum_{r=1}^n e^{-\beta_{r+1} t} a_{i+1,r} \cos(\omega_r t + \theta_{i+1,r})$  and the elastic potential energy of the block rock structure system as (11)

$$\begin{aligned} E_p &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n k_i \left[ \sum_{r=1}^n (\varphi_{ir} e^{\lambda_r t} + \bar{\varphi}_{ir} e^{\bar{\lambda}_r t}) - \sum_{r=1}^n (\varphi_{i+1,r} e^{\lambda_r t} + \bar{\varphi}_{i+1,r} e^{\bar{\lambda}_r t}) \right]^2 = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n k_i \left[ \sum_{r=1}^n e^{-\beta_r t} a_{ir} \cos(\omega_r t + \theta_{ir}) - \sum_{r=1}^n e^{-\beta_{r+1} t} a_{i+1,r} \cos(\omega_r t + \theta_{i+1,r}) \right]^2. \end{aligned} \quad (11)$$

As a result, the mechanical energy of the block rock structure and the energy dissipation as (12)

$$W(t) = E_k(t) + E_p(t) \quad \text{and} \quad W_D = W_I - (E_k + E_p), \quad (12)$$

where  $W_I$  is the initial energy of the block structure system.

**Sensitivity Analysis of The Block Rock Structure Parameters to Energy Dissipation.** From the analysis of energy express we know block rock structure parameters have great influence to energy dissipation. Following we will analysis of the system parameters including mass and visco-elasticity parameters sensitivity to energy dissipation.

$$\begin{aligned} \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial m_i} &= \frac{\partial E_k}{\partial m_i} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \lambda_r} \cdot \frac{\partial \lambda_r}{\partial m_i} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \bar{\lambda}_r} \cdot \frac{\partial \bar{\lambda}_r}{\partial m_i} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \varphi_{ir}} \cdot \frac{\partial \varphi_{ir}}{\partial m_i} + \\ &+ \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \bar{\varphi}_{ir}} \cdot \frac{\partial \bar{\varphi}_{ir}}{\partial m_i} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \varphi_{i+1,r}} \cdot \frac{\partial \varphi_{i+1,r}}{\partial m_i} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \bar{\varphi}_{i+1,r}} \cdot \frac{\partial \bar{\varphi}_{i+1,r}}{\partial m_i} \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial c_{kl}} &= \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \lambda_r} \cdot \frac{\partial \lambda_r}{\partial c_{kl}} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \bar{\lambda}_r} \cdot \frac{\partial \bar{\lambda}_r}{\partial c_{kl}} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \varphi_{ir}} \cdot \frac{\partial \varphi_{ir}}{\partial c_{kl}} + \\ &+ \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \bar{\varphi}_{ir}} \cdot \frac{\partial \bar{\varphi}_{ir}}{\partial c_{kl}} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \varphi_{i+1,r}} \cdot \frac{\partial \varphi_{i+1,r}}{\partial c_{kl}} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \bar{\varphi}_{i+1,r}} \cdot \frac{\partial \bar{\varphi}_{i+1,r}}{\partial c_{kl}} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial k_{kl}} &= \frac{\partial E_p}{\partial k_{kl}} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \lambda_r} \cdot \frac{\partial \lambda_r}{\partial k_{kl}} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \bar{\lambda}_r} \cdot \frac{\partial \bar{\lambda}_r}{\partial k_{kl}} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \varphi_{ir}} \cdot \frac{\partial \varphi_{ir}}{\partial k_{kl}} + \\ &+ \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \bar{\varphi}_{ir}} \cdot \frac{\partial \bar{\varphi}_{ir}}{\partial k_{kl}} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \varphi_{i+1,r}} \cdot \frac{\partial \varphi_{i+1,r}}{\partial k_{kl}} + \frac{\partial(E_p + E_k)}{\partial \bar{\varphi}_{i+1,r}} \cdot \frac{\partial \bar{\varphi}_{i+1,r}}{\partial k_{kl}} \end{aligned} \quad (15)$$

where  $c_{kl}$  and  $k_{kl}$  are viscosity and elastic coefficient between block  $k$  and  $l$ ,  $m_i$  the mass of block  $i$  and

$$\frac{\partial E_k}{\partial \varphi_{ir}} = \sum_{i=1}^n m_i \dot{x}_i \sum_{r=1}^n (\lambda_r e^{\lambda_r t} + \bar{\lambda}_r e^{\bar{\lambda}_r t}), \quad \frac{\partial E_k}{\partial \lambda_r} = \sum_{i=1}^n m_i \dot{x}_i \sum_{r=1}^n (\varphi_{ir} e^{\lambda_r t} + t \lambda_r \varphi_{ir} e^{\lambda_r t} + \bar{\varphi}_{ir} e^{\bar{\lambda}_r t} + t \bar{\lambda}_r \bar{\varphi}_{ir} e^{\bar{\lambda}_r t}),$$

$$\frac{\partial E_p}{\partial \varphi_{ir}} = \sum_{i=1}^{n-1} k_i \Delta x_i \sum_{r=1}^n (e^{\lambda_r t} + e^{\bar{\lambda}_r t}) = -\frac{\partial E_p}{\partial \varphi_{i+1,r}}, \quad \frac{\partial E_p}{\partial \lambda_r} = \sum_{i=1}^{n-1} k_i \Delta x_i \sum_{r=1}^n [p_{ir}(\lambda_r) - p_{i+1,r}(\lambda_r)],$$

$$p_{ir}(\lambda_r) = t \varphi_{ir} e^{\lambda_r t} + t \bar{\varphi}_{ir} e^{\bar{\lambda}_r t}, \quad \frac{\partial E_k}{\partial m_i} = \frac{1}{2} \left[ \sum_{r=1}^n (\lambda_r \varphi_{ir} e^{\lambda_r t} + \bar{\lambda}_r \bar{\varphi}_{ir} e^{\bar{\lambda}_r t}) \right]^2,$$

$$\frac{\partial E_p}{\partial k_i} = \frac{1}{2} \left[ \sum_{r=1}^n (\varphi_{ir} e^{\lambda_r t} + \bar{\varphi}_{ir} e^{\bar{\lambda}_r t}) - \sum_{r=1}^n (\varphi_{i+1,r} e^{\lambda_r t} + \bar{\varphi}_{i+1,r} e^{\bar{\lambda}_r t}) \right]^2.$$

Paper [10] given sensitivity analysis of  $\lambda_r$ ,  $\varphi_{ir}$  to local mass and visco-elasticity as following

$$\frac{\partial \lambda_r}{\partial m_i} = -\lambda_r^2 \frac{\varphi_{ir}^2}{a_r}, \quad \frac{\partial \varphi_{ir}}{\partial m_k} = -\lambda_r \frac{\varphi_{kr}^2}{a_r} \varphi_{ir} + \varphi_{kr} \sum_{j=1, j \neq r}^{2n} \frac{\lambda_r^2}{\lambda_j - \lambda_r} \frac{\varphi_{kj} \varphi_{ij}}{a_j},$$

$$\frac{\partial \lambda_r}{\partial c_{kl}} = -\lambda_r \frac{(\varphi_{kr} - \varphi_{lr})^2}{a_r}, \quad \frac{\partial \varphi_{ir}}{\partial c_{kl}} = -\frac{1}{2} \frac{(\varphi_{kr} - \varphi_{lr})^2}{a_r} \varphi_{ir} + (\varphi_{kr} - \varphi_{lr}) \sum_{j=1, j \neq r}^{2n} \frac{\lambda_r}{\lambda_j - \lambda_r} \frac{(\varphi_{kj} - \varphi_{lj}) \varphi_{ij}}{a_j},$$

$$\frac{\partial \lambda_r}{\partial k_{kl}} = -\frac{(\varphi_{kr} - \varphi_{lr})^2}{a_r}, \quad \frac{\partial \varphi_{ir}}{\partial k_{kl}} = (\varphi_{kr} - \varphi_{lr}) \sum_{j=1, j \neq r}^{2n} \frac{1}{\lambda_j - \lambda_r} \frac{(\varphi_{kj} - \varphi_{lj}) \varphi_{ij}}{a_j}.$$

So we can get sensitivity analysis of local mass and visco-elasticity to mechanical energy dissipation.

**Numerical analysis.** Energy dissipation of block-hierarchical rock structure with 20 blocks are compared when changing structure parameters. The original computation parameters:  $c_i = 35 \text{ kg/s}$ ,  $k_i = 6 \times 10^5 \text{ kg/s}^2$ ,  $m_i = 10 \text{ kg}$ ,  $i = 1, \dots, 20$ . Initial impact energy 500J and  $\dot{x}_1(0) = 10 \text{ m/s}$ . Define unite  $i$  as block  $i$  and the weaker medium between block  $i$  and  $i+1$ . Energy transformation in unite  $i$  is kinetic energy of block rock and elastics potential energy of sandwich medium.

Fig.3 shown kinetic energy of block rock and elastics potential energy between block rocks medium presented periodically attenuation. At the beginning of impact loading kinetic energy more than elastics potential energy, but passing by 3 cycles the result is opposite, At this time deformation energy more than rock swinging energy and the main forms of energy is extrusion and tensile of the weaker medium. At the same time kinetic energy attenuation rapidly than elastics potential energy during the whole time. Fig.4 shown at the beginning of impact loading elastics potential energy more than kinetic energy, but passing by 5 cycles the result is opposite, At this time deformation energy of weaker medium less than block rock swinging energy, the main forms of energy dissipation is elastics potential energy. Kinetic energy attenuation is lower than elastics potential energy during the whole time.

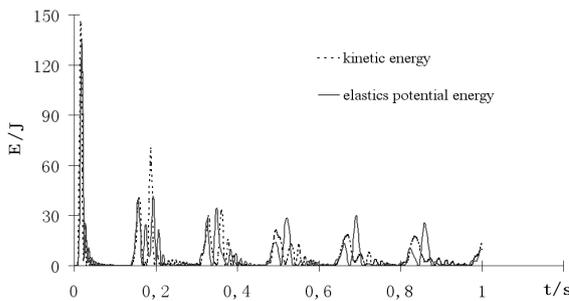


Fig. 3. Kinetic and elastics potential energy in unite 4 dynamic model of Pendulum-type wave

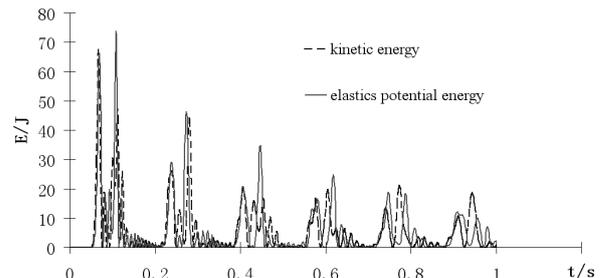


Fig. 4. Kinetic and elastics potential energy in unite 16

Fig. 5 shown kinetic energy and elastics potential energy of the system transformed each other during the whole time and the two kind's energy with the similar index attenuation.  $\Delta E / \Delta t$  expressed the average rate of energy dissipation. By the end of 2s peak value of kinetic energy and elastics potential energy are 71J and 61J then  $\Delta E_k / \Delta t = 214.5$ . The initial peak value of elastics potential energy is 269J then  $\Delta E_p / \Delta t = 104$ . As a result, kinetic energy dissipation is about two times compared with elastics potential energy before 2s. Fig.6 shown the system energy with a fast attenuation before 1s and close to linear decay but slower during 2-10s. By the end of 1s and 10s system energy is 148J and 48J then  $\Delta E_1 / \Delta t = 352$  and  $\Delta E_{10} / \Delta t = 45.2$ .

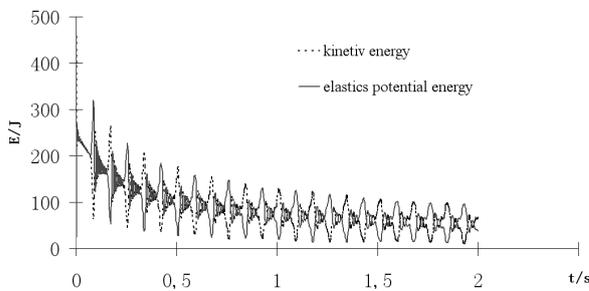


Fig. 5. The system kinetic and elastics potential energy

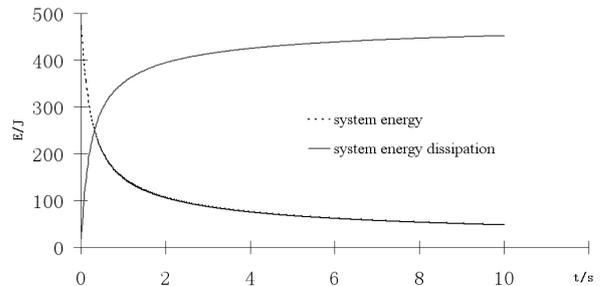


Fig. 6. The system energy and energy dissipation

Energy dissipation are compared when half of the original computation parameters respectively  $m_i = 5 \text{ kg}$  by the principle of energy conservation  $\dot{x}_1(0) = 10\sqrt{2} \text{ m/s}$ ;  $k_i = 3 \times 10^5 \text{ kg/s}^2$ ;  $c_i = 17.5 \text{ kg/s}$ .

Fig. 7 and Fig. 8 shown that at the beginning of the block rock structure in unit 4 kinetic energy and elastics potential energy attenuation cycle have the relationship  $T_{(3)} > T_{(2)} > T_{(1)}$ . Attenuation of peak value of kinetic energy and elastics potential energy most fast when changing (1) and most slow when changing (2).

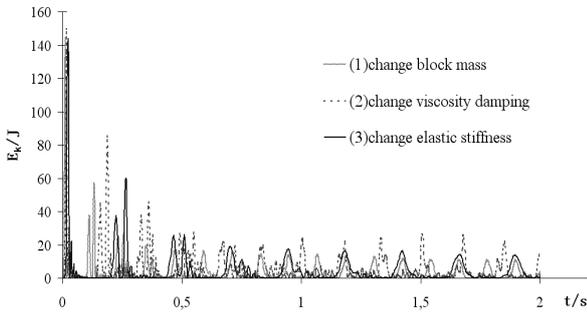


Fig. 7. Kinetic energy in unit 4 when changing block structured medium parameters

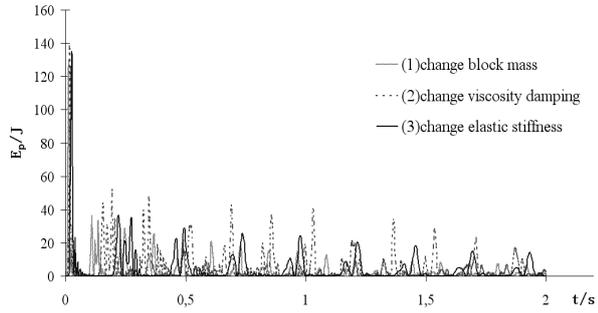


Fig. 8. Elastics potential energy in unit 4 when changing block structured medium parameters

Fig. 9 and Fig. 10 shown at the end of the block rock structure in unit 16, kinetic energy and elastics potential energy attenuation cycle have the relationship  $T_{(3)} > T_{(2)} > T_{(1)}$ . Attenuation of peak value of kinetic energy and elastics potential energy most fast when changing (1) and most slow when changing (2).

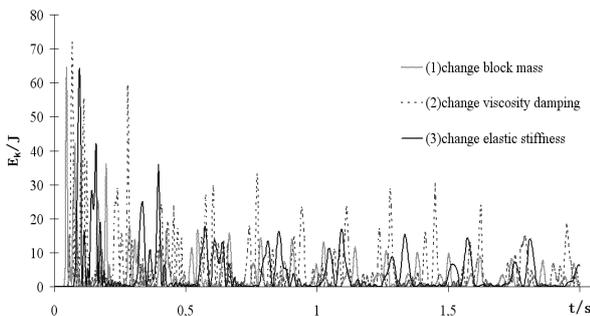


Fig. 9. Kinetic energy in unit 16 when changing block structured medium parameters

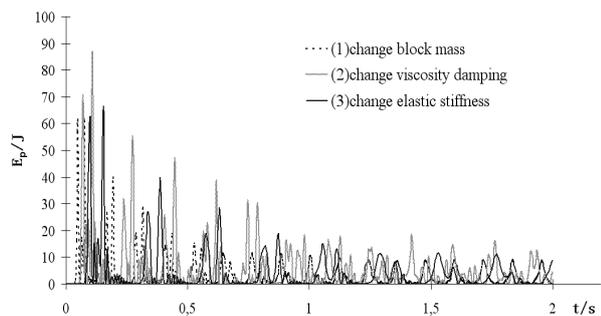


Fig. 10. Elastics potential energy in unit 16 when changing block structured medium parameters

Fig.11 and Fig.12 shown kinetic energy and elastics potential energy of the block rock system are all with the similar exponential attenuation but energy amplitude center have the relationship (2) > (3) > (1).

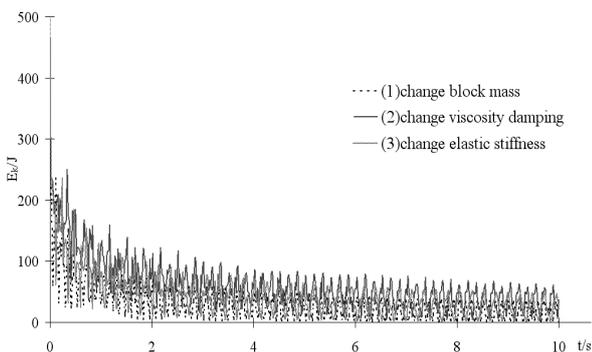


Fig. 11. System kinetic energy when changing parameters

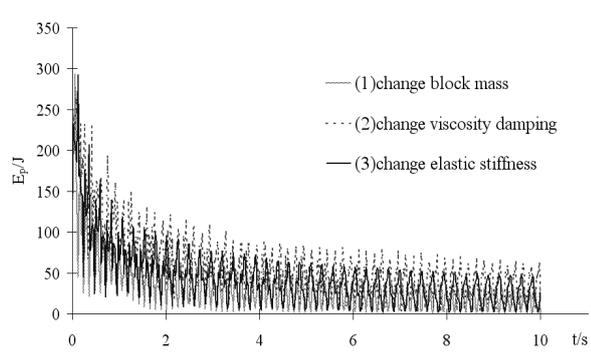


Fig. 12. System elastics potential energy changing parameter

Fig. 13 and Fig. 14 shown dissipation regularity of system mechanical energy is similar when changing block rocks system parameters. At the end of 1s system mechanical energy:  $E_{(1)}=106\text{J}$ ,  $E_{(2)}=205\text{J}$ ,  $E_{(3)}=148\text{J}$  and  $\Delta E/\Delta t$  respectively 394, 295, 352. By the end of 10s system mechanical energy:  $E_{(1)}=34\text{J}$ ,  $E_{(2)}=67\text{J}$ ,  $E_{(3)}=48\text{J}$  and  $\Delta E/\Delta t$  respectively 46.6, 43.3, 45.2. Therefore, energy dissipation the most fast when change block mass, slowly when change viscosity.

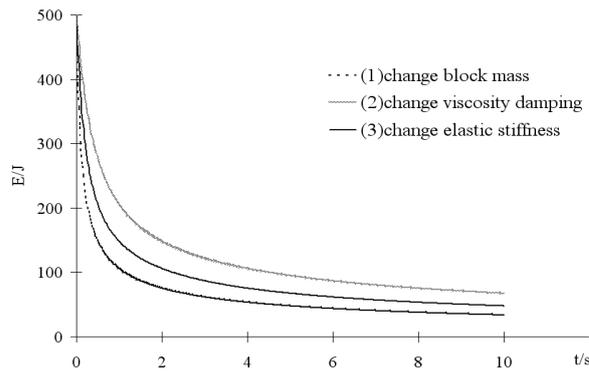


Fig. 13. System mechanical energy

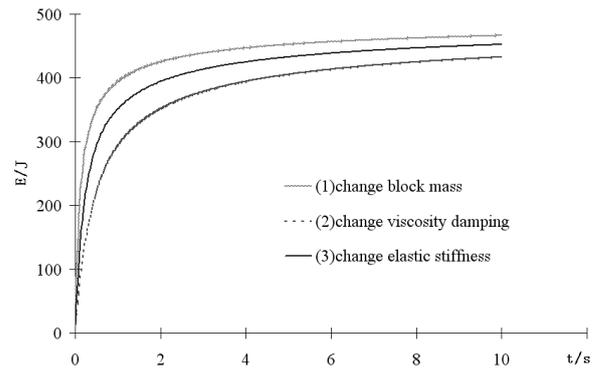


Fig. 14. System mechanical energy dissipation

**Conclusion.** Energy dissipation of block rock structure during pendulum-type wave's propagation is analyzed. The system parameters sensitivity to energy dissipation is analyzed. Both kinetic energy and elastics potential energy are periodically attenuation. Energy dissipation rapidly in the unite of the initial area and kinetic energy recharge elastics potential energy, kinetic energy is the main forms of energy dissipation; energy dissipation slowly in the unite of the end area and elastics potential energy recharge kinetic energy, elastics potential energy is the main forms of energy dissipation.

Attenuation cycle of kinetic energy and elastics potential energy are shortened and energy attenuation more large when reduce mass of block. Attenuation cycle of kinetic energy and elastics potential energy are longer and amplitude of energy is lower when reduce elastic of weaker medium. Attenuation cycle have no changed and amplitude of energy have less change when reduce viscosity of weaker medium.

#### РЕЗЮМЕ

Исследование сконцентрировано на вопросе рассеяния энергии волны, типа маятника, при распространении её в случае монтажа блочной конструкции, разделенной альтернативно упругими пружинами и вязкими элементами демпфирования при воздействии импульсной нагрузки. На основе исследования механической модели кинетической энергии блоков получена упругая потенциальная энергия между блоками и механическая энергия цепочки блочных систем масс. Изучено влияние параметров системы, включая вязкость блоков масс и упругость между блоками, на ее энергию.

*Ключевые слова:* блочно-иерархическая структура горной породы, маятниковые волны, упругий потенциал.

#### РЕЗЮМЕ

Дослідження сконцентровано на питанні розсіяні енергії хвилі, типу маятника, при поширенні її у випадку монтажу блокової конструкції, розділеної альтернативно пружними пружинами і грузлими елементами демпфування при впливі імпульсного навантаження. На основі дослідження механічної моделі кінетичної енергії блоків, отримана потенційна енергія пружності між блоками і механічною енергією ланцюжка блокових систем мас. Вивчено вплив параметрів системи, включаючи в'язкість блоків мас і пружність між блоками, на її енергію.

*Ключові слова:* блочно-ієрархічна структура гірської породи, маятникові хвилі, пружний потенціал.

#### REFERENCES

1. Sadovsky M.A. Natural lumpiness of rocks / M.A. Sadovsky // Dokl. Akad. Nauk USSR. – 1979. – Vol. 247, No 4. – P. 21-29.
2. Aleksandrova N.I. Modeling of wave propagation in block media / N. I. Aleksandrova, E. N. Sher // Journal of Mining Science. – 2004. – Vol. 40, No 6. – P. 579-587.
3. Aleksandrova N.I. Experimental investigation into the one-dimensional calculated model of wave propagation in block medium / N.I. Aleksandrova, A.G. Chernikov, E.N. Sher // Journal of Mining Science. – 2005. – Vol. 41, No 3. – P. 232-239.
4. Influence of the block-hierarchical structure of rocks on the peculiarities of seismic wave propagation / E.N. Sher, N.I. Aleksandrova, M.V. Ayzenberg-Stepanenko, A.G. Chernikov // Journal of Mining Science. – 2007. – Vol. 43, No 6. – P. 585-591.
5. Aleksandrova N.I. Effect of viscosity of partings in block-hierarchical media on propagation of low frequency pendulum waves / N.I. Aleksandrova, E.N. Sher, A.G. Cherniko // Journal of Mining Science. – 2008. – Vol. 44, No .3. – P. 225-234.
6. Aleksandrova N.I. Modeling the elastic wave propagation in a block medium under the impulse loading / N.I. Aleksandrova, M.V. Ayzenberg-Stepanenko, E.N. Sher // Journal of Mining Science. – 2009. – Vol. 45, No 5. – P. 427-437.
7. Oparin V.N. Nonlinear deformation-wave processes in the vibrational oil geotechnologies / V.N. Oparin, B.F. Simonov // Journal of Mining Science. – 2010. – Vol. 46, No .2. – P. 95-112.
8. Pendulum waves and their singling out in the laser deformograph records of the large earthquakes/ S.N. Bagaev, V.N. Oparin, V.A. Orlov et al. // Journal of Mining Science. – 2010. – Vol. 46, No .3. – P. 217-224.
9. Aleksandrova N.I. Wave propagation in the 2D periodical model of a block-structured medium. Part I: characteristics of waves under impulsive impact / N.I. Aleksandrova, E.N. Sher // Journal of Mining Science. – 2010. – Vol.46, No .6. – P. 639-649.
10. Vanhonacker P. The use of modal parameters of mechanical structures in sensitivity analysis system synthesis and system identification methods / Ph.D.Dissertation, Dept.of Mech.Eng: KULeuven, Belgium, September, 1988. – 250 p.

Received September 02, 2013

УДК 530.1

РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ НЕТ НА ПРИКЛАДІ ТВЕРДОГО ТІЛА З ВАКАНСІЯМИ  
МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

Л.С. Метлов

Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О.Галкіна НАН України,

Методами молекулярної динаміки досліджено залежність енергії вакансії від їх концентрації. Виявлено, що при низькій концентрації вакансій їх енергія майже не залежить від концентрації внаслідок слабкої взаємодії між ними. Помітна залежність виявляється лише при концентрації 3.24%. На основі розрахунків на прикладі теорії вакансій у безрозмірному вигляді наведена оцінка деяких коефіцієнтів теорії нерівноважної еволюційної термодинаміки.

*Ключові слова:* нерівноважна еволюційна термодинаміка, комп'ютерний експеримент, молекулярна динаміка.

**Вступ.** Порівняння теоретичних розрахунків з експериментальними результатами може здійснюватися на двох рівнях – якісному, моделювання основних закономірностей, та кількісному, коли поточково зіставляються теоретичні та експериментальні криві. На першому шляху достатньо знайти такі параметри моделі, які якісно описують ті чи інші закономірності, тенденції залежності від керуючих параметрів тощо. При цьому теоретичні та експериментальні криві можуть і не співпадати, або співпадати після деяких масштабних перетворень. Це найбільш доступний на сьогоднішній час шлях, по якому в деякій мірі і відбувалися дослідження.

Для досягнення більш високого рівня зіставлення теоретичних і експериментальних потрібно вирішити ряд принципових технічних проблем. А саме потрібно навчитися знаходити параметри теорії. В методах нерівноважної еволюційної термодинаміки (НЕТ) у якості основного термодинамічного потенціалу використовують внутрішню енергію, яку записують як деяку функцію щільності дефектів.

$$u(h_g, h_D) = u_0 + \sum_m \left( \varphi_{0m} h_m - \frac{1}{2} \varphi_{1m} h_m^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2m} h_m^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3m} h_m^4 \right), \quad (1)$$

де  $u_0$ ,  $\varphi_{km}$ ,  $\varphi_{gD}$  – коефіцієнти розкладання її по щільності дефектів є параметрами теорії, які слід визначити, і які як від керуючих параметрів залежать від рівноважних змінних  $s$  – рівноважної частини ентропії і  $\mathcal{E}_{ij}^e$  – пружної деформації [1].

Проблему знаходження коефіцієнтів розкладання можна досягти декількома способами. Перший – це напряму експериментально виміряти необхідні параметри із незалежних експериментів таких, в яких виміри суттєво залежать від значення одного якогось параметру. Такі спеціальні експерименти потребують додаткових методичних розробок, й на сьогоднішній день ще не розроблені.

Другий шлях – це знайти параметри теорії з мікроскопічних міркувань. Наприклад, параметрами теорії є енергії дефектів різного типу, а саме коефіцієнти розкладання енергії по щільності дефектів. Це досить складна наукова задача. Наприклад, для розрахунку енергії лише ізольованої вакансії слід приладнати методи теорії фізики твердого тіла з урахуванням багатой кількості типів взаємодії [2]. Про вирішення задачі у випадку високої щільності вакансій навіть не йде мова. В той же час, можна вибрати більш простий шлях для оцінки коефіцієнтів розкладання енергії вакансії при не дуже високій їх щільності, які базується на методах молекулярної динаміки (МД).

Третій шлях – це знайти параметри теорії з експериментів загального (не спеціального) плану, по суті, вирішити зворотну задачу. Для вирішення цієї проблеми необхідно забезпечити збиткову кількість експериментів, яка б на порядок перевершувала б кількість звичайних експериментів. Враховуючи високу вартість таких експериментів, цей шлях недосяжний у наступний час.

Слід відзначити, що не один із означених вище шляхів для більш високого рівня зіставлення теорії та експерименту досягнути виходячи із наявної експериментальної бази інституту немає можливості, але ці проблеми означені тут для того, щоб їх можна було планувати в майбутніх при більш сприятливих умовах, або у співробітництві з світовими науковими організаціями, які мають необхідну для цього технічну базу. Тому в реальних умовах для нас залишається лише шлях якісного зіставлення теорії і експерименту.

**Оцінка методами молекулярної динаміки деяких коефіцієнтів теорії на прикладі твердого тіла з вакансіями.** Раніше в статті [3] ілюстрація основних положень нерівноважної еволюційної термодинаміки була виконана на прикладі теорії вакансій. Розкладання внутрішньої енергії у цьому випадку має вигляд:

$$u \equiv \frac{\partial U}{\partial n} = \sum_k (-1)^{k-1} u_{k-1} n^{k-1}, \quad (2)$$

де  $u$  – енергія вакансії,  $U$  – внутрішня енергія,  $n$  – кількість вакансій,  $u_k$  – коефіцієнти теорії, які слід оцінити. Така оцінка методами МД наводиться уперше для перших коефіцієнтів цього ряду, а саме для  $u_0$  і  $u_1$ .

Методика розрахунку полягає у наступному. Розглядається безмежний за рахунок періодичних граничних умов 3D ГЦК кристал. Період граничних умов дорівнює 6 міжатомних відстаней у кожному  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  напрямку так, що розрахункова комірка є кристалит  $6 \times 6 \times 6 = 216$  атомів. Далі кристал подовжується періодично у всіх трьох напрямках до нескінченності. Атоми взаємодіють за допомогою центрального двохчастинкового потенціалу Ленард-Джонса

$$U_{ijklmn} = E_b R_{ijklmn} \left( R_{ijklmn}^2 - 2 \right), \quad R_{ijklmn} = \left( r_0 / r_{ijklmn} \right)^6, \quad (3)$$

де  $r_{ijklmn}$  – відстань між атомами з номерами  $i, j$  та  $m, n$  і з декартовими координатами  $X_{ijk}, Y_{ijk}, Z_{ijk}$  і  $X_{lmn}, Y_{lmn}, Z_{lmn}$ . Кратна нумерація частинок є корисною для завдання початкового стану 2D або 3D комірки і контролю її еволюції. Індеси  $i$  і  $l$  нумерують атоми у комірку уздовж напрямку  $X$ ,  $j$  і  $m$  – уздовж  $Y$ ,  $k$  і  $n$  – уздовж  $Z$ , відповідно.  $E_b, r_0$  – енергія зв'язку і рівноважна відстань між частинами у двохатомній молекулі. Числові розрахунки відповідають міді, якщо постійні парного потенціалу і масу частинки задати рівними  $E_b = 0.83 \cdot 10^{-19}$  Дж,  $r_0 = 0.3615 \cdot 10^{-9}$  м,  $M = 1.054 \cdot 10^{-25}$  кг. Період лінійних коливань двохатомної молекули при цих параметрах дорівнює  $T = 3 \cdot 10^{-13}$  с.

Потенційна енергія кожного атома дорівнює:

$$U_{ijk} = \sum_{l,m,n} U_{ijklmn}, \quad (4)$$

й вона залежить від конкретної конфігурації атомів, які оточують атом, який розглядається. Ця енергія у ідеальному кристалі буде певною, й буде відрізнятися від енергії атома в оточенні якого будуть структурні знешкодження, наприклад вакансії, дислокації, тощо. У таких випадках енергія атому буде вищою.

Вакансії моделюються видаленням одного або декількох атомів на нескінченну відстань у різних напрямках від центральної частини. У цьому випадку вони не будуть взаємодіяти з атомами розрахункової комірки й між собою також, що не буде вносити якихось збурень у відповідні розрахунки. За енергію вакансії слід прийняти від'ємну в порівнянні з ідеальним кристалом потенціальну енергію атомів розрахункової комірки, яка виникає унаслідок наявності вакансій й поділену на кількість вакансій.

Зовнішні границі кристалу рухомі, періоди граничних умов встановлюються у рівновазі таким чином, що зовнішній тиск відсутній (вільне тіло). На початковій стадії комп'ютерного експерименту система релаксує до тих пір, поки зовнішній тиск не встановиться на нульовому рівні. Вакансії формуються в системі на 20-му часовому кроці, й система у цьому випадку одночасно релаксує як у напрямку зовнішнього тиску, так і в напрямку внутрішніх напружень, які виникають навколо вакансій.

Спочатку потрібно провести тестові комп'ютерні експерименти, щоб з'ясувати енергетичні і структурні параметри ідеального кристалу, з якими будуть потім порівнюватися параметри кристалу з структурними дефектами. Кристалит на початковій стадії має параметри указані вище, які можливо ще не відповідають умовам рівноваги у вільному стані. Збиткова в порівнянні з рівноважним станом загальна потенційна енергія буде викликати осциляції системи, які будуть розсіюватися дуже повільно. Щоб прискорити цей процес у деякі моменти часу, коли кінетична енергія має максимальне значення, здійснюється обнуління кінетичної енергії.

Ця операція повторюється три-чотири рази, за допомогою чого вдається суттєво знизити загальну збиткову енергію системи. У випадку тестового експерименту з ідеальною коміркою, охолодження системи у такий спосіб здійснювалось чотири рази у моменти, які відповідають часовим крокам 101, 195, 330 та 460 (рис. 1, а). Після охолодження кінетична енергія зменшилася з 0.2 умовних Дж до 0.05, тобто більш ніж на порядок. Потенційна енергія спочатку зменшується від значення 377.83, а потім зростає до значення 378 умовних Дж, виходячи на плато (рис. 1, б).

Релаксація напружень нормальних до зовнішніх площин граней розрахункової комірки за часом наведена на рис. 2, а. Оскільки початкове завдання параметрів комірки було довільним, то вона опинилася в стислому стані з від'ємним знаком зовнішньої сили, і тільки в процесі релаксації виходить на нульовий рівень. Паралельно з цим міжатомна відстань декілька раз збільшується (рис. 2, б).

Формально, у відповідності до алгоритму була поражена енергія вакансії. Формально тому, що структурно вакансія не була введена, але потенційна енергія атомів за рахунок неоптимального початкового вибору параметрів кристалічної комірки відрізняється від її значення у рівноважному стані. Тому природно ця енергія на нульове значення в процесі переходу до оптимальної структури (рис. 3, а). Досить очевидно, що при наявності реальної вакансії, ця енергія буде відрізнятися від нульового значення, навіть у оптимальному випадку.

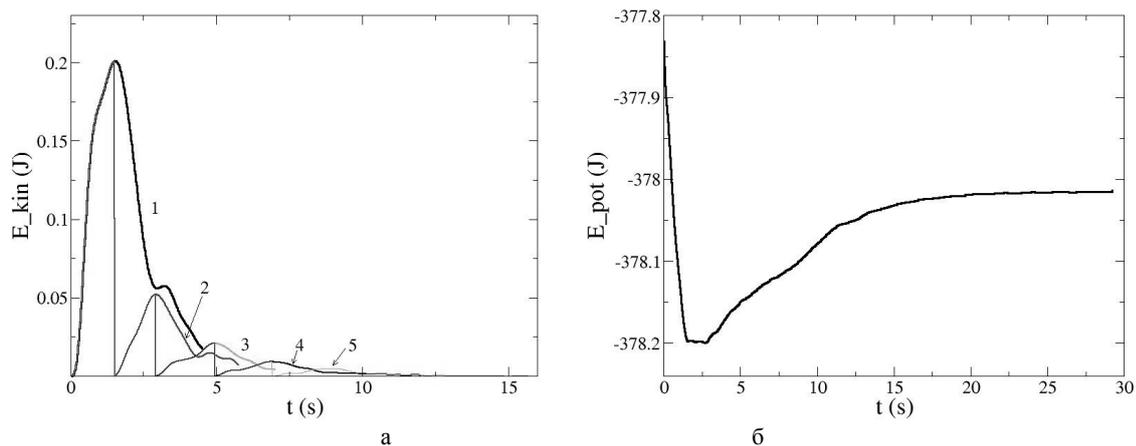


Рис. 1. Еволюція кінетичної (а) та потенціальної (б) енергії: 1 – крива без охолодження, 2-5 – криві з послідовним охолодженням у зростаючий кількості

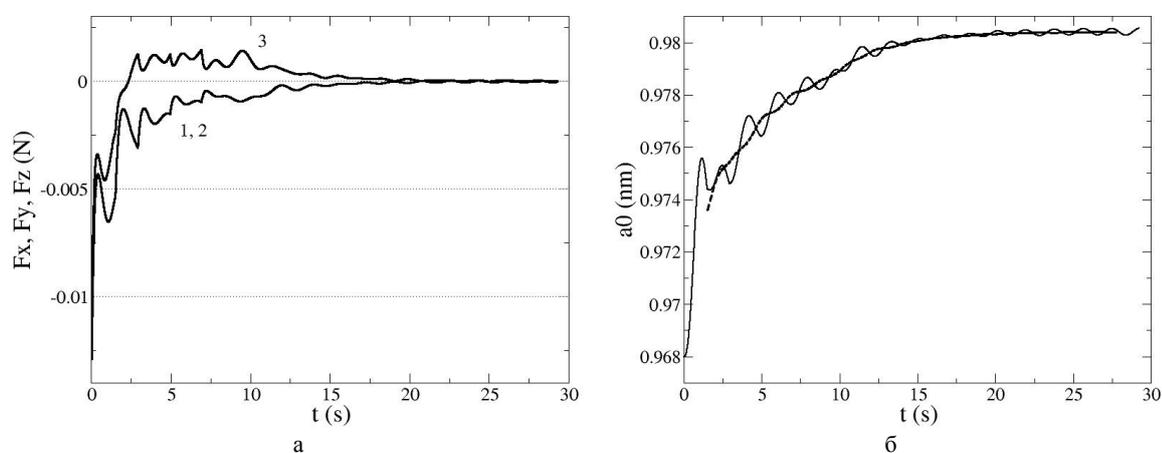


Рис. 2. Еволюція зовнішньої сили (а) та міжатомної відстані (б) в процесі релаксації: 1, 2, 3 – нормально X, Y, Z граням, відповідно

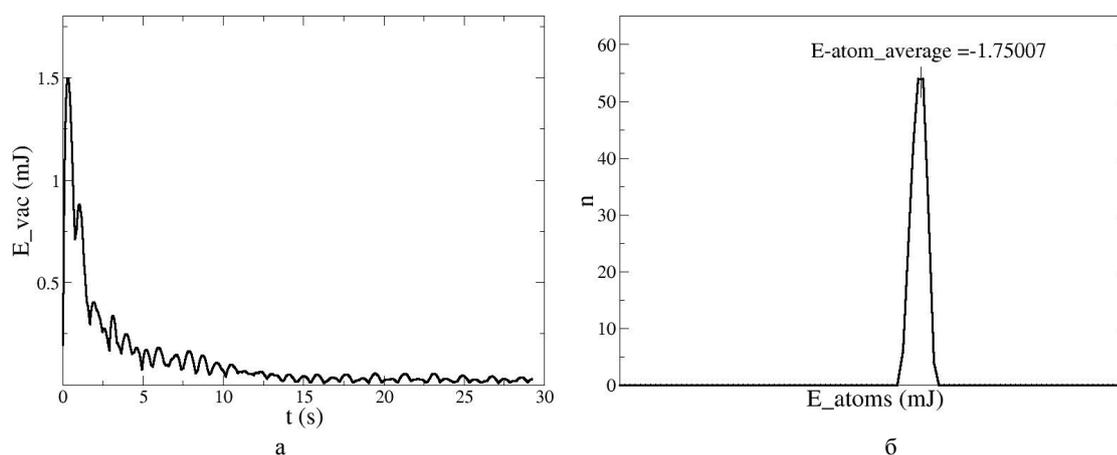


Рис. 3. Еволюція енергії вакансії (а) та розподіл атомів по енергіям після релаксації системи (б)

Виняткове значення має розподіл по енергіям атомів у комірниці, бо з його допомогою можна визначити енергетичну структуру вакансії. Розподіл по енергіям атомів у бездефектному кристалі (рис. 3, б) важливо розрахувати, щоб порівнювати з ним розподіли, які будуть розраховані нижче при наявності вакансії. Слід відзначити, що розподіл має вузький характер з гострим піком на енергії 1.75007 мДж. В ідеалі при нульовій температурі ширина у цього піка мала б була відсутня, а пік дорівнював би кількості атомів у системі, тобто 216. Але оскільки описана вище процедура охолодження була зупинена на кінцевій кількості ітерацій, то кристал має не нульову температуру, при якій теплові коливання й призвели до уширення піку, зображеного на рис. 3, б.

Тепер введемо в центр розрахункової комірки вакансію за рахунок того, що атом з вузла з координатами (3,3,3) формально віддалено на нескінченність. У цьому випадку до релаксації зовнішніх напружень додається ще релаксація внутрішніх напружень. Завдяки цьому максимум кінетичної енергії (рис. 4, а) трохи більший ніж у випадку бездефектного кристалу (рис. 1, а). Процес охолодження включає 5 ітерацій, які виконані у часові кроки 58, 137, 247, 382, 531 (часовий крок дорівнює 0.015 в умовних одиницях).

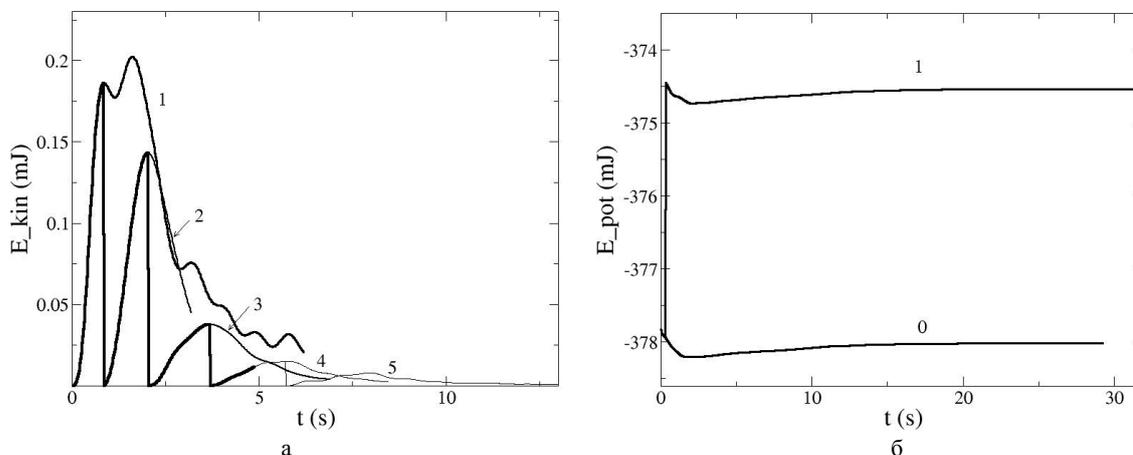


Рис. 4. Еволюція кінетичної (а) та потенціальної (б) енергії: а) 1 – крива без охолодження, 2-5 – криві з послідовним охолодженням у зростаючій кількості; б) 0 – бездефектний кристал, 1 – з вакансією

Більш принципові зміни виявляються для енергії вакансії (рис. 5, а), та енергетичного розподілу атомів кристалу (рис. 5, б). Оскільки вакансія у цьому випадку є реальним об'єктом, то її енергія в процесі релаксації виходить на кінцевий рівень 3.487 мДж. Ця енергія є, фактично, енергія ізольованої вакансії, бо її взаємодією з іншими вакансіями зображення у періодичних граничних умовах можна знехтувати, й вона може бути величиною, відносно якої можна вести відлік енергій вакансій при їх більш високій щільності. Оскільки енергія ізольованої вакансії співпадає з коефіцієнтом розкладання  $u_0$  у (а.2), то ми можемо вважати, що знайшли його числове значення  $u_0 = 3.487$  мДж.

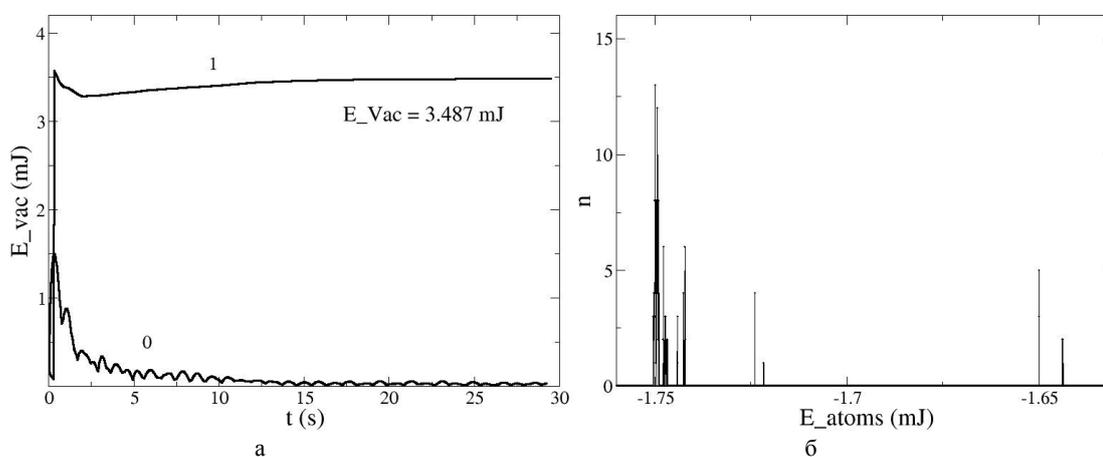


Рис. 5. Еволюція енергії вакансії (а) та розподіл атомів по енергіям після релаксації системи (б). 0 – крива для безвакансійного кристалу, 1 – крива для випадку однієї вакансії у розрахунковій комірці.

Спектр розподілу атомів по енергіям став дискретним. Більша частина атомів має енергію близьку до енергії атомів у бездефектному кристалі (рис. 5, б). Найбільшу енергію порядку  $-1.65$  мДж мають 12 атомів першої координаційної сфери навколо вакансії (права частина рисунку). Декілька атомів другої координаційної сфери також мають помітну енергію порядку  $1.72$  мДж, решта атомів лише трохи перевершують мінімальну енергію атомів, але їх вклад у від'ємну енергію теж може бути помітним з причини їх більшої кількості.

Потенційна енергія значно зросла (крива 1, рис. 4, б) до рівня приблизно  $-374.5$  мДж як за рахунок збиткової енергії атомів навколо вакансії, так і за рахунок потенційної частини енергії теплових коливань. Релаксація напружень (рис. 6, а) і еволюція міжатомної відстані (рис. 6, б) якісно не відрізняються від випадку бездефектного кристалу (рис. 2, а,б).

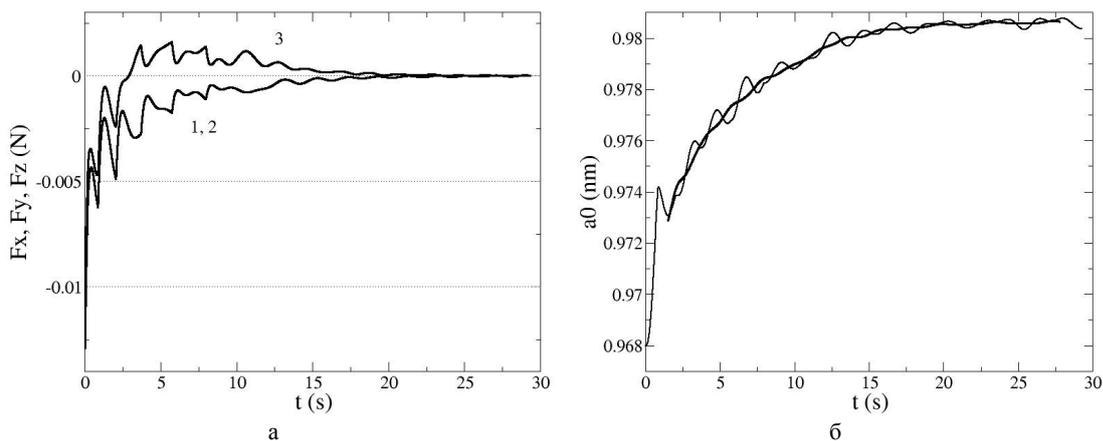


Рис. 6. Еволюція зовнішньої сили (а) та міжатомної відстані (б) в процесі релаксації:  
1, 2, 3 – нормально X, Y, Z гралям, відповідно

Далі будемо вводити у розрахункову комірку послідовно вакансії попарно уздовж головних діагоналей паралелепіпеду, що утворює розрахункову комірку. Спочатку віддаляються два атоми з координатами (2,2,2), (5,5,5), потім ще два з координатами (2,2,5), (5,5,2), в завершення ще два з координатами (2,5,2), (5,2,5), нарешті розглядається випадок, коли крім вказаних вище віддаляється ще один атом у центрі розрахункової комірки. Тобто в цілому розглядається послідовність моделей з однією, з двома, чотирма, шістьма та сьома вакансіями (рис. 7). З урахуванням періодичних граничних умов концентрація вакансій у цих випадках буде відповідно дорівнювати 0.46%, 0.92%, 1.85%, 2.78% і 3.24%. Перший випадок було детально розглянуто вище, але для порівняння графіки розподілу атомів по енергіям і енергії вакансії для цього випадку наводяться ще раз як еталони.

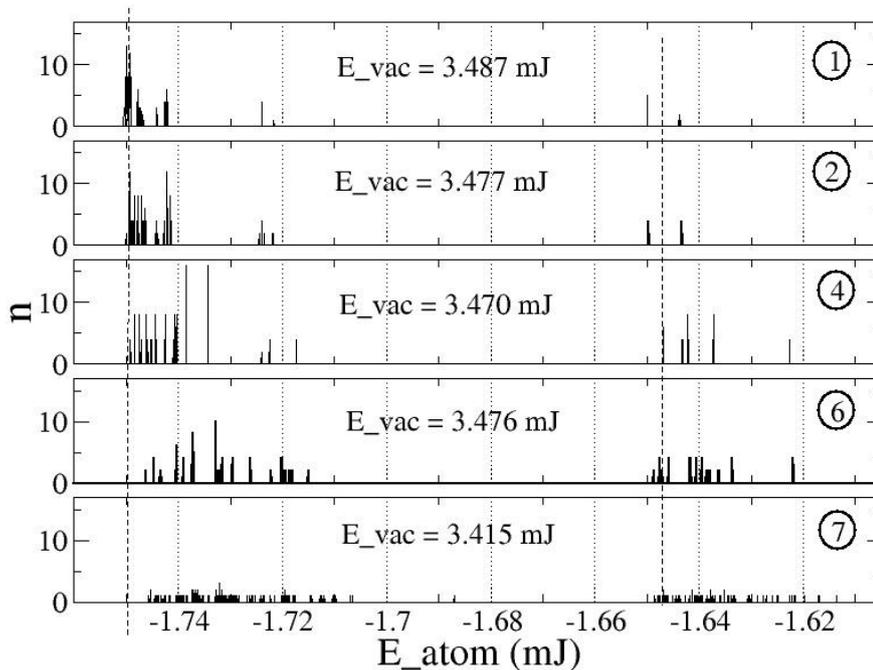


Рис. 7. Розподіл атомів по енергіям після релаксації системи для випадків з різною кількістю вакансій на розрахункову комірку. Кількість вакансій вказана в кружечках

Перш за все велику зацікавленість викликає характер енергетичного розподілу по атомам системи, за рахунок саме чого буде складати енергія вакансії.

Розподіл у випадку однієї вакансії має класичний вигляд, коли атоми першої координаційної сфери (12 атомів) мають найбільшу енергію (піки біля другої пунктирної лінії у високоенергетичній області спектру). Увесь спектр можна поділити на дві частини – високоенергетичну, про що йшлося вище, і низькоенергетичну, де спектральні лінії групуються біля першої пунктирної лінії, яка відповідає енергії атома у безвакансійному кристалі.

Ми бачимо, що вплив вакансії відображається також зміщенням в цілому спектральних ліній в більш високоенергетичну область і по іншим координаційним сферам. В той же час частина атомів при цьому має енергію навіть меншу ніж у безвакансіоному кристалі. Ця обставина може бути пояснена тим, що за рахунок внутрішніх напружень, обумовленими вакансією, виникають специфічні локальні зони стиснення і розтягнення, де встановлюються умови для формування більш глибокого мінімуму.

Послідовне збільшення кількості вакансій призводить до того, що спектр в цілому поступово зміщується в область більшої енергії. Енергія вакансії у цих випадках розраховується як загальне збільшення потенційної енергії над енергією безвакансійного кристалу поділену на кількість вакансій. При цьому суттєвого зменшення енергії вакансії унаслідок їх взаємодії не спостерігається. Виключенням є тільки останній приклад з 7-ма вакансіями.

Такий характер залежності енергії вакансії від кількості вакансій, або від їх концентрації, можна пояснити тим, що реальної взаємодія між вакансіями відсутня при їх низькій концентрації, або при великій середній відстані між вакансіями. Ситуація змінюється досить різко, коли в центр розрахункової комірки розміщується ще одна вакансія (3,3,3), яка з вакансією (2,2,2), по суті, утворює бивакансію. Оскільки бивакансія як окремих дефект не враховується, то їх вплив може бути означений за рахунок зменшення ефективної енергії вакансії.».

Це дає підстави розрахувати другий коефіцієнт у розкладанні (а.2). Залишаючи у виразі (а.2) тільки перші два член

$$u = u_0 + u_1 n \quad (5)$$

можемо легко знайти

$$u_1 = \frac{u - u_0}{n} = \frac{3.415 - 3.487}{0.0324} = -2.2 \text{ мДж} . \quad (6)$$

Таким чином, за допомогою комп'ютерного експерименту вдалося оцінити перші два важливі коефіцієнти у базовому розкладанні термодинамічного потенціалу внутрішньої енергії нерівноважної еволюційної термодинаміки. Слід урахувати, що наведена процедура обчислення має демонстративний характер, й виконана в умовних одиницях. В той же час, вона може при необхідності бути застосована для обчислення таких коефіцієнтів для реальних матеріалів, наприклад для кристалів благородних газів, або для ГЦК структур чистої міді, тощо. Крім того, слід зауважити, що оцінка в цілому має якісний характер, й демонструє ті труднощі, що можуть стояти на шляху обчислення енергії вакансій з застосуванням більш складних, наприклад, квантовомеханічних методів.

## РЕЗЮМЕ

Методами молекулярної динаміки досліджена залежність енергії вакансії від її концентрації. Виявлено, що при низькій концентрації вакансій їх енергія практично не залежить від концентрації внаслідок слабкого взаємодія між ними. Заметна залежність виявляється лише при концентрації 3.24%. На основі розрахунків на прикладі теорії вакансій в безрозмірному вигляді здійснено оцінку деяких коефіцієнтів теорії нерівноважної еволюційної термодинаміки.

*Ключевые слова:* неравновесная эволюционная термодинамика, компьютерный эксперимент, молекулярная динамика.

## SUMMARY

A dependence of vacancy energy on vacancy concentration is investigated by means of molecular dynamics simulation. It is shown that at low concentration its energy is almost independent on concentration in consequence of weak interaction between them. Visible dependence is revealed at concentration 3.24% only. On a base of calculations a valuation of some parameters of nonequilibrium evolution thermodynamics is presented in dimensionless form on an example of vacancy theory.

*Keywords:* nonequilibrium evolution thermodynamics, computer experiment, molecular dynamics.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Метлов Л.С. Неравновесная эволюционная термодинамика твердых тел / Л.С. Метлов // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2008. – № 2. – С. 209-222.
2. Karasevskii A.I. Thermodynamics and microstructure of vacancies in rare gas crystals at high temperature / A.I. Karasevskii, V.V. Lubashenko // Low Temperature Physics. – 2007. – Vol. 33, No 6-7. – P. 578-583.
3. Metlov L.S. Nonequilibrium evolution thermodynamics of vacancies / L.S. Metlov // Phys. Rev. Let. – 2011. – Vol. 106. – P. 165506(4).

*Надійшло до редакції 30.09.2013 р.*

УДК 530.1:536.2

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И ГИРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ АТОМА ВОДОРОДА

Н.И. Никитенко

Институт технической теплофизики НАН Украины, г. Киев

На базе молекулярно-радиационной теории переноса массы, энергии и импульса сформулирован механизм образования атома водовода в газовой среде, содержащей электроны и протоны. Представлена математическая модель взаимодействия частиц при возникновении атома и получены в рамках классической физики формулы для радиус-векторов, скоростей движения, энергии, моментов количества движения этих частиц. Указанные формулы в пределе, когда масса ядра стремится к бесконечности, переходят в формулы Бора, полученные в результате введения трех постулатов. Построена гироскопическая модель атома, учитывающая наличие в атоме виртуальных фотонов, в которой состояние атома, в отличие от модели Бора, характеризуется двумя квантовыми числами. Приведена система уравнений квантовой механики для стационарных состояний системы частиц вещества и поля, которая построена без привлечения гипотезы де Бройля.

*Ключевые слова:* механизм образования атома, виртуальный фотон, квантовое число, электрический диполь, молекулярно-радиационная теория, закон интенсивности спектрального излучения частиц.

**Введение.** Попытки объяснения полосатого спектра излучения, испускаемого раскаленным газом и паром, на базе планетарной модели строения атомов, предложенной Резерфордом, не дали положительного результата. В соответствии с теорией Резерфорда электрон, вращающийся вокруг положительно заряженного ядра, должен непрерывно испускать электромагнитную энергию. Теряя энергию, электрон будет двигаться по спирали, приближаясь к ядру. Исчерпав свою энергию, он должен упасть на ядро. Однако атомы являются весьма устойчивыми образованиями и могут существовать весьма долго.

Существенный шаг в развитие представлений о строении атома был сделан в 1913 г. Бором, предложившим теорию, которая объединяет планетарную модель атома с квантовой теорией света. Основные положения своей теории Бор сформулировал [1, 2] в виде трех постулатов, содержание которых заключается в следующем: электрон может вращаться вокруг ядра только по некоторым определенным круговым орбитам, которые получили название стационарные орбиты; двигаясь по стационарной орбите, электрон не излучает электромагнитную энергию; излучение и поглощение кванта электромагнитного излучения происходит при скачкообразном переходе электрона с одной стационарной орбиты на другую, причем энергия кванта равна разности энергий атома в конечном и исходном состояниях.

Теория Бора объяснила не только природу атомных спектров, как результат перехода электронов с одних стационарных орбит на другие, но и впервые позволила рассчитать не только известные в то время серии спектральных линий в видимой части спектра, но и предсказать существование и местоположение неизвестных в то время спектральных серий водорода в ультрафиолетовой и инфракрасной областях. Но теория Бора характеризуется внутренней противоречивостью. Классическая электродинамика не допускает движения заряженной частицы по круговой орбите без излучения, и согласно классической механике электрон может вращаться по любым орбитам. Вместе с тем законы электродинамики и механики используются для расчета сил, действующих на электрон в атоме. Переход электрона на новую орбиту, отделенную от исходной определенным расстоянием, требует некоторого времени. В течение этого времени электрон должен находиться между двумя стационарными орбитами. Но такие промежуточные состояния запрещаются теорией, поскольку постулируется их пребывание на строго стационарных орбитах.

Отмеченные недостатки были, в основном, преодолены в 20-х годах XX века, после возникновения и развития квантовой или волновой механики. В основе этой механики лежат представления Планка о квантах энергии, Эйнштейна о фотонах, экспериментальные данные о существовании дискретных физических величин, характеризующих состояние частиц микромира (в частности, энергии и импульса), гипотеза де Бройля, переносящая представления о корпускулярно-волновой природе электромагнитного излучения на частицы вещества. Эта гипотеза не базируется на законах сохранения. Основным аргументом в пользу справедливости гипотезы де Бройля является возникновение дифракционной картины электронов, например, при отражении пучка электронов от поверхности кристалла. Однако в [3] показано, как указанное явление дифракции может быть объяснено без привлечения гипотезы де Бройля с позиций детерминизма на базе молекулярно-радиационной теории.

Основное уравнение квантовой механики – уравнение Шредингера – получено в результате использования гипотезы де Бройля и некоторых аналогий между механикой и оптикой. Решение этого уравнения позволило получить только вероятность местонахождения частицы в данной точке пространства. Оно не дает возможность найти траекторию частицы, ее координаты и импульс в тот или иной мо-

мент времени. Это означает, что квантовая механика отказалась от попыток предсказать точно, что произойдет с частицами вещества в определенных условиях [4].

Ниже излагается механизм образования и гироскопическая модель атома водорода, которая не противоречит законам классической механики и электродинамики. Рассмотрен также подход к получению уравнений квантовой механики, который не требует привлечения гипотезы де Бройля.

**Механизм образования и гироскопическая модель атома водорода.** Рассмотрим следующий механизм образования атома водорода в разреженном газе, находящемся в равновесном состоянии и содержащем электроны и протоны. Частицы газа распределены по скоростям и энергиям. Образование электрона может произойти в результате сближения траекторий электрона и протона, обладающих различными скоростями и энергиями. Если расстояние  $r$  между центрами этих частиц при наибольшем сближении меньше минимального радиуса стационарной орбиты  $r_{\min}$  электрона в атоме, то электрон упадет на протон и образование атома произойти не может. Не может образоваться электрон и в том случае, когда величина  $r$  больше максимального радиуса стационарной орбиты  $r_{\max}$ . Если  $r_{\min} \leq r \leq r_{\max}$ , то атом может образоваться при условии, что величина  $r$  и энергия  $E_e$  сближающегося электрона равны радиусу и энергии электрона на некоторой стационарной орбите. Когда величин  $r$  или  $E_e$  несколько превышают значения этих величин для стационарной орбиты, то сближающийся электрон может выйти вначале на эллиптическую орбиту, а затем, в результате излучения фотона соответствующей энергии, перейти на стационарную круговую орбиту.

Для замкнутой системы материальных точек, обладающих массами  $m_1, m_2, \dots$  и радиус – векторами  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ , сумма моментов массы отдельных точек относительно центра масс равна нулю, т.е.  $\sum \mathbf{r}_j m_j = 0$ . Из последнего уравнения следует, что центр масс атома водорода лежит на прямой, проходящей через центры электрона и протона, и определяется уравнением  $m_e r_e = m_p r_p = m_p (r - r_e)$ , где  $r_e$  и  $r_p$  – расстояния электрона и протона от центра масс, причем  $r_p + r_e = r$ . Отсюда находим, что

$$r_p = \frac{m_e r}{m_e + m_p}, \quad r_e = \frac{m_p r}{m_e + m_p}, \quad \frac{r_e}{r_p} = \frac{m_p}{m_e}. \quad (1)$$

Пусть скорость электрона относительно протона в момент их наибольшего сближения равна  $\bar{w}_e$ . В тот же момент времени скорость  $\bar{w}_c$  движения центра масс частиц атома водорода относительно протона ( $\bar{w}_p = 0$ ) определяется из условия, что количество движения материальной системы равняется количеству движения центра масс в произвольной системе координат. Отсюда следует, что  $m_e \bar{w}_e = (m_e + m_p) \bar{w}_c$  и скорость  $\bar{w}_c = m_e \bar{w}_e / (m_e + m_p)$ . В системе, связанной с центром масс, скорости движения электрона и протона равны

$$\mathbf{w}_e = \bar{\mathbf{w}}_e - \mathbf{w}_c = \frac{m_p \bar{\mathbf{w}}_e}{m_e + m_p}, \quad \mathbf{w}_p = \bar{\mathbf{w}}_p - \mathbf{w}_c = -\frac{m_e \bar{\mathbf{w}}_e}{m_e + m_p}. \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) следует, что

$$\frac{r_e}{r_p} = \frac{w_e}{w_p} = \frac{m_p}{m_e}. \quad (3)$$

Согласно (3) в момент наибольшего сближения угловые скорости электрона  $\omega_e = w_e / r_e$  и протона  $\omega_p = w_p / r_p$  одинаковы и совпадают с угловой скоростью вращения  $\omega$  атома вокруг своей оси, проходящей центр масс системы.

Суммарный момент количества движения  $L_a$  электрона и ядра атома водорода относительно центра их масс равен сумме моментов количества движения электрона  $L_e = m_e r_e w_e$  и протона  $L_p = m_p r_p w_p$  относительно того же центра. Так как согласно (3)  $m_p r_p = m_e r_e$ , выражение для  $L_a$  можно записать в виде

$$L_a = m_e r_e w_e + m_p r_p w_p = m_e r_e \bar{w}_e. \quad (4)$$

Согласно теореме о моменте количества движения производная по времени от момента количества движения материальной точки относительно неподвижного центра равна моменту той силы, под

влиянием которой движется материальная точка относительно того же центра. Если сила  $F$ , действующая на материальную точку, является центральной силой, то момент этой силы относительно центра масс равен нулю и при этом импульс вращения должен оставаться неизменным во времени, причем траектория материальной точки лежит в неподвижной плоскости, которая проходит через векторы  $\mathbf{r}_e$ ,  $\mathbf{r}_p$ ,  $\mathbf{w}_e$ ,  $\mathbf{w}_p$  и центр масс.

Для возникновения кругового движения фотона и протона относительно центра масс системы им необходимо сообщить центростремительное ускорение, которое должно быть равно центростремительной силе, возникающей вследствие движения частиц по круговым орбитам. Это ускорение создается силой кулоновского взаимодействия электрона и ядра атома.

Центростремительные силы для электрона и протона согласно уравнениям (1) и (2) имеют одинаковую абсолютную величину и определяются выражением

$$F_c = \frac{m_e w_e^2}{r_e} = \frac{m_p w_p^2}{r_p} = \frac{m_e m_p \bar{w}_e^2}{r(m_e + m_p)}. \quad (5)$$

Одинаковую абсолютную величину для электрона и протона имеют и силы кулоновского взаимодействия, которые относятся к центральным силам,

$$F_K = e^2 / r^2. \quad (6)$$

При вращательном движении атома водорода относительно центра масс, центростремительные силы уравновешиваются силами электрического взаимодействия, поэтому согласно (5), (6)

$$\frac{m_e m_p \bar{w}_e^2}{m_e + m_p} = \frac{e^2}{r}. \quad (7)$$

Из уравнений (5) – (7) получаем следующие выражения для кинетических энергий электрона и протона

$$E_{к,е} = \frac{m_e w_e^2}{2} = \frac{r_e}{2} \frac{e^2}{r^2}, \quad E_{к,р} = \frac{m_p w_p^2}{2} = \frac{r_p}{2} \frac{e^2}{r^2}. \quad (8)$$

В результате сложения этих уравнений находим, что кинетическая энергия  $E_K$  атома равна

$$E_K = \frac{m_e w_e^2}{2} + \frac{m_p w_p^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} = -\frac{1}{2} E_{\Pi}. \quad (9)$$

Потенциальная энергия  $E_{\Pi}$  частиц с зарядами  $q_1$  и  $q_2$ , находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, определяется как работа перемещения этих частиц из положения с нулевой потенциальной энергией (при  $r = \infty$ ) на заданное расстояние  $r$ :

$$E_{\Pi} = \int_{\infty}^r \frac{q_1 q_2}{r^2} dr = -\frac{q_1 q_2}{r}. \quad (10)$$

Можно показать, что атом водорода, вращающийся относительно оси, проходящей через центр масс составляющих его частиц, не теряет энергию. Образовавшийся в результате сближения электрона и протона атом водорода представляет собой электрический диполь. Он состоит из двух зарядов  $+e$  и  $-e$ , находящихся на расстоянии  $d = r$ , которые вращаются с равномерной угловой скоростью  $\omega$  относительно центра масс. Электромагнитное поле, создаваемое диполем, обладающим моментом  $p = ed$  и равномерно вращающимся вокруг своей оси  $x$ , характеризуется функциями [5]:

- напряженности электрического поля  $E = p\omega\mu \cos \gamma / (4\pi r^2)$ ;
- напряженности магнитного поля  $H = p^2\omega\mu\sqrt{3\cos^2 \gamma + 1} \cos \gamma / (8\pi r^3)$ ;
- вектора Пойнтинга  $S = p^2\omega\mu\sqrt{3\cos^2 \gamma + 1} \cos \gamma / (4\pi r^2)$ .

Здесь  $\mu$  – магнитная проницаемость среды;  $\gamma$  – угол между радиус-вектором  $\rho$  точки, в которой определяются эти функции, и осью  $x$ , являющейся нормалью к плоскости вращения диполя. Поскольку интеграл

$$\int_{\gamma=0}^{2\pi} S d\gamma = 0, \quad (11)$$

то общий поток энергии от вращающегося диполя в окружающее пространство равен нулю и при отсутствии внешних возмущений такой диполь является устойчивым (жестким). Это обстоятельство позволяет считать, что энергия поля  $E_{\text{пол}}$  в атоме, временно находящемся в стационарном состоянии, равна энергии электростатического поля, связанного с частицами атома. Вращательное движение системы частиц, образующих атом, подобно движению гироскопа, обладающего осью динамической симметрии, которая проходит через его центр тяжести. В связи с этим представленную модель атома можно назвать гироскопической.

Энергия  $E$  атома в системе координат, связанной с центром его масс, складывается из кинетической  $E_{\text{к}}$  и потенциальной  $E_{\text{п}}$  энергии частиц

$$E = E_{\text{к}} + E_{\text{п}} = \frac{1}{2} E_{\text{п}} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r}. \quad (12)$$

Из условия (7) и выражений (1) и (4) следует, что

$$r = \frac{r^2(m_e + m_p)}{e^2 m_e m_p \bar{w}_e^2} = \frac{L_a^2(m_e + m_p)}{e^2 m_e m_p}.$$

Тогда соотношение (12) можно записать в виде

$$E = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r} = -\frac{e^4 m_e}{2L_a^2} \frac{m_p}{m_e + m_p}. \quad (13)$$

Атом может перейти с энергетического уровня  $E_2$  на более низкий уровень  $E_1$ , если энергия, отвечающая каждому из уровней, кратна кванту энергии  $h$ . Это обстоятельство существенно уменьшает число энергетических уровней, на которых может находиться атом.

Экспериментальной основой теории строения атома служат данные о спектрах химических элементов. Линейчатый спектр излучения атомов водорода достаточно точно описывается формулой Бальмера–Ридберга

$$\nu^* = \nu/c = R/n^2 - R/j^2, \quad (14)$$

где  $R$  – число Ридберга;  $n$  и  $j$  – целые числа,  $n = 1, 2, \dots$ ,  $j = n + 1, n + 2, \dots$ . Вследствие различия значений  $R$  для разных значений массы  $M$  ядра атома проявляется изотопический эффект, обусловленный существованием нескольких изотопов одного и того же химического элемента. Для смеси изотопов этот эффект проявляется возникновением дополнительных спектральных линий к тем линиям, которые отвечают изотопу с наибольшей распространенностью. Интенсивности этих линий относятся, как процентные содержания изотопов в веществе, а смещение длин волн друг относительно друга для изотопов с массами  $M'$  и  $M''$  приближенно определяется соотношением  $\Delta\lambda/\lambda = m_e \Delta M / M^2$ ,  $\Delta M = M'' - M'$ ,  $M$  – средняя масса ядра. Используется также приближенная формула  $\Delta\lambda/\lambda = (R' - R'')/R'$ , где  $R'$  и  $R''$  – постоянные Ридберга для обоих изотопов.

Излучая квант энергии  $h\nu$ , атом переходит из одного состояния с энергией  $E_j$  в другое состояние с энергией  $E_n = E_j - h\nu$ . Поэтому можно записать

$$\nu = E_j/h - E_n/h. \quad (15)$$

Сравнивая последнее уравнение с соотношениями (14) и (15) находим, что  $E_n = -hRc/n^2$ . Тогда в соответствии с (13) приходим к уравнению,

$$\frac{e^4 m_e}{2L_a^2} \frac{m_p}{m_e + m_p} = \frac{hRc}{n^2}, \quad (16)$$

содержащему две переменные величины  $L_a$  и  $n$ . Из (16) следует, что  $L_a = An$ ,  $A \neq A(n)$  и  $R = e^4 m_e m_p / (2A^2 hc(m_e + m_p))$ . Подставляя в последнее выражение значение экспериментально полученной для атома водорода константы  $R$ , находим, что с достаточно высокой точностью  $A = h(2\pi)^{-1} \sqrt{m_p / (m_e + m_p)}$ . При этом постоянная Ридберга для водорода выражается через массу и заряд электрона, постоянную Планка и скорость света соотношением  $R = 2\pi^2 e^4 m_e / h^3 = 1,097373 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ . Этот результат хорошо согласуется со значением, полученным путем спектро-

скопических измерений ( $1,09737443 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ ). Из приведенных выше соотношений следует, что для атомов, заряд которых равен  $Z$ , справедливы следующие формулы:

$$\begin{aligned} L_{an} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{Zm_p}{m_e + Zm_p}} n, \quad r_e = \frac{h^2}{4\pi^2 Z e^2 m_e} \frac{Zm_p}{m_e + Zm_p} n^2, \quad r_p = \frac{h^2}{4\pi^2 Z e^2 (m_e + Zm_p)} n^2, \\ r &= \frac{h^2}{4\pi^2 Z e^2 m_e} n^2, \quad w_e = \frac{2\pi Z e^2}{h} \sqrt{\frac{Zm_p}{m_e + Zm_p}} \frac{1}{n}, \quad w_p = \frac{2\pi Z e^2}{h} \frac{m_e}{\sqrt{Zm_p (m_e + Zm_p)}} \frac{1}{n}, \\ \bar{w}_e &= \frac{2\pi Z e^2}{h} \sqrt{\frac{m_e + Zm_p}{Zm_p}} \frac{1}{n}, \quad E_n = -\frac{2\pi^2 Z e^4 m_e}{h^2} \frac{1}{n^2}, \quad R = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m_e}{h^3}, \quad n=1, 2, \dots \end{aligned} \quad (17)$$

Частота линии спектра излучения атомов водорода при переходе атома водорода с энергетического уровня  $j$  на уровень  $n$  описывается формулой

$$\nu_{jn} = \frac{E_j - E_n}{h} = cR \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{j^2} \right), \quad (18)$$

Если положить, что  $m_p \rightarrow \infty$ , тогда  $r_p \rightarrow 0$ ,  $w_p \rightarrow 0$ ,  $\bar{w}_e \rightarrow w_e$ , и формулы (17) для  $L_{an}$ ,  $r_e$ ,  $w_e$ ,  $E_n$  и  $R$  переходят в выражения, аналогичные тем, которые получены в теории Бора.

Отрицательные значения величины  $E_n$ , определяемые соотношениями (13) или (17), дают представление о затратах энергии, необходимых для разведения электрона и протона на бесконечно большое расстояние. Истинное значение энергии атома, находящегося на энергетическом уровне  $n$ , может быть определено следующим образом. Масса свободной от внешних сил частицы радиуса  $r_0$  с электрическим зарядом  $q$  складывается из массы  $m_M$  механического и массы  $m_\gamma$  электромагнитного происхождения. Для неподвижной частицы масса  $m_\gamma$  равна массе ее электростатического поля в вакууме. При значениях  $n=1$ ,  $j \rightarrow \infty$  атом водорода находится на основном уровне  $E_{a1}$ . Иметь энергию, которая меньше энергии основного состояния  $E_{a1}$ , этот атом иметь не может. Поэтому массу  $m_{a1} = E_{a1} / c^2$  можно считать массой покоя атома, определяемую по выражению

$$m_{a1} = m_{e1} + m_{p1}, \quad (19)$$

где  $m_{e1}$  и  $m_{p1}$  – масса электрона и ядра атома в основном состоянии. Тогда полная энергия атома на энергетическом уровне  $n$  в соответствии с (18) составит

$$E_{an} = E_{a1} + h\nu_{n1} = E_{a1} + hR \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right). \quad (20)$$

При увеличении  $n$  энергия и расстояние  $r$  между частицами возрастает. Когда  $n \rightarrow \infty$ , расстояние  $r \rightarrow \infty$ , т.е. частицы атома становятся свободными и их общая энергия

$$E_{a\infty} = E_{a1} + hR. \quad (21)$$

В квантовой механике принимается, что взаимодействие между заряженными частицами протекает следующим образом. Одна частица непрерывно испускает фотоны. Затем эти фотоны поглощаются другими частицами и служат переносчиками взаимодействия. Аналогично вторая частица испускает фотоны, которые поглощаются первой частицей. Таким образом, электрон с протоном в атоме водорода образуют связанную систему, для разрушения которой требуется определенная энергия. Представление о виртуальном обмене фотонами при электромагнитном взаимодействии частиц вещества правильно отражает зависимость силы взаимодействия от расстояния  $r$  между частицами. Точный механизм взаимодействия частиц вещества и поля в настоящее время неизвестен [1]. В квантовой механике принято считать, что до испускания фотона заряженная частица находится на минимально возможном энергетическом уровне. С точки зрения классической физики такой процесс невозможен, поскольку он не соответствует закону сохранения энергии. Однако он допустим согласно соотношению неопределенности Гейзенберга. Фотоны испускаются и вновь поглощаются за столь короткое время, что несогласованностью с законом сохранения можно пренебречь. Обнаружить промежуточные фотоны, переносящие взаимодействие между заряженными частицами не считается возможным. Поэтому эти фотоны называют виртуальными. Они могут превращаться в обычные фотоны, которые можно регистрировать подходящими

устройствами, если сообщить атому некоторую дополнительную энергию. Величина электрического заряда определяет интенсивность процессов возникновения и поглощения виртуальных фотонов.

Механизм взаимодействия электрона, протона и виртуального фотона в атоме водорода можно объяснить на базе закона интенсивности спектрального излучения частиц [6],

$$q_{i\nu} = \varepsilon_{\nu} i h \nu n_{i\nu}, \quad (22)$$

где  $q_{i\nu}$  – энергия фотонов  $h\nu$ , которые излучаются за единицу времени  $n_{i\nu}$  частицами единичного объема, находящимися по частоте  $\nu$  на  $i$ -том энергетическом уровне,  $\varepsilon_{\nu}$  – коэффициент излучения частицей фотонов частоты  $\nu$ . Свободная частица, находящаяся на энергетическом уровне  $i=1$ , для которой можно положить  $n_{i\nu}=1$ , излучает фотон  $h\nu$  через время, в среднем равное  $1/\varepsilon_{\nu}$ . Из закона Никитенко (22) вытекают формула Планка для спектрального излучения абсолютно черного макроскопического тела и закон распределения частиц тела по энергиям Максвелла-Больцмана [6].

После момента минимального сближения электрона и протона и выхода на стационарную орбиту электрон, который обладает массой покоя, превышающей его массу покоя в нормальном состоянии, в течение отрезка времени  $1/\varepsilon_{\nu}$  испускает фотон  $h\nu$  и переходит на нулевой энергетический уровень в координатах, связанных с электроном.

Поскольку атом в стационарном состоянии энергию не излучает, то испущенный электроном фотон должен быть поглощен внутри атома. Исходя из принципа подвижного равновесия, сформулированного Ле-Шателье, и прямолинейности равномерного движения фотона, можно принять, что испущенный электроном атома водорода фотон движется в радиальном направлении к ядру атома. При столкновении с протоном этот фотон, который становится виртуальным, “конденсируется” на его поверхности. Через время  $1/\varepsilon_{\nu,pr}$ , где  $\varepsilon_{\nu,pr}$  – коэффициент излучения протона фотонов частоты  $\nu$ , протон испускает виртуальный фотон в направлении электрона. Поглощением этого фотона электроном атома завершается первый цикл взаимодействия частиц в атоме водорода. Такие циклы многократно повторяются в период стационарного состояния атома. Вследствие процесса обмена энергией электрона и протона атома водорода при помощи виртуального фотона траектории частиц атома располагаются на поверхностях, отличных от сферических. Это находится в соответствии с современными представлениями о распределении вещества и зарядов по объему атома.

Атом водорода, находящийся на основном энергетическом уровне  $n=1$  может поглотить фотон, частота которого  $\nu_{j1}$  удовлетворяет условию (18). Далее этот атом, в соответствии с законом интенсивности спектрального излучения частиц, может последовательно поглощать фотоны той же частоты и переходить в состояния с энергией  $E_{jk} = E_1 + k\nu_{j1}$ ,  $k=2,3,\dots$ . При этом в атоме содержатся  $k$  виртуальных фотонов частоты  $\nu_{j1}$ , и состояние атома водорода характеризуется двумя квантовыми числами  $n$  и  $k$ . Вследствие того, что инертная масса виртуального фотона мала по сравнению с массой электрона, изменение радиуса орбиты электрона является незначительным. Отметим, что выражение для  $E_{jk}$  совпадает с выражением для энергии квантового осциллятора, отсчитываемой от нулевого уровня, которое широко используется в современной физике как приближенная модель реальных атомов, молекул и других частиц. В частности, формула для излучения абсолютно черного тела получена Планком в предположении, что это тело может быть представлено как ансамбль тождественных осцилляторов, энергия каждого из которых имеет дискретную величину, составленную из целого числа одинаковых порций энергии. В момент излучения фотонов (который определяется через коэффициент излучения фотонов) и перехода атома на основной энергетический уровень  $E_1$ , частица излучает  $k$  фотонов частоты  $\nu_{j1}$  и таким образом освобождается от виртуальных фотонов. С некоторой вероятностью частица с энергией  $E_{jk}$  в момент излучения фотонов может перейти на один из стационарных уровней  $E_{\zeta}$ , причем  $E_1 < E_{\zeta} < E_j$ . При этом атом излучает  $k$  фотонов частоты, равной  $\nu_{j1} - \nu_{\zeta 1}$ , а частота сохраняющихся в атоме виртуальных фотонов равна  $\nu_{\zeta 1}$ .

Рассмотренная гироскопическая модель атома предполагает, что изменение во времени положения электрона, ядра и виртуального фотона в координатах, связанных с атомом, происходит с течением времени только вдоль прямой, проходящей через центры ядра и электрона, и характеризуется двумя квантовыми числами. При этом состояние атома описывается одномерными уравнениями, как и для модели Бора, содержащей одно квантовое число. Для описания состояния реального атома требуется большее число квантовых чисел. В квантовой механике на базе трехмерного уравнения Шредингера изучается состояние атома, не содержащего виртуальные фотоны.

**Уравнений квантовой механики для стационарных состояний системы частиц вещества и поля.** Ниже излагается математическая модель явлений переноса энергии и импульса в трехмерной постановке, описывающая поведение простейшего атома – атома водорода, включающего в себя электрон, протон и виртуальный фотон.

Уравнение, характеризующее амплитуду напряженности электрического вектора плоской монохроматической световой волны, распространяющейся вдоль оси  $x$ , можно записать в виде [7]

$$\psi_f = \psi_{f0} \sin[2\pi(vt - x/\lambda)] \quad (23)$$

Вторые производные от функции  $\psi_f$  по времени  $t$  и координате  $x$  равны

$$\frac{\partial^2 \psi_f}{\partial t^2} = -4\pi^2 v^2 \psi_f, \quad \frac{\partial^2 \psi_f}{\partial x^2} = -4\pi^2 \frac{1}{\lambda^2} \psi_f, \quad (24)$$

Отсюда следует, что  $\partial^2 \psi_f / \partial t^2 = \lambda^2 v^2 \partial^2 \psi_f / \partial x^2$ . Подставляя в последнее уравнение выражение  $\lambda = c/v$  и переходя к пространственным координатам, получаем волновое уравнение для световой волны

$$\frac{\partial^2 \psi_f}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \psi_f. \quad (25)$$

После исключения из (25) времени  $t$  с помощью первого из выражений в (24) и обозначая через  $p_f$  импульс фотона  $h\nu/c$ , приходим к следующему уравнению световой волны для стационарных состояний системы

$$\nabla^2 \psi_f + \frac{4\pi}{h^2} p_f^2 \psi_f = 0. \quad (26)$$

С точки зрения фотонной теории плотность электромагнитного поля определяется числом фотонов в единичном объеме рассматриваемой области. Согласно волновой теории света, плотность энергии пропорциональна квадрату амплитуды напряженности электрического вектора световой волны. Для одного фотона квадрат амплитуды  $\psi_f$ , нормированной тем условием, что вероятность обнаружить фотон во всей рассматриваемой области  $V$  равна единице, т.е.  $\int_V |\psi_f|^2 dV = 1$ , позволяет определить вероятность попадания фотона в тот или другой элемент области. В области, занятой свободным атомом водорода, вероятность обнаружить и электрон, и протон также равна единице. Суммарные значения энергии и импульса всех частиц атома в отсутствие внешних воздействий остаются неизменными. В работе [3] показано, что при падении пучка электронов на дифракционную решетку, электроны испускают фотоны таким образом, что каждому значению импульса фотона отвечает строго определенный импульс электрона отдачи. При этом образуются подобные дифракционные картины фотонов и электронов.

Исходя из аналогии дифракционных картин фотонов и электронов, экспериментально установленной при наблюдении взаимодействия пучка электрона с кристаллом, а также результаты расчета дифракционных картин для электронов и фотонов, возникающих при падении пучка электронов на дифракционную решетку [3], можно принять, что волновые уравнения, описывающие движение частиц вещества и фотонов в атомах, имеют аналогичный вид. Поскольку уравнение (26) по форме аналогично уравнению Шредингера и содержит только один варьируемый параметр – квадрат импульса фотона, можно принять, что уравнения, описывающие движение электрона и ядра в атоме, могут быть записаны следующим образом

$$\nabla^2 \psi_e + \frac{4\pi}{h^2} p_e^2 \psi_e = 0, \quad \nabla^2 \psi_{pr} + \frac{4\pi}{h^2} p_{pr}^2 \psi_{pr} = 0. \quad (27)$$

Если электрон движется в потенциальном поле, его скорость  $w_e \ll c$ , полная энергия  $E_e$  складывается из кинетической энергии  $E_{ке} = m_e w_e^2 / 2$  и потенциальной энергии положения  $E_{пе}$ , тогда  $m_e w_e^2 / 2 = E_e - E_{пе}$  или  $p_e^2 = m_e^2 w_e^2 = 2m_e(E_e - E_{пе})$ . Подставляя это выражение в первое из уравнений (27), получаем

$$\nabla^2 \psi_e + \frac{8\pi}{h^2} m_e (E_e - E_{пе}) \psi_e = 0. \quad (28)$$

В таком виде волновое уравнение для электрона совпадает со стационарным уравнением Шредингера, записанным для электрона атома водорода. Аналогичный вид имеет уравнение, определяющее вид функции  $\psi_{pr}$  для протона.

Волновая функция  $\Psi$  для системы из  $N$  частиц вещества и поля определяется в конфигурационном пространстве с  $3N$  степенями свободы. Знание  $\Psi$  позволяет определить [7]. волновую функцию  $\Psi_k$  любой подсистемы, путем интегрирования  $\Psi$  по координатам всех частиц, кроме  $k$ -ой, а затем получить вероятность ее нахождения в элементе  $dV$  объема рассматриваемой системы.

**Выводы.** На основе молекулярно-радиационной теории переноса построен механизм образования атома водовода в газовой среде, содержащей электроны и протоны. Представлена математическая модель взаимодействия частиц и найдены в рамках классической физики формулы для радиус-векторов, скоростей движения, энергии, моментов количества движения частиц, образующих атом. Эти формулы в пределе, когда масса ядра стремится к бесконечности, переходят в формулы Бора, полученные в результате введения трех постулатов. Построена гироскопическая модель атома, учитывающая наличие в атоме виртуальных фотонов, в которой состояние атома (в отличие от модели Бора) характеризуется двумя квантовыми числами. Приведена система уравнений квантовой механики для стационарных состояний системы частиц вещества и поля, которая построена без привлечения гипотезы де Бройля. Представленные в статье результаты могут быть использованы для дальнейшего уточнения параметров состояния частиц многоэлектронных атомов.

## РЕЗЮМЕ

На базі молекулярно-радіаційної теорії переносу маси, енергії та імпульсу сформульований механізм утворення атома водоводу в газовому середовищі, що містить електрони і протони. Представлено математичну модель взаємодії часток при виникненні атома і отримані в рамках класичної фізики формули для радіус-векторів, швидкостей руху, енергії, моментів кількості руху цих частинок. Зазначені формули в межі, коли маса ядра прямує до нескінченності, переходять у формули Бора, отримані внаслідок запровадження трьох постулатів. Побудована гіроскопічна модель атома, що враховує наявність в атомі віртуальних фотонів, в якій стан атома, на відміну від моделі Бора, характеризується двома квантовими числами. Наведено систему рівнянь квантової механіки для стаціонарних станів системи частинок речовини і поля, яка побудована без залучення гіпотези де Бройля.

*Ключові слова:* механізм утворення атома, віртуальний фотон, квантове число, електричний диполь, молекулярно-радіаційна теорія, закон інтенсивності спектрального випромінювання частинок.

## SUMMARY

On the basis of  $\gamma$ -radiation theory transfer of mass, energy and momentum formulated mechanism of the atom in the gas conduit medium containing electrons and protons. A mathematical model of the interaction of the particles in the event of an atom and received within the framework of classical physics formula for the radius vector, velocity of motion, energy and angular momentum of the particles. These formulas in the limit where the core mass approaches infinity, become Bohr formula resulting from the introduction of the three postulates. Gyro built an atomic model that takes into account the presence of virtual photons in an atom, in which the state of the atom, in contrast to the model Bora, is characterized by two quantum numbers. See the system of equations of quantum mechanics for the stationary states of the particles of matter and fields, which was built without using the hypothesis de Breuila.

*Keywords:* mechanism of the atom, the virtual photon, the quantum number, the electric dipole, molecular radiation theory, the law of the spectral intensity of the radiation particles.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Яворский Б. М. Справочник по физике / Б. М. Яворский, А. А. Детлаф. – М.: Наука, 1974. – 943 с.
2. Эрдеи-Груз Т. Основы строения материи / Т. Эрдеи-Груз. – М.: Мир, 1997. – 488 с.
3. Никитенко Н.И. Исследование процессов переноса энергии, массы и импульса при взаимодействии пучка электронов с атомной решеткой на базе молекулярно-радиационной теории / Н.И. Никитенко // Вісн. Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2012. – № 1. – С. 127-133.
4. Фейнман Р. Фейнмановские лекции по физике. Т. 3,4 / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сендс. – М.: Мир, 1977. – 496 с.
5. Брон О.Б. Электромагнитное поле как вид материи / О.Б. Брон. – М.-Л.: Гостехиздат, 1962. – 260 с.
6. Никитенко Н.И. Теория тепломассопереноса / Н.И. Никитенко. – К.: Наук. думка, 1983. – 350 с.
7. Карякин Н.И. Краткий справочник по физике / Н.И.Карякин, К.Н.Быстров, П.С. Киреев. – М.: Высш. школа, 1962. – 560 с.

Поступила в редакцию 20.12.2012 г.

**ИНТЕНСИФИЦИРОВАННОЕ ДВИЖЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ***Е.Г. Пащинская**Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины, г. Донецк*

Проведен сравнительный анализ диссипации энергии при растяжении стали Ст3, полученной интенсивной пластической деформацией путем прокатки со сдвигом и стандартной прокатки. Показано, что общая удельная работа пластической деформации при растяжении образцов, подвергнутых прокатке со сдвигом, выше, чем для образцов, подвергнутых стандартной прокатке. Обнаруженные закономерности изменения энергетических параметров прокатки, температуры металла в калибре, удельной работы пластической деформации, плотности дефектов подтверждают протекание интенсифицированного движения дефектов при прокатке со сдвигом.

*Ключевые слова:* диссипация энергии, интенсивная пластическая деформация, прокатка со сдвигом, интенсифицированное движение дефектов.

**Введение.** Принято считать, что интенсивная пластическая деформация (ИПД) отличается от обычной деформации более высоким уровнем давления и активной сдвиговой деформацией. Это позволяет реализовать протекание нетипичных механизмов деформации чистых металлов и сплавов и получить нанокристаллическое состояние в них. До сих пор считалось, что основным механизмом, обеспечивающим образование нанозерен (структур), является зернограничное проскальзывание (ЗГП).

В настоящей работе показано, что ЗГП – не единственный реализованный при ИПД механизм: еще одним важнейшим механизмом является релаксационный процесс типа динамической рекристаллизации. Поэтому фрагментация зерен металлов и сплавов при ИПД сменяется двумя релаксационными процессами – ЗГП и динамической рекристаллизацией. В основе «быстрой» перестройки границ зерен от мало- до высокоугловых лежит эффект интенсифицированного движения дефектов, под которым следует понимать движение точечных, линейных и объемных дефектов. Именно этот эффект лежит также в основе наблюдаемых в ряде материалов явлений: ускоренной на  $n$ -порядков диффузии; высокой неравновесной плотности вакансий; снижения температуры в очаге деформации; снижения темпов деформационного упрочнения при росте степени деформации. Для наглядности эти данные в схематической форме отражены в табл. 1. Часть наблюдаемых явлений может объясняться развитием ЗГП (знак «+» в табл. 1) как процесса, конкурирующего с фрагментацией, в то время как остальные явления можно пояснить только с привлечением интенсифицированного движения дефектов (ИДД).

ИДД, согласно [1], может объясняться тем фактом, что сдвиговая деформация приводит к формированию дислокаций с преимущественным количеством винтовых компонент. Иными словами, схемы с использованием простого сдвига приводят к изменению количественного соотношения краевых и винтовых компонент дислокаций в сторону увеличения количества винтовых. Согласно [1], именно поведение винтовых дислокаций определяет поведение материала при высоких напряжениях, выше предела текучести, что объясняет наблюдаемые эффекты.

ИДД объясняет также особые свойства материалов, подвергнутых ИПД, при дальнейших деформационных и термических обработках. К необычным эффектам, проявляющимся в материалах после ИПД и последующей холодной деформационной обработки, относятся: повышение плотности; замедленное формирование анизотропии зерен и свойств; увеличение размера зерна при повышении прочности и пластичности; возможность деформировать материал до больших степеней деформации без отжига вследствие большого запаса пластичности  $\sigma_m/\sigma_e$  и др. К необычным эффектам, проявляющимся при термической обработке, относятся: увеличение скорости сфероидизации пластин избыточной фазы; изменение количественного соотношения фаз вследствие растворения избыточных фаз в твердом растворе; устойчивость зерненной структуры к рекристаллизации и вторичной рекристаллизации вследствие формирования равновесных границ.

**Основной раздел.** В этой статье не будем подвергать подробному анализу приведенные в табл. 1 факты (табл. 1, пункты 1–5), т.к. они достаточно широко и глубоко освещены в печати [2–4]. В свою очередь, рассмотрим обнаруженное сравнительно недавно явление, иллюстрирующее понятие ИДД (табл. 1, пункт 6).

Обнаружено, что разница между потребляемой двигателем валка мощностью при стандартной прокатке и прокатке со сдвигом составила 30 % [1]. Как известно, мощность прямо пропорционально связана с давлением на рабочий инструмент и накопленной деформацией. Поэтому увеличение потребляемой мощности при прокатке со сдвигом свидетельствует о большей деформации.

Таблица 1

Механизмы деформации при ИПД

№	Эффекты ИПД	Тип зависимости	Механизмы			
			Фрагментация	ЗГП	ИДД	
					Рекристаллизация	Сток дефектов
1	Изменение темпа: роста прочностных характеристик и снижения пластических характеристик		+	+	+	+
2	Снижение темпа деформационного упрочнения и уменьшения размера зерна и ОКР		+	+	+	-
3	Немонотонное изменение плотности (рост при развитой ИПД)		+	-	+	+
4	Снижение темпа роста плотности дислокаций		+	-	+	+
5	Отставание роста $H_{\mu}$ от $\sigma_b$		+	-	-	+
6	$\sigma_m / \sigma_b < 0,8$ (условие пластичности) уменьшается при ИПД		+	+	+	+
7	Снижение температуры образца в очаге деформации при ИПД		+	-	-	+

Зафіксовано також, що при виконанні прокатки со сдвигом температура металла при проходженні калібру росте в 2.5 рази більше ( $\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$ ), ніж при стандартній прокатці ( $\Delta T \approx 20^\circ\text{C}$ ).

Крім того, змінення температури в стандартному калібрі описується класическою залежністю різкого підйому температури в момент попадання металла в калібр і її незмінністю при проходженні калібру. Цей момент супроводжується ростом сили току, потрібляемого двигателем валков, і падінням напруги, а також зниженням швидкості вращення прокатного валка.

В той же час для сдвигового калібру залежність носить принципно інший характер: сила току на першому етапі різко росте, а потім при проходженні металла по калібру падає. При цьому температура також різко зростає при входженні металла в калібр і зменшується на 10 % при дальнішому його проходженні, що знаходиться за межами погрешности експеримента. Таке зниження температури в очаге деформації нетипичне явлення, т.к. класическіє схеми обробки металлов тисненням звичайно приводять к розогреву металла в деформуючому пристрої [5].

Следовательно, більший прирост температури повинен приводить к більшому количеству теплоты, выделившейся в сдвиговом калібрі, по сравнению с обычным. Но в случае, если этого не происходит, т.е. количество выделившейся теплоты  $Q$  в металле после обробки прокаткой со сдвигом меньше, чем при класической прокатке, это может служить прямым доказательством протекания ИДД.

Таким образом, следует сделать вывод о том, что если в материале может осуществляться активное перемещение дефектов, то удельная работа пластической деформации будет расходоваться в основном на теплоту, т.к. часть потенциальной энергии переходит в кинетическую. Это означает, что в таком материале (например, в меди [1]) может осуществляться структурирование дефектов вплоть до образования ими новых границ раздела типа мало- или высокоугловых границ. Иными словами говоря, может наблюдаться протекание полигонизации и рекристаллизации *in situ* в процессе деформации. Этот эффект неоднократно наблюдался различными авторами при деформации меди в районе комнатных температур. Причем схемы деформации [1–5] были различными (растяжение, кручение, ПС, ВЭ, РКУП и др.).

В работе G.I. Taylor и H. Quinney количество теплоты, выделяющееся в процессе деформирования меди, составляет 80–90 % от работы, затраченной на деформирование материала [6]. В то же время результаты, полученные E.A. Pieczyska, S.P. Gadał и W.K. Nowacki для отожженной нержавеющей стали, показывают, что выделившаяся теплота составляет 60–70 % от работы пластической деформации [7]. Если же движение дефектов затруднено, как в случае [7], то удельная работа деформации будет поглощаться за счет образования новых дефектов. И, следовательно, в этом случае удельная работа пластической деформации будет меньше диссипировать за счет выделения в виде теплоты (сравнить данные [6, 7]). Как видно, разница может составлять заметную величину более 20 %.

Таким образом, можно предположить, что в случае реализации в материале эффекта ИДД количество выделившейся теплоты будет больше, чем в случае, когда структурообразование материала идет по классическому сценарию увеличения плотности дефектов с ростом степени деформации. Поэтому количество выделяющейся теплоты будет определяться, во-первых, подвижностью дефектов в материале (их количеством и расположением), а, во-вторых, пластичностью материала. Поэтому, если сравнивать материалы, обладающие первоначально разной пластичностью (медь-сталь), то очевидно, что количество выделившейся теплоты будет больше для меди, чем для стали. Другой вопрос: от чего будет зависеть диссипация удельной работы пластической деформации в случае, если исследуется один и тот же материал, но деформировался он по разным режимам. Этому вопросу и посвящена статья, рассматривающая сталь СтЗпс после деформации прокаткой и последующего растяжения.

Известно [8], что часть работы в процессе пластической деформации  $dA_p$  поглощается материалом, а другая рассеивается в виде теплоты  $dQ$ . Таким образом, поглощенная энергия  $dE_s$  определяется как разность между работой пластической деформации и количеством теплоты, рассеявшимся в окружающую среду [8].

$$dA_p = dE_s + dQ. \quad (1)$$

Работа пластической деформации обычно определяется из диаграммы растяжения. Наиболее часто [6, 8, 9] теплоту, выделяющуюся в процессе пластической деформации, определяют тепловизионным методом. В то же время, как видно из статей [6, 7], исследователи расходятся в оценках поглощенной и рассеянной материалом энергии. В связи с этим необходимо применить методику оценки количества теплоты, выделяющейся в результате термопластического эффекта, а также провести сравнительный анализ изменения диссипации энергии для малоуглеродистых сталей в состоянии после традиционной прокатки и прокатки со сдвигом.

Таким образом, целью работы является оценка количества теплоты, выделившейся в процессе пластической деформации в образцах малоуглеродистой стали, полученных прокаткой со сдвигом, а

также проведение сравнительного анализа диссипации энергии в этой стали, полученной стандартной прокаткой и прокаткой со сдвигом.

**Материалы и методика.** В настоящей работе исследуется низкоуглеродистая сталь Ст3 следующего химического состава: 0,17 % С, 0,2 % Si, 0,54 % Mn, 0,14 % Cr, 0,14 % Ni и 0,25 % Cu. Для проведения сравнительного анализа стали Ст3 в состоянии после прокатки по стандартному режиму (СТ) и прокатки со сдвигом (ПС) были изготовлены стандартные плоские образцы для испытаний на разрыв. Испытания на растяжение проводились с привлечением пластометра STD 810 фирмы VÄHR – Thermoanalyse GmbH при постоянной скорости деформирования, равной  $1,67 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Термочувствительность системы составляет 0,3 К. Оценка поглощенной энергии выполнялась с использованием данных тепловизионных измерений по методике, предложенной в работах [7, 8].

*Оценка поглощенной энергии.* На рис. 1 приведена зависимость удельной работы пластической деформации  $A_p$ , поглощенной энергии  $E_s$  и выделившейся теплоты  $Q$  от относительного удлинения для упрочненной стали Ст3, подвергнутой СТ и ПС.

Абсолютные значения представленных величин для стали Ст3 при ПС и СТ существенно отличаются. Абсолютное значение энергии, поглощенной материалом после ПС, в сравнении с СТ-состоянием материала, больше в  $\approx 2 \div 2,5$  раза. Сопоставление рисунков позволяет говорить о том, что предельная удельная работа пластической деформации (вплоть до разрушения образцов) для схем деформации ПС и СТ составляет 70 и 25 МДж/м<sup>3</sup>, кроме того относительная величина на единицу удлинения составила 1.8 и 1.1 МДж/м<sup>3</sup> соответственно. Большее количество удельной работы пластической деформации для схемы ПС объясняется тем фактом, что образцы имеют больший уровень пластичности (табл. 2).

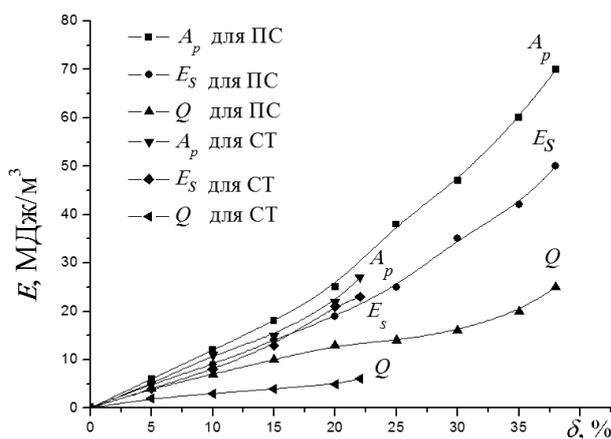


Рис. 1

Таблица 2

Механические свойства катанки из стали Ст.3 после прокатки по разным технологиям

Технология прокатки	Механические свойства		
	$\sigma_m, \text{ Н/мм}^2$	$\sigma_b, \text{ Н/мм}^2$	$\delta_5, \%$
ПС	298	404	38
СТ	280	373	22

Анализ зависимостей показал, что количество выделившейся в результате термопластического эффекта теплоты в образцах, прокатанных по схеме ПС, составляет  $\approx 30 \%$  от работы пластической деформации. После ПС часть работы, поглощенной материалом, достигает 70 %. Для СТ-технологии количество теплоты, выделившейся в результате термопластического эффекта, составляет  $\approx 10 \%$  от работы пластической деформации, остальные  $\approx 90 \%$  поглощаются материалом.

Таким образом, процентное соотношение выделившейся теплоты  $Q$  для стали Ст3 после ПС существенно выше, чем в стали после СТ (90 % и 70 % соответственно). Это обстоятельство может служить прямым доказательством протекания ИДД, т.к. часть удельной работы деформации в стали после ПС идет на развитие ИДД, а затем кинетическая энергия дефектов переходит в теплоту. Замеры, произведенные во время выполнения прокатки со сдвигом, показали, что температура металла при прохождении калибра при ПС растет в 2.5 раза больше, чем при стандартной прокатке. Эксперименты показывают, что плотность дефектов в случае растяжения материала после ПС меньше, чем в случае СТ. Это действительно зафиксировано нами в эксперименте: плотность дефектов, измеренная рентгенографически, различается на несколько порядков (после прокатки ПС –  $10^6 \text{ см}^{-2}$ , после СТ –  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ ).

В то же время для стали СТ при растяжении удельная работа деформации в основном поглощается образцом за счет образования новых дефектов, но они перемещаются не так активно как для случая с ПС, и поэтому количество выделившейся теплоты в этом случае относительно ниже, чем для ПС. Плотность дефектов после растяжения составляет  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  для обоих видов прокатки.

**Выводы.** Проведение сравнительного анализа диссипации энергии в стали Ст3, полученной стандартной прокаткой и прокаткой со сдвигом, показывает, что общая удельная работа пластической деформации в ходе прокатки со сдвигом выше.

Оценка количества теплоты, выделившейся в процессе растяжения в образцах малоуглеродистой стали, полученных прокаткой со сдвигом и прокаткой по стандартной технологии, показала, что удельная работа пластической деформации в образцах после ПС будет расходоваться в основном на теплоту. Это объясняется тем, что при прокатке со сдвигом часть энергии пластической деформации расходуется на активное перемещение дефектов.

Обнаруженные закономерности изменения энергетических параметров прокатки, температуры металла в калибре, плотности дефектов и удельной работы пластической деформации подтверждают протекание интенсифицированного движения дефектов при прокатке со сдвигом.

## РЕЗЮМЕ

Проведено порівняльний аналіз дисипації енергії при розтягуванні сталі Ст3, отриманої інтенсивною пластичною деформацією шляхом прокатки зі зсувом і стандартної прокатки. Показано, що загальна питома робота пластичної деформації в ході прокатки зі зсувом вище, ніж при стандартній прокатці. Виявлені закономірності зміни енергетичних параметрів прокатки, температури металу в калібрі, питомої роботи пластичної деформації, щільності дефектів підтверджує протікання інтенсифікованого руху дефектів при прокатці зі зсувом.

*Ключові слова:* дисипація енергії, інтенсивна пластична деформація, прокатка зі зсувом, інтенсифікований рух дефектів.

## SUMMARY

The comparative analysis of the energy dissipation in process of steel St3 samples tension, which was produced by intensive plastic deformation (rolling with shift) and standard rolling, was fulfilled. It was shown that general specific work of plastic deformation of samples after rolling with shift higher than after standard rolling. Revealed laws of changes of the energy parameters of rolling, temperature of metal in the rolling grooves, specific work of plastic deformation, density of defects confirm the development of intensified motion of defects during the rolling with shift.

*Keywords:* energy dissipation, intensive plastic deformation, rolling with shift, intensified motion of defects.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пашинская Е.Г. Физико-механические основы измельчения структуры при комбинированной пластической деформации / Е.Г. Пашинская. – Донецк: Вебер, 2009. – 352 с.
2. Интенсифицированное движение дефектов при больших пластических деформациях / Е.Г. Пашинская, Ю.Н. Подрезов, В.В. Столяров и др. // Физика и механика материалов. – 2012. – Т. 15. – С. 26-33.
3. Effect of rolling with shear technology on structure, properties and plasticity of low-carbon steel / E. Pashinska, V. Varyukhin, A. Zavdoveev, V. Stolyarov // Emerging Materials Research. – 2012. – Vol. 1. – P. 121-126.
4. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов: справочник / А.В. Бобылев. – Москва: Металлургия, 1987. – 208 с.
5. Taylor G.I. The latent energy remaining in a metal after cold working / G.I. Taylor, H. Quinney // Proc. Roy. Soc. – 1934. – Vol. CXLIII. – A. – P. 307-326.
6. Pieczyska E.A. Rate of energy storage during consecutive deformation of steel / E.A. Pieczyska, S.P. Gadaj, W.K. Nowacki // Quantitative infrared thermography 5, QIRT'2000, Proceedings of Eurotherm Seminar. – Reims, France, 2000. – No. 64. – P. 260-264.
7. Иванов А.М. Особенности диссипации энергии конструкционных сталей / А.М. Иванов, Е.С. Лукин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 11. – С. 46-49.
8. Oliferuk W. Investigation of metal deformation using thermography / W. Oliferuk // Quantitative infrared thermography 4, QIRT'98, Proceedings of Eurotherm Seminar. – Lodz, Poland, 2000. – No 60. – P. 134-139.
9. Дегтярев М.В. Низкотемпературная рекристаллизация чистого железа, деформированного сдвигом под давлением / М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, Т.И. Чашухина // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97, № 1. – С. 78-88.

*Поступила в редакцию 28.03.2013 г.*

УДК 547.521.68

## АНАЛИЗ ПУТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ НАФТАЛИН–ДИФЕНИЛ

*В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская, О.В. Александрова*  
 Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

В работе методами геометрической термодинамики проведен анализ температурно-концентрационной зависимости энергии Гиббса для сплавов эвтектического типа на примере дифенил – нафталин. Предложены варианты учета изменения концентрации компонентов в жидко-твердой области. Показаны пути изменения  $G_L(T)$ ,  $G_S(T)$ ,  $G_{LS}(T, x)$  при кристаллизации разного типа, обозначены значения  $\Delta G(\Delta T^-)$  при кристаллизации.

*Ключевые слова:* термический анализ, термограммы, система дифенил – нафталин, диаграмма состояния, переохлаждение, равновесная и неравновесная кристаллизация, энергия Гиббса.

**Введение.** Как известно [1–3], движущей силой кристаллизации является разность свободных энергий Гиббса  $\Delta G = G_L - G_S$  между жидкой (L) и твердой (S) фазами, являющимися функцией переохлаждения  $\Delta T^-$ . Анализ температурной зависимости  $G_L(T)$ ,  $G_S(T)$  и  $\Delta G(\Delta T^-)$  в литературе дается, в основном, для однокомпонентных веществ (химических элементов и соединений) [4]. Для такого анализа нами был проведен целый комплекс экспериментальных исследований методами термического анализа (ЦТА, ДТА, СТА, ТГА и др.) процессов кристаллизации химических элементов и соединений, сплавов для установления закономерностей влияния того или иного фактора на фазовый переход [5–7]. Эти закономерности были обобщены [8] и легли в основу термодинамического анализа процессов кристаллизации. В частности, были разработаны новые подходы к анализу термограмм плавкости [9], к расчёта критических размеров зародышей при кристаллизации переохлажденных расплавов [10] и др. Результаты этих исследований послужили основой для объяснения различных видов кристаллизации от квазиравновесной до взрывной и разработки механизмов, а также путей подобных разновидностей для индивидуальных веществ. Вместе с тем отсутствует подобный анализ для сплавов, где наряду с температурной зависимостью необходимо учитывать и концентрационную составляющую. Впервые такое исследование было проведено нами для сплавов непрерывного ряда твердых растворов [11, 12].

В предлагаемой работе проводится анализ энергий Гиббса для системы эвтектического типа на примере, в котором был дан анализ изменения энтропии и энтальпии плавления сплавов в зависимости от концентрации компонентов [11] и указаны пути изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры и концентрации при кристаллизации разного типа [12], бинарной системы дифенил – нафталин.

**Постановка задачи.** В работе [13] методами термического анализа было исследовано влияние перегрева  $\Delta T^+$  ( $\Delta T^+ = T - T_L$ ,  $T > T_L$ ) расплавов на их предкристаллизационные переохлаждения  $\Delta T^-$  ( $\Delta T^- = T_L - T$ ,  $T < T_L$ , где  $T_L$  – температура плавления) в системе дифенил (D) – нафталин (H) следующих составов  $D_{1-x}H_x$ , где  $x=0$  (1 – чистый дифенил); 10 (2); 22 (3); 30 (4); 40 (5); 50 (6); 60 (7); 74 (8); 80 (9); 90 (10); 100 мас. % H (11). Нафталин (брутто-формула по системе Хилла  $C_{10}H_8$ ) – это ароматический углеводород с конденсированными, а дифенил ( $C_{12}H_8$ ) с неконденсированными бензольными ядрами. В кристаллическом состоянии нафталин и дифенил имеют моноклинные решетки класса  $P2_1/a$  с параметрами  $a = 0,823$ ,  $b = 0,60$ ,  $c = 0,867$  нм,  $\beta = 122^\circ 55'$  для нафталина и  $a = 0,812$ ,  $b = 0,564$ ,  $c = 0,947$  нм,  $\beta = 95^\circ 24'$  для дифенила. Диаграмма состояния дифенил – нафталин – это диаграмма состояния эвтектического типа. Ключевыми параметрами данной системы являются температуры плавления: 353 К (H), 343 К (D) и эвтектики 61 вес.% дифенила+39 вес.% нафталина. Были изучены как чистые образцы нафталина, дифенила марки ЧДА, так и их смеси. При этом был выявлен целый ряд закономерностей. Так, для чистых нафталина и дифенила был обнаружен эффект скачкообразного перехода жидкой фазы от квазиравновесной кристаллизации (КРК) с практическим отсутствием переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) после достаточно хорошего переохлаждения в зависимости от предварительного перегрева расплава.

В качестве примеров на рис. 1 и 2 приведены термограммы нагревания и охлаждения нафталина и дифенила, характеризующие переход от неравновесно-взрывной к квазиравновесной кристаллизации в зависимости от величины предварительного перегрева жидкой фазы (цифрами показаны температуры в градусах Кельвина (К)). Видно, что достаточно было охладить расплав ниже некоторой «критической» температуры  $T_k^+$  (или критического перегрева  $\Delta T_k^+$ ), хотя бы на один градус, как сразу при охлаждении менялся характер кристаллизации от НРВК к КРК. Для нафталина при  $\Delta T^+ < 6$  К  $\Delta T^- \approx 0$ , а при  $\Delta T^+ > 6$  К  $\Delta T^- = 11$  К (при  $T_k \approx 360$  К и  $T_L = 353$  К). В тех же условиях эксперимента для дифенила при  $\Delta T_k^+ < 6$  К  $\Delta T^- \approx 0$ , а при  $\Delta T_k^+ > 6$  К  $\Delta T^- = 10$  К (при  $T_k^+ \approx 349$  К и  $T_L = 343$  К). Кроме того, установлено, что как у

нафталина, так и у дифенила после дальнейших перегревов  $T^+ > T_K^+$  и последующем охлаждении средние значения переохлаждений  $\langle \Delta T^- \rangle$  не меняются.

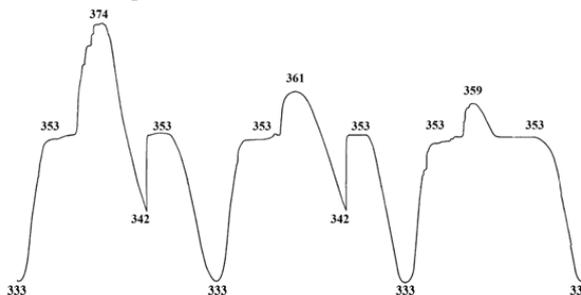


Рис. 1

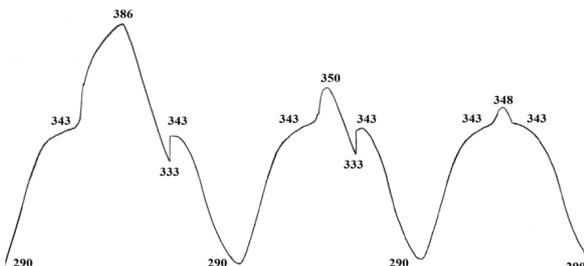


Рис. 2

В отличие от чистых компонентов, для сплавов в системе дифенил – нафталин (за исключением сплава эвтектического состава  $D+60$  вес.%  $H$ ) наблюдалось постепенное увеличение  $\Delta T^-$  в зависимости от  $\Delta T^+$ . Для наглядности на рис. 3 показаны графики зависимости предкристаллизационных переохлаждений  $\Delta T^-$  от перегрева  $\Delta T^+$  расплавов дифенила 1 (●), нафталина 11 (△), доэвтектического сплава 3 (○) ( $D+22$  масс. %  $H$ ) и заэвтектического сплава 8 (✦)  $D+74$  масс. %  $H$ . Вместе с тем, и для сплавов фиксировался соответствующий предельный перегрев  $\Delta T_K^+ \approx 5-6$  К, после которого средние переохлаждения относительно соответствующих температур ликвидуса оставались неизменными независимо от дальнейших перегревов  $\Delta T^+ > \Delta T_K^+$ . Таким образом, все объекты в системе  $D-H$  кристаллизовались либо по механизму КРК, либо по НРВК.

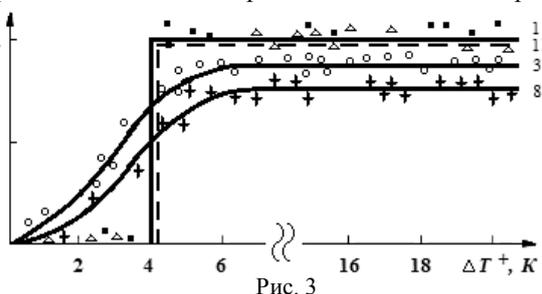


Рис. 3

**Построение решения задачи.** Для отражения перечисленных закономерностей во всей системе  $D-H$  были построены равновесные (рис. 4) и неравновесные (рис. 5) диаграммы состояния. На равновесной диаграмме (рис. 4, слева) показаны критические перегревы (точки  $a_1, a_3, a_5, a_8, a_{11}$ ) для пяти образцов: 1 – для дифенила, 3 – для доэвтектического сплава  $D+22$  вес.%  $H$ , 5 – эвтектического сплава  $D+40$  вес.%  $H$ , 8 – заэвтектического сплава  $D+74$  вес.%  $H$ , 11 – для нафталина. Справа приведены соответствующие кривые охлаждения, отражающие равновесный характер кристаллизации. Для сплавов 3 и 8 по классическим правилам [14, 15] пути кристаллизации пролегают через соответствующие точки  $a_3 \rightarrow b_3 \rightarrow E$  и  $a_8 \rightarrow b_8 \rightarrow E$ .

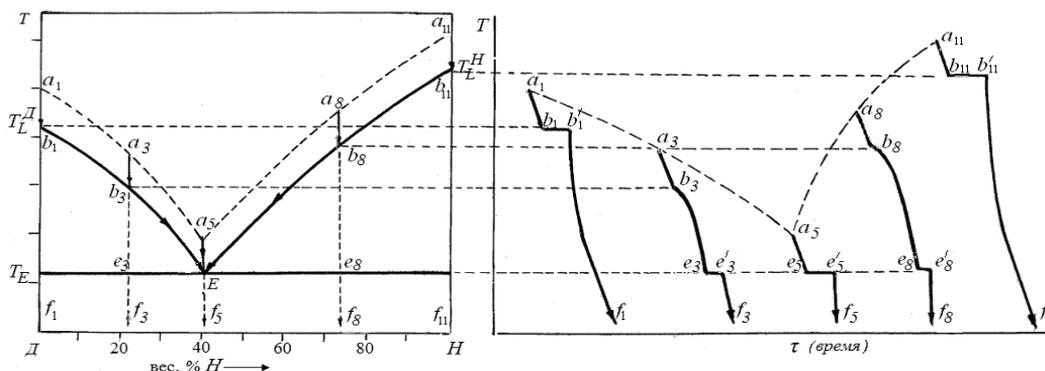


Рис. 4

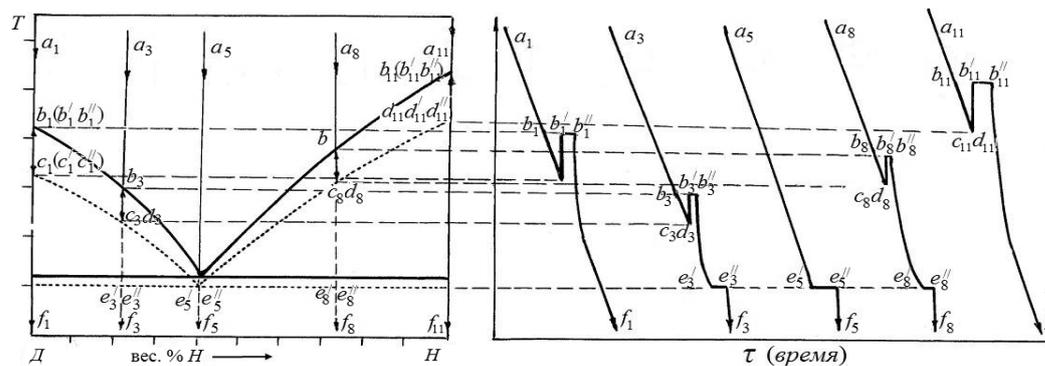


Рис. 5

На рис. 5 наряду с равновесной диаграммой (слева – обведена жирной линией) для сравнения приведена неравновесная диаграмма (обозначена многоточиями), которая несколько сдвинута вниз. Рядом приведены кривые охлаждения тех же пяти образцов в системе  $D - H$ , отражающие неравновесно-взрывной характер кристаллизации из переохлажденного состояния.

**Анализ результатов.** Для интерпретации результатов исследований кристаллизаций типа КРК и НРВК с термодинамических позиций [1, 2, 16] проанализируем схемы изменения энергий Гиббса при охлаждении с учетом кристаллизации и сопоставим их с соответствующими путями кристаллизации по термограммам, показанным на рис. 4 и 5.

Рассмотрим вначале пути изменения энергии Гиббса при кристаллизации для чистых компонентов  $D, H$  и эвтектической смеси  $E$ . Анализ функции  $G = f(T)$  для индивидуального однофазного вещества  $D$  (или  $H$ ) сводится к анализу энергий  $G^D = H^D - S^D T$  или ( $G^H = H^H - S^H T$ ), где  $S^D = \int_0^T C_p^D dT$  или  $S^H = \int_0^T C_p^H dT$  – энтропии компонентов  $D$  и  $H$ ; где  $H^D, H^H, C_p^D, C_p^H$  – энтальпии и теплоемкости этих же компонентов. На рис. 5 показаны подобные зависимости для жидкой  $G_L^D(T), G_L^H(T)$  и для твердой  $G_S^D(T), G_S^H(T)$  фаз для компонентов  $D$  (справа) и  $H$  (слева). В силу того, что полный дифференциал  $dG = -SdT + VdP$  (где  $S$  – энтропия,  $V$  – объем,  $P$  – давление) и  $(\partial G^D / \partial T)_p < 0$  и  $(\partial G^H / \partial T)_p < 0$ , с ростом температуры кривые  $G^D(T)$  и  $G^H(T)$  будут понижаться и будут обращены выпуклостью вверх, т.к.  $(\partial^2 G^D / \partial T^2) < 0$  и  $(\partial^2 G^H / \partial T^2) < 0$ .

В точке  $b_1$  пересекаются кривые  $G_L^D(T)$  и  $G_S^D(T)$ , а в точке  $b_{11}$  – кривые  $G_L^H(T)$  и  $G_S^H(T)$ . Эти точки соответствуют температурам плавления  $T_L^D$  дифенила и  $T_L^H$  нафталина. При этих температурах соблюдается равновесие, т.к.  $G_L^D = G_S^D$  в точке  $b_1$  и  $G_L^H = G_S^H$  в точке  $b_{11}$ . При равновесной кристаллизации с учетом фазового превращения и охлаждения расплава кривая  $G(T)$  проходит через точки  $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow f_1$  для дифенила и через точки  $a_{11} \rightarrow b_{11} \rightarrow f_{11}$  для нафталина, а для эвтектической смеси  $E$  через точки  $a_5 \rightarrow E \rightarrow f_5$ .

Видно, что выше температуры  $T_L^D$  (или  $T_L^H$ ) устойчива жидкая фаза, а ниже этих температур твердая фаза, т.к. в любой точке энергия Гиббса одной из фаз меньше энергии Гиббса другой фазы в этой же точке.

Зависимость  $\Delta G$  от переохлаждения  $\Delta T^-$  при кристаллизации вещества имеет вид:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S T = \Delta H - \Delta H T / T_L = \Delta H \Delta T^- / T_L,$$

где  $\Delta H$  – энтальпия плавления,  $\Delta T^-$  – переохлаждение.

При неравновесной кристаллизации зависимость  $\Delta G = f(\Delta T^-)$  является движущей силой фазового перехода и универсальна для любого превращения относительно соответствующих температур плавления, ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$ . На рис. 6 наглядно видна температурная зависимость энергии Гиббса  $G$  от температуры для жидкой ( $G_L$ ) и твердой ( $G_S$ ) фазы, построенные для чистых дифенила и нафталина и эвтектического сплава  $E$  по диаграмме состояния  $D-H$ . Пути неравновесной кристаллизации для дифенила пролегают через точки  $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow c_1 \rightarrow d_1 \rightarrow f_1$ ; для нафталина через точки  $a_{11} \rightarrow b_{11} \rightarrow c_{11} \rightarrow d_{11} \rightarrow f_{11}$ ; для эвтектического сплава  $E$  через точки  $a_5 \rightarrow E \rightarrow f_5$  (рис. 6).

Такой порядок изменения энергий Гиббса согласуется с ходом изменения соответствующих термограмм охлаждения, показанных на рис. 5 (справа).

При кристаллизации сплавов следует иметь в виду, что состояние системы проходит через три зоны – жидкую, жидко-твердую и твердую. Учитывая отсутствие в литературе надежных данных по зависимости  $G = f(T, x)$  для сплавов, можно лишь провести качественную оценку методами геометрической термодинамики значения  $G_L^{DH}(T), G_S^{DH}(T)$ ,

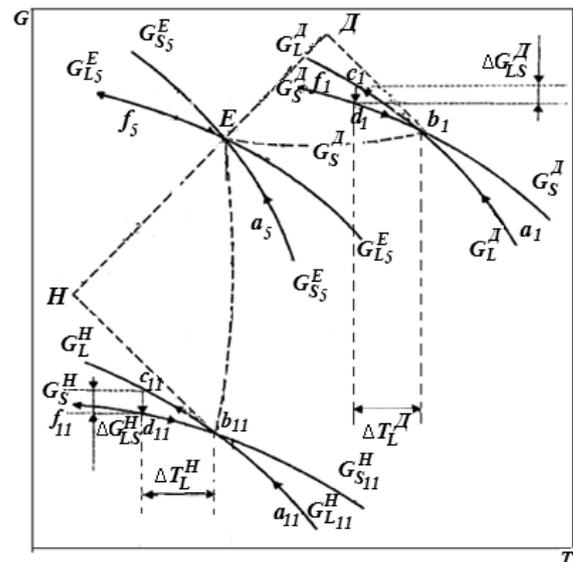


Рис. 6

провести качественную оценку методами геометрической термодинамики значения  $G_L^{DH}(T), G_S^{DH}(T)$ ,



меститься к точке  $e_3$ , а новая кривая  $G_L(T, x)$  при некоторой фиксированной избыточной концентрации  $x$  одного из компонента (в нашем случае нафталином) будет проходить через точки  $a_3b_3e_3f_3$ . Аналогичным образом меняются энергии  $G_{L8}^{DH}(T)$ ,  $G_{S8}^D(T)$ ,  $G_{S8}^H(T)$  и для сплавов 8 в заэвтектической области.

**Выводы.** На основании равновесной и неравновесной диаграмм состояния дифенил-нафталин показаны пути изменения энергии Гиббса для жидкой, жидко-твердой и твердой фаз при охлаждении чистых компонентов и сплавов в этой системе, которые коррелируют с кривыми охлаждения с учетом фазовых превращений. Таким образом, анализ зависимости энергии Гиббса от температуры и концентрации позволяет с термодинамических позиций обосновывать различные виды кристаллизации от равновесных с практическим отсутствием переохлаждений до неравновесных с значительными переохлаждениями, а также указывать на их направления и движущие силы фазовых превращений  $\Delta G_{LS}$ .

## РЕЗЮМЕ

В роботі методами геометричної термодинаміки проведено аналіз температурно-концентраційної залежності енергії Гіббса для сплавів евтектичного типу на прикладі дифеніл - нафталін. Запропоновано варіанти врахування зміни концентрації компонентів у рідко-твердій області. Показані шляхи зміни  $G_L(T)$ ,  $G_S(T)$ ,  $G_{LS}(T, x)$  при кристалізації різного типу, позначені значення  $\Delta G(\Delta T)$  при кристалізації.

*Ключові слова:* термічний аналіз, термограми, система дифеніл – нафталін, діаграма стану, переохолодження, рівноважна і нерівноважна кристалізація, енергія Гіббса.

## SUMMARY

In the methods of geometric thermodynamics analysis of temperature and concentration dependence of the Gibbs energy for eutectic alloys for example diphenyl - naphthalene. Variants of accounting changes in the concentration of components in the liquid-solid region. The ways of changing  $G_L(T)$ ,  $G_S(T)$ ,  $G_{LS}(T, x)$  in the crystallization of different types, stand for the values  $\Delta G(\Delta T)$  during crystallization.

*Keywords:* thermal analysis, termograms, the system diphenyl – naphthalene, condition diagram, overcooling, equilibrium and explosive crystallization, the Gibbs energy.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Flemings M.C. Solidification Processing / M.C. Flemings. – New York: McGraw – Hill Book company, 1974. – 420 p.
2. Chalmers B. Principles of Solidification / B. Chalmers. – New York, London, Sidney: John Wiley Sons. Inc., 1968. – 288 p.
3. Straumal V.B. Grain boundary transition / V.B. Straumal, E.V. Suvorov. – Moscow: Nauka, 2003. – 327 p.
4. Соколовский Е.М. Металлохимия / Е.М. Соколовский, П.С. Гузей. – М.: МГУ, 1986. – 264 с.
5. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
6. Александров В.Д. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Cd-Bi / В.Д. Александров, С.А. Фролова // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2004. – Вип. 1. – С. 324-330.
7. Александров В.Д. Влияние массы металлов на их переохлаждение при кристаллизации / В.Д. Александров, В.А. Постников // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2004. – Вип. 1. – С. 253-257.
8. Аналіз термограм нагріву та охолодження, які характеризують плавлення та кристалізацію речовини, методами чисельного моделювання кристалізації / В.Д. Александров, Н.Н. Городенко, В.В. Дрьомов и др. // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2008. – Вип. 1. – С. 267-274.
9. Термодинамический подход к анализу термограмм плавкости индивидуальных веществ / В.Д. Александров, С.А. Фролова, Н.В. Щebetовская, А.Ю. Соболев // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2008. – Вип. 2, ч.1. – С. 223-230.
10. Новый подход к расчету критических размеров зародышей при кристаллизации переохлажденных расплавов / В.Д. Александров, С.А. Фролова, Н.В. Щebetовская и др. // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2009. – Вип. 2. – С. 210-215.
11. Александров В.Д. Анализ изменения энтропии и энтальпии плавления твердых растворов замещения / В.Д. Александров, С.А. Фролова, В.А. Сорока // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2011. – № 2. – С. 65-70.
12. Александров В.Д. Анализ изменения энергии Гиббса при образовании непрерывного ряда твердых растворов замещения из жидких растворов / В.Д. Александров, С.А. Фролова // Металлы. – 2011. – Вип. 2. – С. 10-14.
13. Александров В.Д. Эндо- и экзотермические эффекты плавления и кристаллизации смесей в системе дифенил-нафталин / В.Д. Александров, Н.В. Щebetовская // Украинский химический журнал. – 2012. – Т. 78, вып. 3. – С. 32-36.
14. Жуховицкий А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
15. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – 528 с.
16. Коттрелл А.Х. Строение металлов и сплавов / А.Х. Коттрелл. – М.: Гос. НТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 288 с.

Поступила в редакцию 03.01.2013 г.

УДК 544.03:543.554

## РАСЧЕТ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ МОНОГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ И ИХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Н.И. Белая, А.В. Белый, Л.М. Пронько, И.В. Мирошниченко

Разработана методика определения констант диссоциации гидроксибензойных кислот и их эфиров в диоксигенированной системе вода-этанол в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) Твин-80 методом потенциометрического титрования с применением модели линейной регрессии. Экстраполяцией полученных величин на чистый водно-этанольный растворитель оценены значения констант диссоциации без добавок ПАВ. Предложенная методика может быть использована для веществ, склонных к окислению кислородом воздуха.

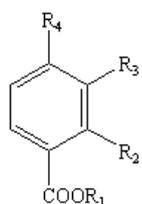
*Ключевые слова:* гидроксибензойные кислоты, константа диссоциации, Твин-80, потенциометрическое титрование.

**Введение.** Величина  $pK_a$  является одной из ключевых характеристик органических кислот в физической и органической химии. Анализ изменения величины константы диссоциации позволяет количественно оценить влияние на состояние химического равновесия двух наиболее важных факторов: структуры вещества и природы реакционной среды. Особую актуальность приобретает задача определения  $pK_a$  биологически активных веществ. В частности, реакционная способность фенольных соединений как антиоксидантов в водных средах во многом определяется кислотностью их молекул и способностью образовывать ионную форму [1 – 3].

Это нашло своё отражение в создании новых методов экспериментального определения констант диссоциации ( $pK_a$ ) фенольных соединений. Основная трудность заключается в низких константах кислотности и склонности фенолов к окислению кислородом воздуха в водных средах [4]. В ряде работ [5, 6] эту проблему решили путем барботирования инертного газа через титруемый раствор при потенциометрическом определении констант ионизации. Однако такой подход применим только к фенолам,  $pK_a$  которых не превышает 7 [7]. Для фенольных соединений с высокими  $pK_a$  основным способом определения является, как правило, расчетный метод [8]. Помимо традиционных методов определения  $pK_a$ , рассматривается также возможность ее расчёта по данным анализа зависимости какого-либо свойства исследуемого объекта от показателя кислотности среды. Однако для практического использования указанных зависимостей необходимо, чтобы выбранное свойство можно было легко и достоверно определить; полученная зависимость исключала другие факторы, влияющие на это свойство; существовала однозначная и, желательна, простая математическая модель, связывающая эту зависимость со значениями  $pK_a$  [9].

Целью данной работы является потенциометрическое определение констант диссоциации моногидроксибензойных кислот и их эфиров в присутствии неионогенного ПАВ – Твин-80 с применением линейного регрессионного анализа.

**Экспериментальная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны природные фенольные соединения группы фенолкарбоновых кислот:



- 1 –  $R_1 = R_3 = R_4 = H$ ,  $R_2 = OH$  – орто-гидроксибензойная кислота;
- 2 –  $R_1 = R_2 = R_4 = H$ ,  $R_3 = OH$  – мета-гидроксибензойная кислота;
- 3 –  $R_1 = R_2 = R_3 = H$ ,  $R_4 = OH$  – пара-гидроксибензойная кислота;
- 4 –  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = R_3 = H$ ,  $R_4 = OH$  – метиловый эфир пара-гидроксибензойной кислоты;
- 5 –  $R_1 = C_2H_5$ ,  $R_2 = R_3 = H$ ,  $R_4 = OH$  – этиловый эфир пара-гидроксибензойной кислоты;

Представленные соединения фирмы «Acros organics» и «Aldrich - Sigma» использовали без предварительной очистки. Выбор водно-этанольной смеси в качестве растворителя основан на способности растворяться в нём как фенольных кислот, так и их эфиров.

Для определения величин  $pK_a$  использовали методику потенциометрического титрования [10] раствора исследуемых веществ с концентрацией от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup> в растворителе вода-этанол (1:1) гидроксидом натрия. Определения проводили при температуре  $293 \pm 2$  К в стеклянной ячейке при постоянном барботировании аргона. Для измерения pH использовали иономер «И-160 МИ» и электрод-

ную систему из рабочего стеклянного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения. Для расчета  $pK_a$  использовали рН при половинной нейтрализации. В средней области титрования слабой кислоты сильным основанием при рН = 4 имеем [11]:

$$pH = pK_a + \lg \frac{C_{осн}}{C_{к-ты} - C_{осн}}, \quad (1)$$

где  $C_{осн}$  – концентрация основания, моль·л<sup>-1</sup>;  $C_{к-ты}$  – концентрация кислоты, моль·л<sup>-1</sup>.

Если  $C_{осн} = C_{к-ты}$ , то уравнение (1) примет вид:

$$pH = pK_a \quad (2)$$

Статистическую обработку экспериментальных данных проводили в системе Statistica Demo 6.0. Для создания отображения и расчета свойств химических соединений использовали программный пакет Marvin 5.9.1, 2012 (разработчик ChemAxon (<http://www.chemaxon.com>)).

**Анализ результатов эксперимента.** Используя стандартный метод потенциометрического титрования растворов гидроксibenзойных кислот и их эфиров в смеси вода-эталон (1:1) гидроксидом натрия, были получены интегральные и дифференциальные кривые (рис. 1), по которым удалось определить только  $pK_{a(I)}$  по I ступени, соответствующей диссоциации карбоксильной группы (реакция 3).

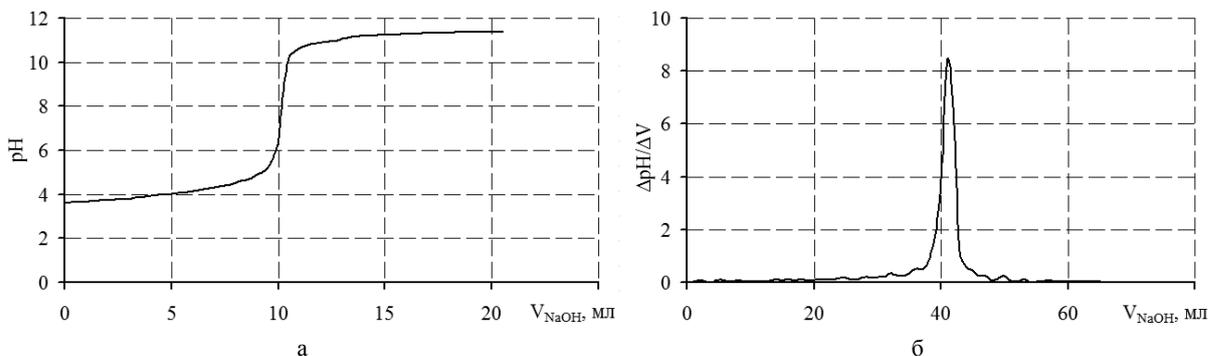
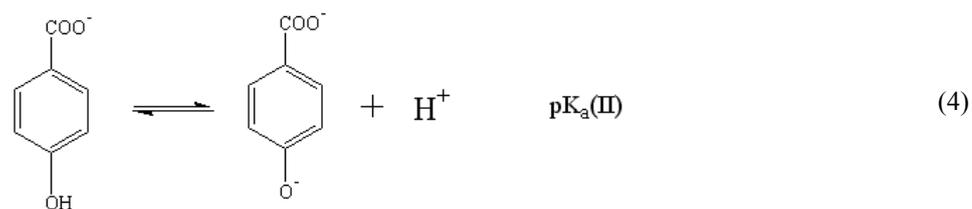
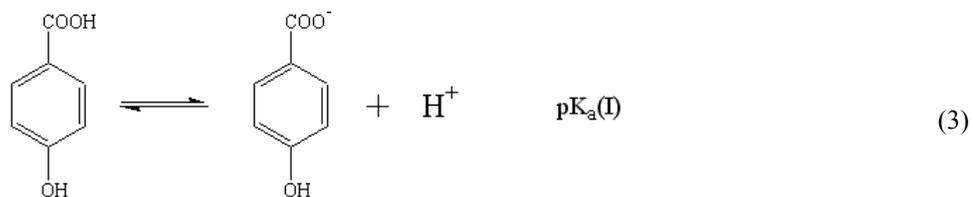


Рис. 1. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривая потенциометрического титрования водно-этанольного (1:1) раствора п-гидроксibenзойной кислоты ( $C=2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>) гидроксидом натрия ( $C = 2.8 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) при  $T = 293 \pm 2$  К.

Скачка рН, характерного для диссоциации слабой фенольной группы (реакция 4) на кривой титрования не наблюдалось, что может быть связано как с незначительной степенью диссоциации ОН группы, так и с окислением аналитов в щелочной среде. Для устранения таких нежелательных эффектов применяли модифицированную методику потенциометрического титрования для определения  $pK_{a(II)}$  диссоциации оксibenзойных кислот [10]. Для этого растворы титранта и титруемого вещества деоксигенировали путем барботирования аргона до проведения эксперимента и непосредственно во время титрования. Такой прием позволяет удалить растворенный кислород воздуха из системы и предотвратить окисление фенольных соединений в водно-этанольной смеси. Однако одной процедуры удаления кислорода при потенциометрическом титровании недостаточно для определения  $pK_a$  фенольных соединений с очень

низкими кислотными свойствами. Поэтому, для смещения кислотно-основного равновесия исследуемого вещества в водной среде, к образцу добавляли неионогенный ПАВ Твин-80, интервал рабочих концентраций которого превышал критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) ( $1.4 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>) [12] и варьировался в пределах от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $8 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>.

Полученные результаты (рис. 2, а) показали, что потенциометрические кривые приобретают вид характерный для титрования двухосновных кислот. В начале в области низких pH наблюдается небольшой скачок относящийся к сильной карбоксигруппе, а затем более высокий переход, характерный для диссоциации слабой фенольной ОН-группы (рис. 2, б).

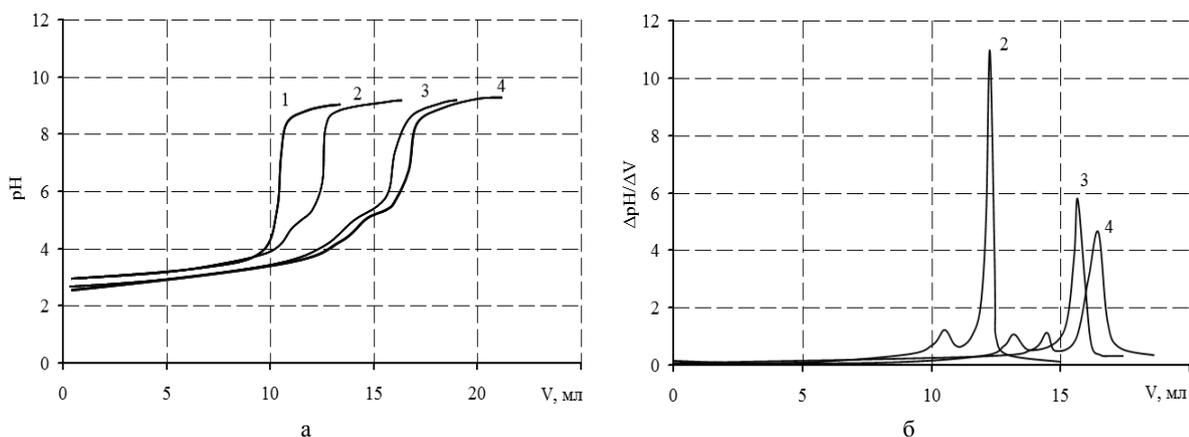


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые потенциометрического титрования деоксигенированного водно-этанольного(1:1) раствора п-гидроксibenзойной кислоты ( $C = 2 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>) гидроксидом натрия ( $C = 2.8 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) при непрерывном барботировании аргона через систему с добавкой Твин-80 при концентрации (моль·л<sup>-1</sup>): 1-0; 2- $4.85 \cdot 10^{-3}$ ; 3- $6.47 \cdot 10^{-3}$ ; 4- $8.09 \cdot 10^{-3}$ .

Анализ полученных данных показал сложный характер влияния Твин-80 на результаты потенциометрического титрования. Было установлено, что введение Твин-80 в раствор при концентрации до ККМ ( $1.4 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>) не оказывает влияния на процесс титрования. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе титруемого вещества наблюдается значительное смещение кривой титрования в область более низких значений pH. Причем с ростом концентрации Твин-80 не только происходит смещение точки эквивалентности, но и соответственно изменяется  $pK_a$  вещества в сторону меньших значений. Рост величины  $K_a$ , по-видимому, связан с усилением степени диссоциации вещества за счет его концентрации на поверхности мицелл и образования водородных связей между О-Н группой фенольного соединения и полиоксиэтиленовой цепочкой мицеллы неионогенного ПАВ [13].

Для определения константы ионизации исследуемых веществ (без добавок ПАВ) строили зависимость экспериментальных значений  $K_{a(эксп.)}$  оксibenзойных кислот и их эфиров от концентрации Твин-80 (рис. 3).

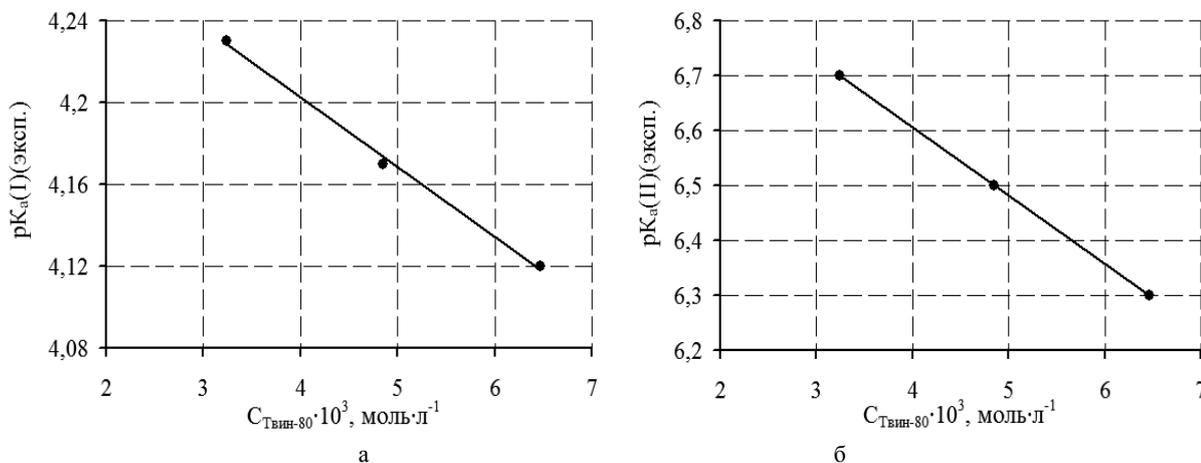


Рис. 3. Однофакторная линейная регрессионная зависимость  $pK_{a(эксп.)}$  п-гидроксibenзойной кислоты от концентрации Твин-80 по первой (а) и второй (б) ступени диссоциации

Затем проводили линейный регрессионный анализа полученной зависимости и по величине свободного параметра регрессии определяли значение  $pK_a$  вещества в водно-этанольной (1:1) смеси:

$$pK_a = b_0 - b_1 C_{Tвин-80}, \quad (5)$$

где  $b_0$  – свободный параметр регрессии;  $b_1$  – угловой параметр регрессии.

В качестве характеристик адекватности полученных линейных регрессионных моделей были использованы коэффициент корреляции ( $r$ ) и детерминации ( $r^2$ ). Рассчитанные значения  $pK_a$  по II ступени диссоциации гидроксibenзойных кислот и их эфиров (табл. 1) можно расположить в следующий ряд по убыванию: о-гидроксibenзойная кислота > м-гидроксibenзойная кислота > п-гидроксibenзойная кислота > этиловый эфир п-гидроксibenзойной кислоты > метиловый эфир п-гидроксibenзойной кислоты.

Таблица 1  
Величины  $pK_a$  гидроксibenзойных кислот и их производных, полученные разными методами

Номер соединения	$pK_a$ (эксп.)	$pK_a$ (расч. в Marvin)	$pK_a$ (литер.)
1	$3,10 \pm 0,09$	2,79 (I)	2,996 (I)
	$8,21 \pm 0,18$	13,23 (II)	–
2	$4,12 \pm 0,12$	3,84 (I)	4,082 (I)
	$7,19 \pm 0,18$	9,55 (II)	–
3	$4,34 \pm 0,12$	4,38 (I)	4,53 (I)
	$7,10 \pm 0,18$	9,67 (II)	–
4	$6,81 \pm 0,18$	8,50 (II)	8,32
5	$6,90 \pm 0,18$	8,50 (II)	–

Обращает на себя внимание тот факт, что  $pK_{a(I)}$ , полученные по I ступени диссоциации, близки к таковым справочным величинам [14] и значениям, рассчитанным в программе Marvin методом QSPR (табл. 1). В то время как константы диссоциации по II ступени, соответствующей фенольной группе, имеют хорошую корреляцию (рис. 4), но значительно отличаются по величине (табл. 1). Это можно объяснить тем, что карбоксигруппы не чувствительны к реакции окисления кислородом воздуха, между тем как фенольные OH-группы весьма подвержены такого рода процессам в щелочных средах [4]. Такое отличие свидетельствует в пользу возможности применения предложенной потенциометрической методики в комбинации с линейным регрессионным анализом для определения  $pK_a$  фенольных кислот, склонных к окислению кислородом воздуха.

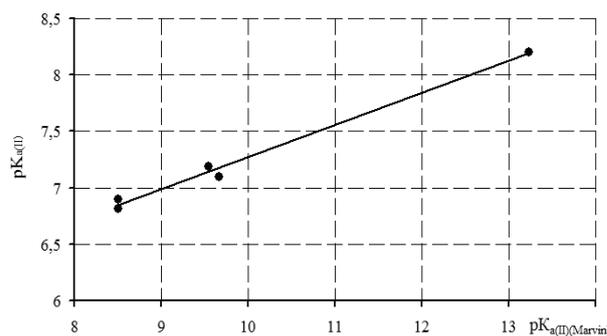


Рис. 4. Корреляционная зависимость  $pK_{a(II)}$  определенными экспериментально и рассчитанными в программе Marvin

**Выводы.** Разработана методика определения констант диссоциации гидроксibenзойных кислот и их эфиров в деоксигенированной системе вода-этанол (1:1) в присутствии Твин-80 методом потенциометрического титрования с применением модели линейной регрессии.

Значение  $pK_a$  фенольных кислот можно рассчитывать как величину свободного параметра линейной регрессионной зависимости  $pK_{a(эфф.)}$  от концентрации Твин-80 ( $C_{Tвин-80}$ ).

Наблюдается высокая корреляционная зависимость между определенными величинами  $pK_a$  исследуемых веществ и аналогичными значениями, рассчитанными методом QSPR в программном пакете Marvin 5.7.

Предложенный потенциометрический метод дает возможность определять  $pK_{(II)}$  гидроксibenзойных кислот, склонных к окислению кислородом воздуха

## РЕЗЮМЕ

Розроблено методику визначення констант дисоціації гідроксibenзойних кислот та їх естерів у деоксигенованій системі вода-етанол у присутності поверхнево-активної речовини (ПАР) Твін-80 методом потенціометричного титрування із застосуванням моделі лінійної регресії. Екстраполяцією отриманих величин на чистий водно-етанольний розчинник оцінені значення констант дисоціації без добавок ПАР. Запропонована методика може бути використана для речовин, схильних до окислення киснем повітря.

*Ключові слова:* гідроксibenзойні кислоти, константа дисоціації, Твін-80, потенціометричне титрування.

## SUMMARY

The technique of determining the dissociation constants of hydroxybenzoic acids and their esters in the deoxygenated water-ethanol system at the presence of surfactant substance Twin-80 by potentiometric titration using a linear regression model was worked out. Dissociation constants without surfactant additives were estimated by extrapolation of obtained values on pure water-ethanol solvent. The proposed technique can be used for substances susceptible to oxidation by atmospheric oxygen.

*Keywords:* hydroxybenzoic acids, dissociation constant, Twin-80, potentiometric titration.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Solvent and pH Effects on the Antioxidant Activity of Caffeic and Other Phenolic Acids / R. Amorati, G.F. Pedulli, L. Cabrini et al. // *J. Agric. Food Chem.* – 2006. – Vol. 54, No 8. – P. 2932-2937.
2. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical / D. Villaño, M.S. Fernández-Pachón, M.L. Moyá et al. // *Talanta* – 2007. – Vol. 71, No 1. – P. 230-235.
3. Approach to develop a standardized TLC-DPPH test for assessing free radical scavenging properties of selected phenolic compounds / L. Cies'la, J. Kryszewski, A. Stochmal et al. // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.* – 2012. – Vol. 70 – P. 126-135.
4. Окисление фенольных антиоксидантов кислородом в водных средах / А.Н. Шендрик, Л.В. Каниболоцкая, И.Д. Одарюк и др. // *Украинский химический журнал.* – 2009. – Т. 75, № 12. – С. 91-97.
5. Шорина Н.В. Протолитические свойства фенолов гваяцильного ряда в системе вода-ацетон / Н.В. Шорина, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын // *Журнал прикладной химии.* – 2005. – Т. 78, вып. 1. – С. 127-131.
6. Боголицын К.Г. Кислотно-основные свойства родственных лигнину фенолов в системе вода-апротонный растворитель / К.Г. Боголицын, Н.С. Горбова, Д.С. Косяков // *Журнал физической химии.* – 2003. – Т. 77, № 4. – С. 667-671.
7. Зенкевич И.Г. Определение констант диссоциации соединений, окисляющихся кислородом воздуха в водных растворах (на примере кверцетина) / И.Г. Зенкевич, С.В. Гущина // *Журнал аналитической химии.* – 2010. – Т. 65, вып. 4. – С. 382-387.
8. Kunal. R. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant ( $pK_a$ ) of phenols in different solvents / R. Kunal, P. Paul // *Journal of Physical Organic Chemistry.* – 2009. – No 22. – P. 186-196.
9. Мчедлов-Петросян Н. О. Современные методы экспериментального определения констант диссоциации органических кислот в растворе / Н. О. Мчедлов-Петросян // *Журнал общей химии.* – 2009. – Т. 79, вып. 9. – С. 1505-1531.
10. Методика визначення констант дисоціації флавоноїдів / Н.І Біла, О.В. Білий, Л.М. Пронько, О.А. Попов // *Вісн. Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки.* – 2012. – Вип.2. – С. 110-114.
11. Курс физической химии / Под ред. Я.И.Герасимова. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 352 с.
12. Логинова Л.П. Контроль содержания п-гидроксibenзойной кислоты и парабенов в косметических средствах методом мицелярной тонкослойной хроматографии / Л.П. Логинова // *Химии.* – 2006. – Т. 731, Вып. 14. – С. 127-134.
13. Кулинченко С.А. Лтофильные свойства фенол-индуцированных мицеллярных фаз неионного ПАВ ОП-10 / С.А. Кулинченко, В.А. Дорошук, О.И. Федорчук // *Украинский химический журнал.* – 2008. – Т. 74, № 2. – С. 111-116.
14. Dean J. A Lange's handbook of chemistry. – New York: McGRRAW-HILL, 1999. – 1291 p.

*Поступила в редакцию 17.04.2013 г.*

УДК 544.431.7:547-304.6

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНГИБИТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ***В.В. Виноградов, А.Н. Николаевский, А.И. Хижан\***\*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк*

Определены кинетические параметры антирадикальной активности производных пиридилгидразонов ароматических альдегидов при инициированном окислении этилбензола. Изучены закономерности ингибирующего действия ингибиторов в гетерогенных системах: при инициированном окислении эмульсии этилбензола, а также дисперсии фосфотидилхолина как водно-липидной модели.

*Ключевые слова:* пиридилгидразон, антиоксидант, стехиометрический коэффициент ингибирования, период индукции, окисление в эмульсии.

**Введение.** Проблема защиты органических веществ, материалов на их основе и клеток живых организмов от воздействия токсических форм кислорода и продуктов его не полного восстановления, является актуальной и требует использования ингибиторов окисления. Несмотря на многочисленные исследования в данной области, сейчас нет уверенности в том, что современная наука достигла полной ясности в понимании этой сложной проблемы. Однако основные принципы работы ингибиторов окисления известны и все чаще применяются на практике [1]. Наличие в системе двух несмешивающихся фаз – водной и липидной – определило принципиальное разделение ингибиторов окисления на водо- и липорастворимые. Возможность одновременного присутствия в каждой из фаз нескольких типов радикалов, различающихся по активности, предусматривает наличие группы ингибиторов, обеспечивающих эффективное связывание любого из появляющихся радикалов в любой из имеющихся фаз [2]. Задача создания полифункциональных ингибиторов окисления, способных выполнять свою функцию по дезактивации свободных радикалов (перекисных, алкоксильных и алкильных) и гидроперекисей как в водной так и в органических средах является актуальной. Производные гидразонов помимо ингибирующей активности, обладают противотуберкулезной активностью [3].

Ранее [4], было установлено, что производные пиридилгидразонов ароматических альдегидов ингибируют жидкофазное окисление этилбензола (ЭТБ). Имея в составе молекул несколько различных по строению реакционных групп (аминогруппа и фенольный гидроксил), делает данный класс ингибиторов окисления более перспективным по эффективности и дает возможность использовать их в различных системах. Введение дополнительных реакционных центров (электроно-донорных групп) в молекулы пиридилгидразонов, может привести к созданию новых полифункциональных ингибиторов жидкофазного гомо- и гетерогенного окисления.

Цель данной работы – исследование ингибирующей активности пиридилгидразонов ароматических альдегидов при окислении гомогенных гомофазных и гетерогенных гомофазных систем.

**Объекты и методы исследования.** Исследуемые пиридилгидразоны [InH] синтезированы в отделе химии биологическиактивных соединений Института физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины. Для синтеза пиридилгидразонов используется много методов, базирующихся в основном на реакции конденсации пиридилгидразинов с карбонильными соединениями. Различные альдегиды и кетоны по-разному реагируют с гидразинами. Отличия в основном касаются использования растворителей, катализаторов, температурных условий, продолжительности реакции. Пиридилгидразоны и многие ацилгидразоны получают уже при непосредственном смешении растворов реагентов. Нами были выбраны условия, предложенные в работе [5], где реакция проходит в спиртовом растворе в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты. К раствору 0,02 моль 3-метокси-4,5-диоксibenзальдегида в этиловом спирте приливали 0,02 моль свежеперегнанного пиридилгидразина и добавляли несколько капель уксусной кислоты. Колбу снабжали обратным холодильником и помещали на водяную баню. Через несколько минут выпадает осадок желтого цвета, который перекристаллизовывали из водного этанола. Выход продукта составляет 75%. Индивидуальность и степень чистоты фенилгидразона бензальдегида устанавливали методом ПМР – спектроскопией, а также с помощью тонкослойной хроматографии. Все остальные соединения синтезированы по аналогичной методике.

ЭТБ очищали по стандартной методике [6] с использованием серной кислоты. АИБН подвергали многократной перекристаллизации из бензола, этанола и сушили в вакууме при 298К. Степень чистоты контролировали кинетическим методом по сохранению постоянной скорости окисления при повторных перекристаллизациях.

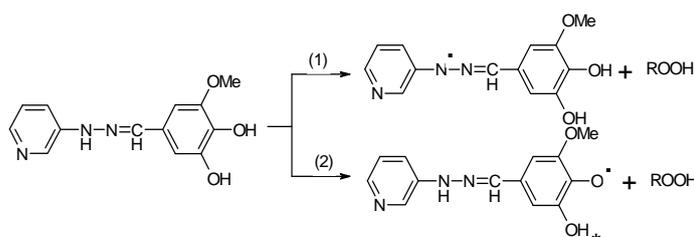
Реакционная способность пиридилгидразонов в отношении пероксильных радикалов этилбензола (ЭТБ) изучалась в процессе инициированного окисления углеводорода [RH] (333К). Скорость инициирования ( $W_i$ ) варьировали в интервале  $(2 - 7) \cdot 10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Для изучения кинетики взаимодействия гидразонов с  $RO_2^{\bullet}$  применялся хемилюминесцентный метод, с использованием хемилюминесцентной (ХЛ) установки с фотоэлектронным множителем ФЭУ-38, в присутствии активатора свечения – 9,10-дибромантрацена. Количественно антирадикальную активность (АРА) InH в реакции с пероксирадикалами  $RO_2^{\bullet}$  окисляющегося ЭТБ характеризовали константой скорости ( $k_7$ ) и стехиометрическим коэффициентом ингибирования ( $f$  – число цепей, обрывающихся на одной молекуле ингибитора).

Исследование АОА активности производных пиридилгидразонов в условиях автоокисления ЭТБ проводили в стеклянном реакторе барботажного типа с продувкой воздуха при 393 К. В качестве параметра АОА использовали отношение периода индукции ( $\tau$ ) накопления пероксидов в присутствии добавок антиоксидантов и в их отсутствии ( $\tau_0$ ).

В качестве модельных систем использовали также стабилизированные додецилсульфатом натрия (ДСНа) эмульсии прямого типа типа ЭТБ:вода (1:3) и фосфотидилхолина (ФХ) в воде. Используемый ФХ – представляет собой фармацевтический препарат “Лецитин” (“Фарметикс” Канада), полученный экстракцией из сои. Дисперсию готовили ультразвуковым методом. Окисление эмульсий проводили в стеклянном реакторе барботажного типа с продувкой воздуха, по ходу процесса следили за кинетикой накопления гидропероксидов йодометрическим методом.

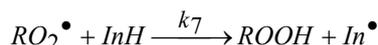
**Результаты и обсуждение.** В данной работе исследованы синтезированные пиридилгидразоны: 2-пиридилгидразон-3-метокси-4,5-диоксибензальдегида, 3-пиридилгидразон-3-метокси-4,5-диоксибензальдегида и 3-пиридилгидразон-8-окси-2-хинолина эффективность которых сравнивалась с действием антиоксиданта 3,5-дитрет-бутил-4-метилфенола (ионола).

Исследуемые пиридилгидразоны имеют несколько вероятных реакционных центров – это NH группа гидразонового фрагмента (1) и OH группы альдегидной части молекулы (2), которые по-видимому способны вступать во взаимодействие с  $RO_2^{\bullet}$  радикалами RH по схеме, при этом образуется гидразонильный радикал и гидропероксид:



\*ОН – вероятный реакционный центр.

Экспериментально установлено, что введение в инициированное АИБН ( $[АИБН] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) окисление ЭТБ исследуемых ингибиторов снижает интенсивность хемилюминесцентного свечения (I), что свидетельствует о их взаимодействии с  $RO_2^{\bullet}$  радикалами RH по реакции:



Хемилюминесцентные кинетические кривые ингибирования окисления RH для соединения 1 представленного на рис. 1 (табл.1) имеют S-образный характер и по мере расходования антиоксиданта не происходит восстановления прежнего уровня хемилюминесценции. Аналогичный характер проявляет и соединение 2 (табл. 1).

Такой характер кривых указывает на радикальный механизм ингибированного окисления RH, и на то что продукты реакции взаимодействия ингибитора с  $RO_2^{\bullet}$  радикалами могут в дальнейшем тормозить процесс окисления (7). Обращает на себя внимание тот факт, что с ростом концентрации введенного ингибитора кривая 2 (рис. 1) проявляется, по-видимому, тормозящее действие продуктов его превращения, что заключается в изменении характера хемилюминесцентной кривой во время выхода из периода индукции и после выхода из которого, кривые хемилюминесценции не выходят на уровень  $I/I_0=1$ . Для соединения 3 (табл. 1) периода индукции на хемилюминесцентных кривых не наблюдается, при его введении в систему практически мгновенно восстанавливается прежний уровень хемилюминесценции, что не позволило определить его стехиометрический коэффициент ингибирования.

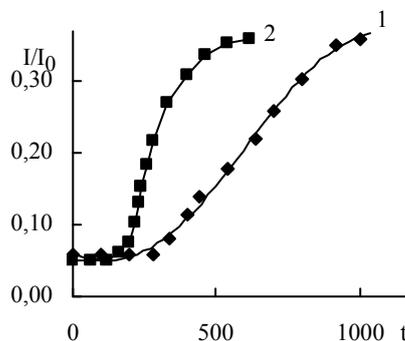
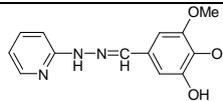
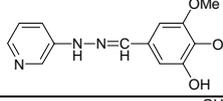
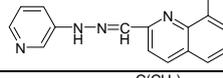
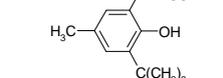


Рис. 1. Кинетические кривые изменения относительной интенсивности ХЛ при инициированном АИБН окислении ЭТБ в присутствии ингибитора № 1: а) 1 –  $5 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>; 2 –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>; T = 343 К

Таблица 1

Антирадикальная ( $k_7$ ;  $f$ ) и антиоксидантная ( $\tau$ ) активности пиридилгидразонов

№	Формула	ЭТБ		$\tau$ , час	$D_{N-H}$ , кДж/моль	$D_{O-H}$ , кДж/моль	
		$f$	$K_7$ , л/(моль с)			-4-OH	-5-OH
1		2,2	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$	26,1	257,51	299,82	260,86
2		4,4	$(2,78 \pm 0,1) \cdot 10^4$	23,0	255,26	298,46	322,17
3		–	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^4$	17	245,43	292,03	
4		2	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^4$	70	–	294,8	

Константы скорости взаимодействия пиридилгидразонов с пероксирадикалами ЭТБ рассчитаны по концентрационным зависимостям  $I_0/I$  с использованием уравнения [7]:

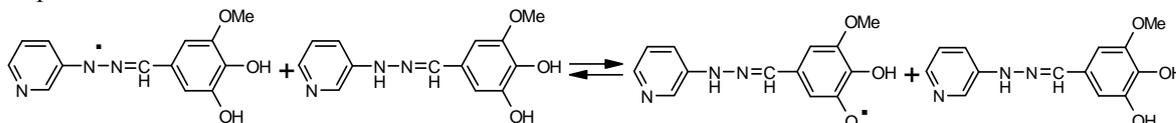
$$\sqrt{I_0/I} = 1 + 1,1 \times k_7 / \sqrt{k_6 \cdot W} \times [InH]$$

Стехиометрический коэффициент ингибирования определяли по формуле:

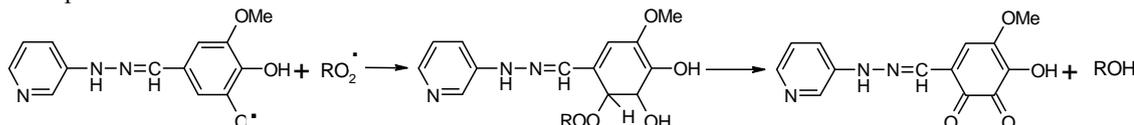
$$f = \tau W_i / [InH]$$

где  $\tau$  – период индукции окисления из ХЛ кривых (рис 1а),  $W_i$  – скорость иницирования процесса. Рассчитанные кинетические и термодинамические величины представлены в табл. 1.

Из таблицы следует, что исследуемые ингибиторы взаимодействуют с  $RO_2^{\cdot}$  радикалами практически с одинаковой скоростью, что и ионол, на что указывают полученные величины констант скоростей  $k_7$ , но при этом их стехиометрические коэффициенты ингибирования существенно выше, что может свидетельствовать о многократном обрыве цепей окисления на молекулах ингибиторов. Сравнивая полученные результаты с исследованными ранее пиридилгидразонами-3,5-диметил-4-гидроксibenзальдегида, можно отметить, что их значения констант скоростей  $k_7$  на порядок больше чем у исследованных выше ингибиторов, но значения стехиометрических коэффициентов ингибирования значительно ниже ( $f=1,6$ ). Характер изменения стехиометрического коэффициента ингибирования зависит от механизма обрыва цепей на антиоксиданте [8]. Так соединение 2 (табл. 1) имеет наибольшее значение стехиометрического коэффициента ингибирования  $f=4,4$ . Такое высокое значение  $f$  вероятно можно объяснить восстановлением реакционного центра молекулы ингибитора в результате межмолекулярного взаимодействия гидразонильного радикала образовавшегося в процессе ингибированного окисления ЭТБ с OH-группой ингибитора по схеме:



образовавшиеся в результате обменной реакции феноксильные радикалы вероятно вступают во взаимодействие с  $RO_2^{\cdot}$  радикалами RH. Продукты этой реакции не изучены, предполагается, что происходит присоединение  $RO_2^{\cdot}$  к бензольному кольцу в о- и п- положении к OH- группе с последующим образованием спирта и хинона:



При переходе к не иницированному цепному вырожденно-разветвленному процессу, протекающему при высокотемпературном окислении этилбензола [9, 10] эффективность исследуемых ингибиторов по сравнению с ионолом снижается, что можно видеть по снижению значений периодов индукции кинетических кривых на рис. 2.

Это по видимому связано с влиянием реакций непродуктивного расходования антиоксидантов с молекулярными окислителями такими как кислород и гидропероксиды приводящих к их расходованию.

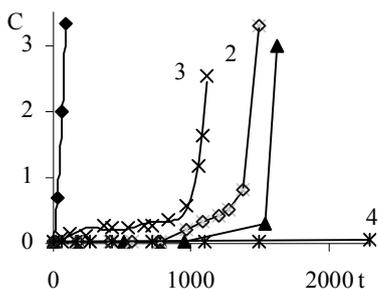


Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидропероксида при окислении этилбензола в присутствии [InH]  $5 \cdot 10^{-4}$ , моль  $\cdot$  л $^{-1}$  и без (0): №1 (1); №2 (2); №3 (3); №4 (4). T = 393K, t – мин

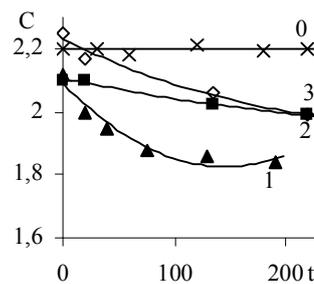


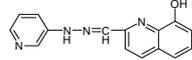
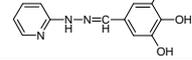
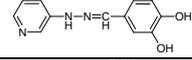
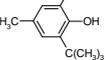
Рис. 3. Взаимодействие пиридилгидразонов с ГПК в хлорбензоле: [InH] =  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л, без (0): №1 (1), №2 (2) №3 (3). T=393 K, t – мин

Для выяснения вклада гидропероксидов на процесс ингибирования автоокисления, было проведено исследование взаимодействия пиридилгидразонов с гидропероксидом кумила (ГПК) в хлорбензоле при 393 K, в реакторе барботажного типа. Из рис. 3 видно, что наибольшей активностью в реакции с ГПК обладает соединение 1, что и обуславливает его меньшую эффективность в условиях автоокисления ЭТБ. Соединения 2 и 3 менее активны в реакции с ГПК, вероятно в следствие протекания обменной реакции между гидразонильным радикалом и ОН-группой ингибитора, в результате которой происходит замена гидразонильных радикалов на малоактивные феноксильные.

Для изучения механизма действия данных ингибиторов в гетерогенных системах, близких к физиологическим было проведено исследование реакции взаимодействия InH с HO $\cdot$  радикалами ХЛ методом в водном растворе в присутствии перекиси водорода, ионов Fe $^{2+}$  и люминола. Активность АО характеризовали величиной IC $_{50}$  – концентрация АО при которой интенсивность свечения (I $_0$ ) снижается на 50%. Так из табл. 2 видно, что соединение 2 проявляет наибольшую активность по отношению к HO $\cdot$  радикалам.

Таблица 2

Ингибирующая активность пиридилгидразонов

№	Формула	$\tau/\tau_0$		IC $_{50}$ моль/л	logP
		ЭТБ:вода	ФХ:вода		
1		1,9	5,75	$1,8 \cdot 10^{-5}$	2,6
2		1,4	5,16	$3,5 \cdot 10^{-6}$	1,6
3		1,8	4,2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	2,0
4		4,86	3,21	$3,5 \cdot 10^{-5}$	5,3

Так же было проведено исследование АОА производных пиридилгидразонов в стабилизированной ДСNa ([ДСNa] = 0,5 моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) модельной эмульсии ЭТБ:вода с соотношением фаз 1:3, окисление которой инициировали АИБН ([АИБН] =  $1 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) при температуре 343 K. Кинетические кривые окисления эмульсии ЭТБ в присутствии АО (1 – 4) представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что характер кинетических кривых указывает на то, что исследуемые соединения проявляют меньшую АОА нежели соединение 4 (ионол). Это может быть связано с распределением ингибиторов между фазами водно-органической системы, которое зависит от липофильности АО. Дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой капли ЭТБ. Молекулы поверхностно-активных веществ адсорбируются на межфазной поверхности и при концентрации выше ККМ образуют мицеллы. Окисление ЭТБ в присутствии АИБН протекает внутри капель, в мицеллах и межфазной поверхности в зависимости от локализации реагентов следовательно этот процесс является гетерогенным [11]. С помощью программного обеспечения ASD Labs были рассчитаны коэффициенты липофильности соединений (log P), которые представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что при наличии гидрофильных заместителей в молекулах пиридилгидразонов наблюдается снижение значений log P и периодов индукции ( $\tau/\tau_0$ ).

Увеличение липофильности АО способствует их ориентации в водную фазу, следовательно уменьшается содержание АО в фазе ЭТБ и как результат снижается эффективность. В случае ингибирования окисления дисперсии ФХ (2мас. %) при t = 333K стабилизированной ДДС ([ДДС]=2 мас. %) и иницииро-

ванной АИБН ( $[АИБН]=1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) пиридилгидразоны проявляют практически вдвое большую АОА чем ионол (рис. 5, табл. 2).

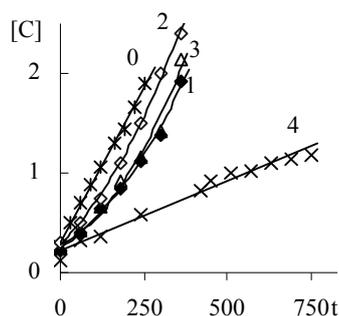


Рис. 4. Кинетические кривые накопления гидропероксидов при инициированном окислении эмульсии ЭТБ:Н<sub>2</sub>О; в присутствии ингибиторов  $[InH]=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л и без (0): №1 (1), №2 (2), №3 (3), №4 (4); t – мин. Номера соединений соответствуют табл. 2

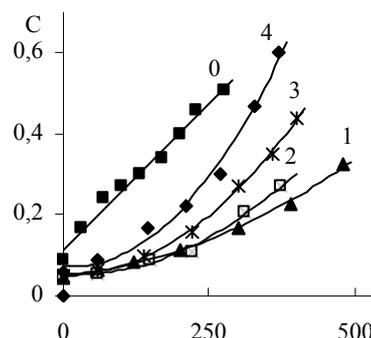


Рис. 5. Кинетические кривые накопления перекисных соединений при инициированном окислении водной дисперсии ФХ:  $[InH]=5 \cdot 10^{-4}$  моль/л; в присутствии АО и без (0): №1 (1), №2 (2), №3 (3), №4 (4). t-мин. Номера соединений соответствуют табл. 2

Система ФХ : Н<sub>2</sub>О представляет собой бислойную липосомную дисперсию, в которой вклад процессов протекающих в приповерхностных слоях значительно выше чем в эмульсии ЭТБ. Что проявляется в обратной зависимости АОА от коэффициентов липофильности АО.

**Выводы.** Исследованные соединения проявляют выраженное ингибирующее действие при окислении ЭТБ; реакционными центрами, по которым идет обрыв цепей окисления, являются NH- и OH- группы; вклад NH- и OH- групп в суммарное ингибирующее действие различен в зависимости от положения этих групп в молекуле. По ингибирующей активности пиридилгидразоны оксизамещенных бензальдегидов превосходят широко распространенный в промышленности ингибитор окисления – ионол.

#### РЕЗЮМЕ

Визначені кінетичні параметри антирадикальної активності похідних піридилгідразонів ароматичних альдегідів при ініційованому окисненні етилбензолу. Вивчені закономірності інгібуючої дії інгібіторів в гетерогенних системах: при ініційованому окисненні емульсії етилбензолу, а також дисперсії фосфатидилхоліну як водно-ліпідної моделі.

*Ключові слова:* піридилгідразон, антиоксидант, стехіометричний коефіцієнт інгібування, період індукції, окислення в емульсії.

#### SUMMARY

The kinetic parameters of anti-radical activity of piridilhidrazones aromatic aldehydes in initiated oxidation of ethylbenzene have been investigated. Particularities of inhibiting effect of antioxidants in heterogeneous systems: in initiated oxidation of ethylbenzene emulsion and dispersion of phosphatidylcholine as a water-lipid model are detected.

*Keywords:* piridilgidrazon, the stoichiometric ratio of inhibition, the induction period, the oxidation of the emulsion.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Эммануэль Н.М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе / Н.М. Эммануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус – М.: Наука, 1965. – 116 с
2. Эммануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Г.Е. Заиков, З.К. Майзус – М.: Наука, 1973. – 279 с.
3. Шмелев Н. А. Проблемы туберкулеза / Н.А. Шмелев // Хим.-фарм. ж. – 1965. – Т. 18, № 5. – С. 54-59.
4. Антиоксидантная активность гидразонов с фрагментами экранированного фенола / А.Н. Николаевский, О.П. Книга, Е.И. Хижан и др. // Журн. физ. хим. – 2012. – Т. 86, № 12. – С. 1953-1957.
5. Китаев Ю.П. Гидразоны / Ю.П. Китаев, Б.И. Бузыккин, – М.: Наука, 1974. – 415 с.
6. Вайсбергер А. Органические растворители / Э. Проскауэр, Д.Ж. Риддик, Э. Тупс. – М.: ИЛ., 1958. – 385 с.
7. Хемиллюминесцентные методы исследования медленных химических процессов / В.Я. Шляпинтох, О.Н. Карпухин, Л.М. Постников и др. – М.: Наука, 1966. – 300 с
8. Денисов Е.Т. Ингибирование цепных реакций / Е.Т. Денисов, В.В. Азатян // Черноголовка: Ин-т. химической физики РАН, – М.: Наука, 1997. – 286 с.
9. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус – М.: Наука, 1965. – 270 с.
10. Кнорре Д. Г. О некоторых особенностях действия ингибиторов в цепных реакциях с вырожденным разветвлением при квадратичном обрыве цепей / Д. Г. Кнорре // Журн. физ. химии. – 1955. – Т. 29, №7. – С. 1285-1291
11. Опейда И.О. Глосарій термінів з хімії / И.О. Опейда, О.Г. Швайка – Донецьк: Вебер, 2008 – 758 с.

Поступила в редакцию 28.08.2013 г.

## СИНТЕЗ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОПОЛИГЕКСАВОЛЬФРАМОНИКЕЛАТОВ (II) ЕВРОПИЯ И ЛЮТЕЦИЯ

*Н.И. Гумерова, Е.В. Касьянова, А.В. Нотич, Г.М. Розанцев, С.В. Радио*

Определены условия синтеза гетерополигексавольфрамоникилатов (II) европия и лютеция  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$ ) из растворов системы  $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  ( $\nu(\text{Ni}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 6 : 6$ ) и по обменной реакции из  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Методом ИК-спектроскопического анализа показано, что анионы в выделенных солях относятся к структуре Андерсона  $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ . Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полученных солей и установлена их однофазность.

*Ключевые слова:* гетерополисоединения, гетерополианионы со структурой Андерсона, европий, лютеций, микроскопический анализ.

**Введение.** Полианионы со структурой Андерсона  $[\text{H}_x\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$  ( $\text{M} - \text{Mo}, \text{W}, \text{X} - \text{гетероатом}$ ) были впервые описаны в 1937 г., но только в последние годы эти соединения в основном исследуются как неорганические блоки для построения необычных 0D, 1D, 2D и даже 3D многофункциональных соединений. Основываясь на эти данные, было получено ряд соединений, в которых в качестве линкеров гетерополианионов со структурой Андерсона выступают катионы редкоземельных металлов.

Первой в ряду таких соединений была соль  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  [1], в которой в полимерной цепи анионы Андерсона выступают как бидентатные лиганды скоординированные двумя катионами  $\text{La}^{3+}$  через терминальные атомы кислорода, так что лантан имеет координационное число девять и находится в центре трехшапочной тригональной призмы. На сегодняшний день известно о люминесцентных свойствах соединений с анионом структуры Андерсона, содержащие ионы лантаноидов. Так, в [2] сообщается о синтезе, кристаллической структуре и люминесцентных свойствах  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5]\}[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Соединение  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  имеет одномерную цепочечную структуру, образованную полианионами  $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$  и гидратированными катионами  $\text{Eu}^{3+}$ , а соединение  $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5]\}[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  имеет трехмерную супрамолекулярную структуру. Измерение люминесценции при комнатной температуре указывает на то, что соединения  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_5]\}[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  проявляют интенсивное красное и оранжевое флуоресцентное свечение соответственно. Природа разного излучения может быть связана с разной симметрией расположения центров  $\text{Eu}^{3+}$  в двух соединениях.

Для европия также описаны соединения  $[(\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_6)_2(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})]_n$  [3] и  $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [4], которые также проявляют люминесцентные свойства.

Следует отметить, что данных о полиоксометаллатах с анионом структуры Андерсона и катионами лютеция на сегодняшний день в литературе нет.

Возможность образования никельсодержащих гетерополианионов со структурой Андерсона и получение растворимой в воде соли  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  [5] были взяты за основу для разработки условий синтеза новых полиоксвольфраматов с катионами европия (+3) и лютеция (+3) –  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$ ). Новизна данной работы состоит в том, что впервые синтезированы соли с катионами лантанидов и вольфрамсодержащим анионом структуры Андерсона как по прямой реакции взаимодействия  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$ ) с подкисленным водным раствором  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (способу, характерному для получения гетерополигексамолибдометаллатов [2, 3]), так и по обменной реакции взаимодействия  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  с раствором гетерополигексавольфрамоникилата (II) натрия.

**Экспериментальная часть.** *Характеристика и стандартизация исходных веществ.* При проведении исследований были использованы водные растворы  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{HNO}_3$  (х.ч.),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$ ) (х.ч.). Установление точных концентраций растворов исходных веществ проводили по стандартным методикам:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – гравиметрически, гравиметрическая форма  $\text{WO}_3$  ( $\delta = 0,5\%$ ) [6];  $\text{HNO}_3$  – титрованием точной навески  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (индикатор метиловый красный) ( $\delta = 0,5\%$ ) [7];  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  – гравиметрически, гравиметрическая форма  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  ( $\delta = 0,5\%$ ) [8]. Раствор диметилглиоксима ( $\omega = 1\%$ ) готовили по методике [7], растворяя 2 г  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  (ч.д.а.) в 200 мл 96 %-го этанола. Стандартизацию растворов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  проводили прямым комплексонометрическим титрованием в среде ацетатного буферного раствора (pH 5-5,5) с индикатором ксиленовым оранжевым ( $\delta = 0,8\%$ ). Точку эквивалентности фиксировали визуально по переходу розовой окраски в желтую.

*Методика синтеза солей.* Синтез солей производился двумя способами.

*Способ 1.* Для получения солей гадолиния по прямой реакции необходимое для образования гетерополигексавольфрамоникелат-аниона  $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$  количество нитрата никеля прибавляли по каплям к подкисленным до  $Z = \nu(\text{H}^+)/\nu(\text{WO}_4^{2-}) = 1,00$  растворам вольфрамата натрия. К полученным растворам добавляли стехиометрическое количество раствора  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ .

*Способ 2.* Синтез солей по обменной реакции осуществляли следующим образом. Навеску гетерополигексавольфрамоникелата (II) натрия  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , предварительно синтезированного по описанной в [5] методике, растворяли в нагретой до  $60^\circ\text{C}$  дистиллированной воде. После полного растворения соли к полученному раствору при перемешивании добавляли стехиометрическое количество  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ .

Образовавшиеся осадки оставляли под маточным раствором на 1 месяц, затем отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе до постоянной массы и проводили анализ на содержание основных компонентов.

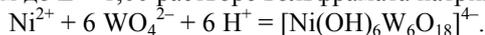
*Методика химического анализа солей.* Вначале точные навески (по  $\sim 0,2$  г) воздушно-сухих образцов кипятили в смеси концентрированных  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (15 и 5 мл соответственно) для перевода вольфрама в нерастворимый гидратированный желтый триоксид  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и частичного отделения его от никеля и гадолиния. Для полного отделения никеля и гадолиния после упаривания к мокрому осадку добавляли 10 мл  $\text{HNO}_3$  и выпаривали на водяной бане практически досуха. Затем приливали 70 мл дистиллированной воды и упаривали на водяной бане до 40 мл. После этого осадок  $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента», промывали 3 %-м раствором азотной кислоты, высушивали и прокаливали до гравиметрической формы  $\text{WO}_3$  при  $800^\circ\text{C}$  ( $\delta = 0,5$  %). В полученном фильтрате затем определяли содержание  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$ ) и  $\text{Ni}^{2+}$ . Для этого сначала к фильтрату добавляли 10 мл 10% щавелевой кислоты и нагревали до образования и укрупнения осадка  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , который отфильтровывали через беззольный фильтр «синяя лента» и промывали 3 %-м раствором  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . После чего осадок высушивали и прокаливали при  $800^\circ\text{C}$  до гравиметрической формы  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\delta = 0,8$  %). Далее в упаренном до объема  $\sim 2$  мл фильтрате определяли содержание никеля. Для этого добавляли 50 мл дистиллированной воды, нагревали раствор до  $80^\circ\text{C}$ , добавляли 25 мл 25 %-го раствора аммиака и приливали 10 мл 1 %-го раствора диметилглиоксима в этаноле. Раствор с образовавшимся красным осадком нагревали при  $60^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. и оставляли остывать до комнатной температуры. После этого осадок отфильтровывали через фильтр Шотта (пористость 40), промывали холодной водой и высушивали при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы – гравиметрической формы  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$  ( $\delta = 0,8$  %). Содержание воды в солях определяли прокаливанием точных навесок воздушно-сухих образцов при  $550^\circ\text{C}$  ( $\delta = 0,5$  %).

Параллельно подтверждали отсутствие натрия в фильтрате атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС «Сатурн-3»; пламя ацетилен-воздух; аналитическая линия 589,0 нм; источник резонансного излучения – высокочастотная безэлектродная лампа ВСБ-2;  $I = 70$  mA).

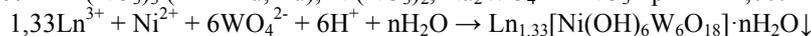
*ИК-спектроскопический анализ.* Для идентификации анионов в составе синтезированных солей был использован ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры записывали на ИК-спектрометре FTIR Spectrum BXII (Perkin-Elmer) в области волновых чисел  $400 \div 4000$   $\text{cm}^{-1}$ . Для этого навеску соли 0,0030 г перетирала с 0,6000 г монокристаллического КВг и спрессовывали в тонкие диски.

*Микроскопический анализ.* Микроскопические исследования проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JSM-6490 LV (JEOL). Съемка проводилась для воздушно-сухих образцов, нанесенных на токопроводящий графитовый скотч в режиме обратно рассеянных электронов (BEC) при элементном анализе фаз, входящих в состав образца, и в режиме вторичных электронов (SEI) при изучении морфологии поверхности. Использование графита улучшало качество изображения за счет исключения накопления статистического потенциала на поверхности образца и резкой дифференциации электронного пучка на составляющие по скорости и энергии. При проведении микроскопических исследований был выполнен элементный анализ с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра INCA PentaFETx3 (OXFORD Instruments).

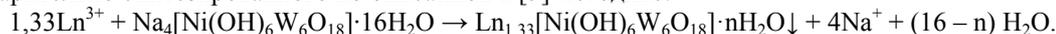
**Обсуждение результатов.** При разработке условий синтеза гетерополигексавольфрамоникелатов р.з.э. учитывалась возможность образования гетерополигексавольфрамоникелат (II)-анионов в подкисленном до  $Z = 1,00$  растворе вольфрамата натрия в присутствии ионов  $\text{Ni}^{2+}$  [9]:



Для синтеза гетерополигексавольфрамоникелатов (II) европия и лютеция использовали два подхода. В первом случае (Способ 1) соли получали по прямой реакции взаимодействия стехиометрических количеств  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$ ),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  при  $Z = 1,00$ :



Во втором (Способ 2) – по обменной реакции из гетерополисоединения  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , предварительно синтезированного по описанной в [5] методике:



При этом из раствора в обоих случаях были получены рентгеноаморфные осадки голубого цвета, результаты химического анализа которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа солей

Результаты химического анализа	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	WO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Найдено для соли, полученной по Способу 1, мас. %	12,1	3,5	69,0	14,9
Вычислено для Eu <sub>4</sub> [Ni(OH) <sub>6</sub> W <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>3</sub> ·41H <sub>2</sub> O, мас. %	11,74	3,73	69,53	15,00
Найдено для соли, полученной по Способу 2, мас. %	12,3	3,3	69,3	14,1
Вычислено для Eu <sub>4</sub> [Ni(OH) <sub>6</sub> W <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>3</sub> ·39H <sub>2</sub> O, мас. %	11,80	3,76	69,95	14,49
Найдено для соли, полученной по Способу 1, мас. %	12,6	3,8	67,7	14,9
Вычислено для Lu <sub>4</sub> [Ni(OH) <sub>6</sub> W <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>3</sub> ·42H <sub>2</sub> O, мас. %	13,10	3,69	68,70	14,51
Найдено для соли, полученной по Способу 2, мас. %	12,5	3,9	68,4	14,8
Вычислено для Lu <sub>4</sub> [Ni(OH) <sub>6</sub> W <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sub>3</sub> ·41H <sub>2</sub> O, мас. %	13,14	3,70	68,89	14,27

Отмечается [10], что соединения с анионом  $[X^{n+}(OH)_6M_6O_{18}]^{(6-n)-}$  ( $X^{n+}$  – гетероатом,  $M = Mo, W$ ) чаще всего не образуют кристаллов, подходящих для определения структуры. Причём причина данного явления связана с нарушением эффективной упаковки шестью недиссоциированными атомами водорода, образующими связи с атомами кислорода почти планарной группы  $XO_6$ .

ИК-спектры полученных по Способу 1 (рис. 1, б, г) и Способу 2 (рис. 1, а, в) солей имеют одинаковый вид и практически совпадают, с незначительными отклонениями, с описанным в [5] ИК-спектром  $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$  (рис. 1, д), что указывает на идентичность анионов в этих солях и принадлежность их к структуре гетерополианиона Андерсона. Колебания  $950-960\text{ см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям концевых связей  $W=O$ ,  $470-900\text{ см}^{-1}$  – валентным колебаниям связей  $W-O$  в мостиковых группах  $W-O-W$ ,  $1620-1630\text{ см}^{-1}$  – деформационным колебаниям  $H-O-H$ ,  $3300-3500\text{ см}^{-1}$  – валентным колебаниям связей  $O-H$  в молекулах  $H_2O$  и  $OH$ -группах в структурном фрагменте  $Ni(OH)_6$  гетерополианиона.

Микроскопический анализ показывает, что поверхность зерен полученных солей имеет нечеткие размытые края. В случае европиевых солей порошок имеет более мелкодисперсную природу, у лутециевых же образцов зерна образуют более крупные конгломераты. Размер зерен, полученных по Способу 1, находится в пределах  $150-250\text{ нм}$ , а для образца, полученного по Способу 2 –  $200-400\text{ нм}$  (рис. 2).

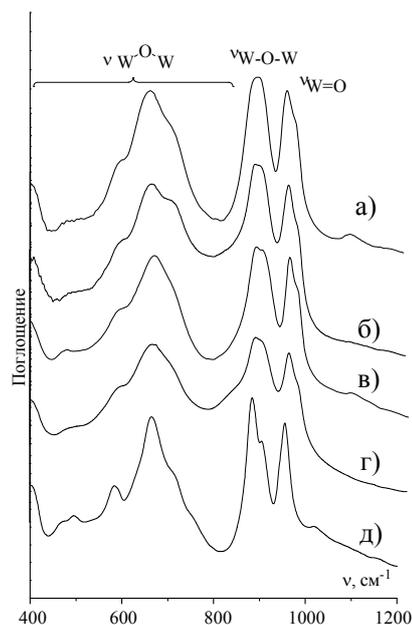


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных гетерополисоединений:  
 а)  $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 42H_2O$ ;  
 б)  $Lu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$ ;  
 в)  $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 39H_2O$ ;  
 г)  $Eu_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot 41H_2O$ ;  
 д)  $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$  [5]

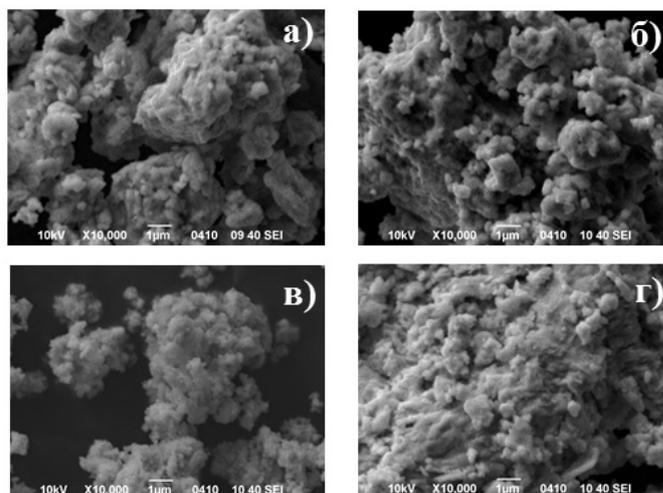


Рис. 2. SEM-изображение поверхности порошка  $Ln_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}]_3 \cdot nH_2O$ : а) и в) получены по прямой реакции (а) – Eu, в) – Lu); б) и г) получены по обменной реакции (б) – Eu, г) – Lu)

Равномерный контраст поверхности всех выделенных солей в режиме BEI может свидетельствовать об однофазности полученных соединений (рис. 3).

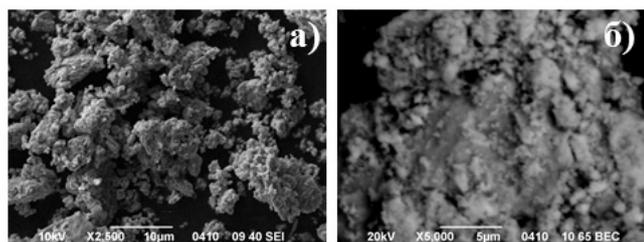


Рис. 3. Контраст поверхности порошков  $\text{Eu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$  (а) и  $\text{Lu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  (б) в режиме обратно рассеянных электронов

К такому же выводу можно прийти, проанализировав результаты рентгеноспектрального микроанализа. На микрофотографиях порошков солей в характеристическом рентгеновском излучении отсутствуют зоны с разной морфологией поверхности, и наблюдается равномерное распределение Ln ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$ ), Ni, W, O без сегрегаций и ликваций, что подтверждает однофазность продуктов (рис. 4).

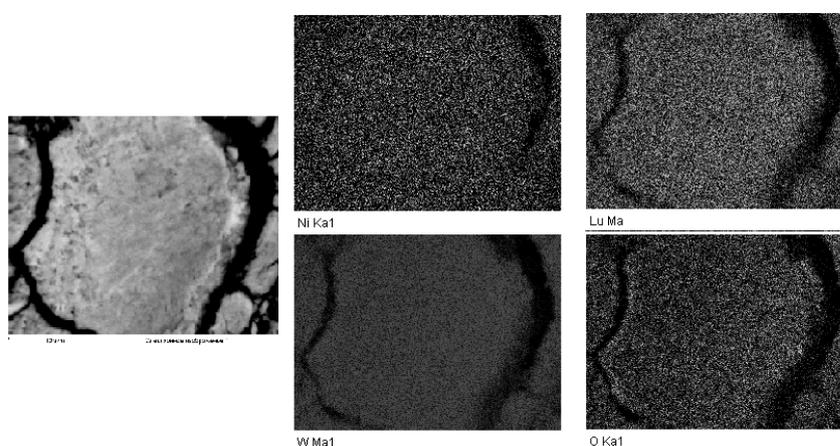


Рис. 4. Съемка поверхности порошка  $\text{Lu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  в характеристическом рентгеновском излучении (Lu La1, Ni Ka1, W La1, O Ka1).

Рентгеноспектральный микроанализ проводили в разных областях поверхности порошка с различной площадью. Результаты элементного анализа (рис. 5) во всех случаях идентичны с результатами классического химического анализа и дают следующие молярные соотношения элементов: для  $\text{Eu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Eu} : \text{Ni} : \text{W} = 1,28 : 1,00 : 6,03$ , для  $\text{Eu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Eu} : \text{Ni} : \text{W} = 1,39 : 1,00 : 5,97$ , для  $\text{Lu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Lu} : \text{Ni} : \text{W} = 1,30 : 1,00 : 6,09$ , для  $\text{Lu}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{Lu} : \text{Ni} : \text{W} = 1,26 : 1,00 : 5,98$  (вычисленное  $\text{Ln} : \text{Ni} : \text{W} = 1,33 : 1,00 : 6,00$ ).

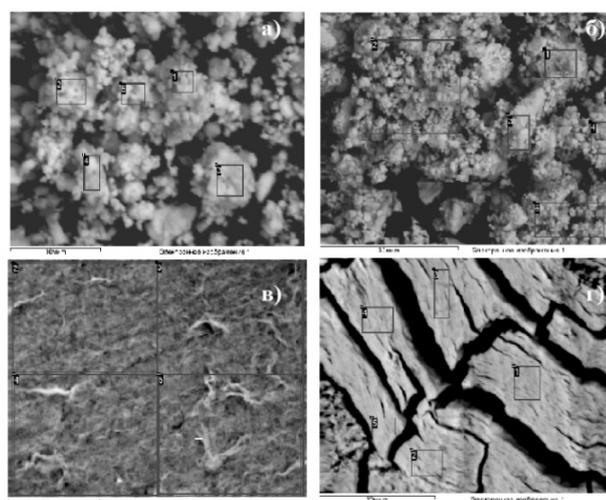


Рис. 5. SEM-изображение порошков  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : а)  $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $n = 41$ ; б)  $\text{Ln} = \text{Eu}$ ,  $n = 39$ , в)  $\text{Ln} = \text{Lu}$ ,  $n = 42$ ; г)  $\text{Ln} = \text{Lu}$ ,  $n = 41$ . Указаны области, в которых выполнен элементный анализ

**Выводы.** Установлено, что гетерополигексавольфрамоникелаты (II) европия и лютеция  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$ ) можно синтезировать как по прямой реакции в системе  $\text{Ln}^{3+} - \text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  ( $\nu(\text{Ln}^{3+}) : \nu(\text{Ni}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1,33 : 1 : 6 : 6$ ), так и по обменной реакции стехиометрических количеств  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Принадлежность анионов к структурному типу Андерсона в выделенных солях установлена методом ИК-спектроскопии. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности полученных солей и установлено, что способ получения влияет на размер зерен – 150-250 нм в случае прямой реакции, 200-400 нм в случае обменной реакции. Однородность полученных солей подтверждена равномерным контрастом поверхности образцов солей в режиме обратно рассеянных электронов.

## РЕЗЮМЕ

Визначено умови синтезу европій та лютецій гетерополігексавольфрамонікелатів (II)  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$ ) за прямою реакцією в системі  $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  ( $\nu(\text{Ni}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 6 : 6$ ) та за обмінною реакцією з  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Методом ІЧ-спектроскопічного аналізу показано, що аніони в виділених солях відносяться до структури Андерсона  $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ . Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено морфологію поверхні синтезованих солей та встановлено їх однорідність.

*Ключові слова:* гетерополіполуки, гетерополіаниони зі структурою Андерсона, европій, лютецій, мікроскопічний аналіз.

## SUMMARY

The conditions for europium and lutetium heteropoly hexatungstonickelate (II)  $\text{Ln}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Lu}$ ) synthesis by direct reaction in the system  $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  ( $\nu(\text{Ni}^{2+}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 6 : 6$ ), and by an exchange reaction from  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  were elaborated. By FTIR spectroscopy showed that the anions in the isolated salts corresponds to the Anderson structure  $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ . The surface morphology of obtained salts was investigated by scanning electron microscopy. It was found that the way of obtaining is influence on the grain size – 100–250 nm in the case of the direct reaction, and 200–400 nm in the case of the exchange reaction. Homogeneity of the obtained phase was confirmed by the uniform contrast of the surface mode of backscattered electrons.

*Keywords:* heteropoly, heteropolyanion, Anderson structure, europium, lutetium, electron microscopy.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A novel polyoxometalate chain formed from heteropolyanion building blocks and rare earth metal ion linkers:  $[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  / V. Shivaiah, P.V.N. Reddy, L.Cronin [et al.] // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2002. – P. 3781-3782.
2. Influence of different site symmetries of  $\text{Eu}^{3+}$  centers on the luminescence properties of Anderson-based compounds / R. Cao, S. Liu, L. Xie [et al.] // Inorganica Chimica Acta. – 2008. – Vol. 361. – P. 2013-2018.
3. Drewes D. Synthesis and structure of a novel type of polyoxomolybdate lanthanide complex:  $[(\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6)_2(\text{TeMo}_6\text{O}_{24})]$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Yb}$ ) / D. Drewes, B. Krebs // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2005. – Vol. 631. – P. 2591-2594.
4. Self-Assembly of polyoxometalate-supported In-hydroxo/oxo clusters with 1d extended structure:  $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) / D.-M. Shia, F.-X. Mab, C.-J. Zhang [et al.] // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2008. – Vol. 634. – P. 758-763.
5. Фазообразование в системе  $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  ( $Z = 1,00$ ). Кристаллическая структура и свойства гетерополигексавольфрамоникелата (+2) натрия  $\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  / Г.М. Розанцев, С.В. Радио, Н.И. Гумерова [и др.] // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50, № 2. – С. 311-319.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. – Л: Химия, 1965. – 975 с.
7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П.П. Коростелев. – М: Наука, 1964. – 400 с.
8. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. – М: Химия, 1966. – 1112 с.
9. Радио С.В. Моделирование равновесий в растворах  $\text{Ni}^{2+} - \text{WO}_4^{2-} - \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$  / С.В. Радио, Ф.Н. Павлий, Г.М. Розанцев // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С. 152-158.
10. Lee U. Tetraammonium hexahydrogen hexamolybdonickelate (II) tetrahydrate,  $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / U. Lee, H.-S. Joo, J.-S. Kwon // Acta Cryst. Sec. E. – 2002. – Vol. E58. – С. i6-i8.

Поступила в редакцию 30.09.2013 г.

УДК 547.1.13+546.72+546.74

СИНТЕЗ ГЛОБУЛЯРНЫХ МЕДЬ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР  
С ГРАФЕНОВОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Р.О. Кочканян\*, Т.Н. Праздникова, А.Д. Боровик

\*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Изучено взаимодействия кластеров меди со слоистым соединением графит- $\text{FeCl}_3$ . Проведён рентгеновский микроанализ медь-углеродных наноструктур. Изучены ИК-спектры линейных полиенов типа  $\text{X}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Y}$  ( $n=2\div 6$ ). Установлено, что полосы колебания двойных связей смещаются в низкочастотную область при увеличении цепи сопряжения. Определено, что нанотрубки с графен-графеновым гибридным слоем обладают металлической проводимостью.

*Ключевые слова:* кластеры меди, наноструктура, ИК-спектр, полиен, нанотрубка, графен, графан, гибридный слой, металлическая проводимость.

**Введение.** До открытия фуллеренов структурные модели шарообразных графитовых частиц сводились к ансамблям плоских графитовых фрагментов, формирующих на поверхности наслаения, подобные чешуе. История и этапы развития исследований в области получения шарообразных углеродов хорошо освещены в замечательной монографии П. Харриса «Углеродные нанотрубы и родственные структуры» [1]. С открытием фуллерена сформировалась новая парадигма в области теоретических концепций организации шарообразного углерода в высокотемпературных процессах. В 1992 году Даниэль Угартэ при исследовании влияния электронного облучения на чистые образцы катодной сажи установил, что нанотрубы и наночастицы, входящие в состав сажи, превращались в практически совершенные сферы, состоящие вероятно из концентрических фуллеренов [2, 3]. В этой работе, впервые для описания таких фуллереноподобных структур, был использован термин «углеродные луковицы». Их идеальная слоистая структура оказалась неустойчивой и сохранялась только под воздействием электронного пучка. При его отсутствии «луковицы» превращались в сильно разупорядоченную структуру, хотя и сохраняли сферическую форму. В дальнейшем оказалось, что практически все формы углерода – алмаз, фуллереновая сажа и др. могут образовываться при облучении, как многослойные «углеродные луковицы», так и отдельные фуллереновые молекулы –  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{240}$ . По мнению Г. Крото, луковичная структура состоит из вложенных друг в друга концентрических «магических» фуллеренов [4], которые содержат  $n$  атомов углерода, где  $n = 60 \cdot N^2$  ( $N$  – целое число). Таким образом, первые пять оболочек – это  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{240}$ ,  $\text{C}_{540}$ ,  $\text{C}_{960}$  и  $\text{C}_{1500}$ . По мнению П. Харриса, возможная проблема этой модели состоит в том, что, согласно теоретическим представлениям, большие фуллерены, начиная с  $\text{C}_{240}$  и выше, должны иметь форму многогранника, а не шарообразную.

Обобщая сказанное, можно сделать вывод, что образование сферических форм углерода является результатом высокоэнергетических воздействий на графитовые кристаллиты, ведущие к формированию на плоских графеновых слоях топологических дефектов в виде четырех-, пяти-, семи- или восьмиугольников, обеспечивающих искривление графеновых плоскостей. Известно, что замкнутые каркасные структуры, образуются, если количество топологических дефектов соответствует числу, определяемому теоремой Эйлера для полиэдров [5].

В 1930 г. в теоретической работе Л. Полинг указал на то, что если две поверхности составного слоя в слоистом минерале неэквивалентны, то структурная неэквивалентность между соседними слоями может приводить к напряжению и, следовательно, к изгибанию слоя [6]. В дальнейшем эта идея подтвердилась при изучении минералов серпентиновой группы, относимых к асбесту и, в частности, в структуре хризотила.

В последние годы появились многочисленные публикации о возможности отслоения графенов от графитового кристаллита [7, 8]. Как следует из литературного обзора информация об отслоении графенов от графитового кристаллита при взаимодействии его с металлическими кластерами отсутствует. В настоящей работе мы попытались восполнить этот пробел, так как исследования в этом направлении могут открыть перспективу получения металлических кластеров в графеновой оболочке – новых материалов интересных для исследований как в теоретическом, так и в различных прикладных направлениях.

Целью работы является изучение структуры и характера её изменения для медь-углеродных наночастиц при повышении температуры, изучение свойств медь-углеродных наноструктур, а также проведение энерго-дисперсионного и рентгено-фазового анализа медь-графеновых кластеров [10].

**Энерго-дисперсионный анализ.** В металлоуглеродных соединениях, которые получают методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии установлено наличие глобулярных образо-

ваний субмикронного діапазона (12-370 нм) (рис. 1), являючихся агрегатами малих частиц діаметром ~ 6,5-7,0 нм з порожниною в центрі ( $R \sim 5,9 \text{ \AA}$ ).

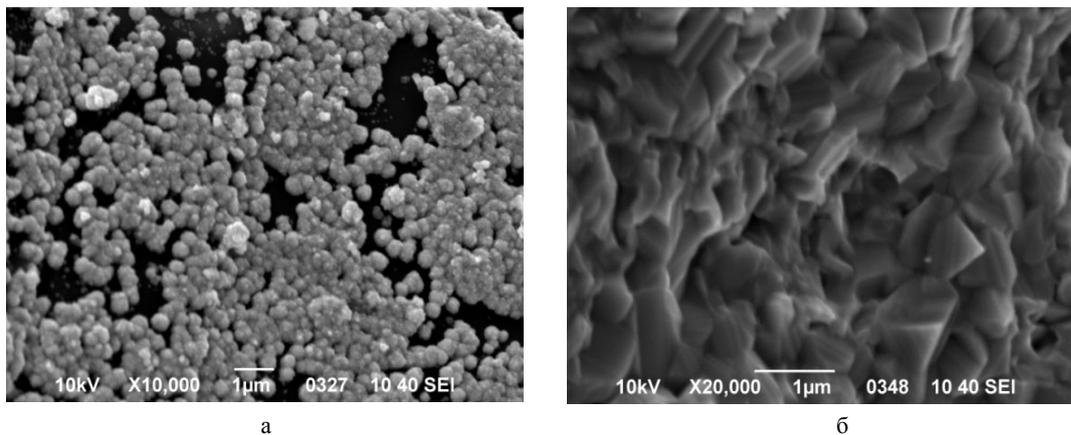


Рис. 1

При зміні порядку змішування розчинів солі і відновника відбувається утворення ігольчатої структури за рахунок збільшення в ній частки  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Цей ефект, можливо, пов'язаний з зміною характеру координації оксиду міді порівняно з міддю, і утворенням лінійних дефектів в плоскості графену. На рис. 1, а показана мікрофотографія сферических кластерів графіт-мідь, а на рис. 1, б – характер зміни форми мідь-вуглецевих наночастиць при температурі  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в середі аргону.

При взаємодії кластерів міді со слоистим з'єднанням графіт- $\text{FeCl}_3$  спостерігається відшарування частин графенових шарів, відновлення  $\text{FeCl}_3$ . Кластери графену з міддю утворюють кубооктаедри, представлені на рис. 2.

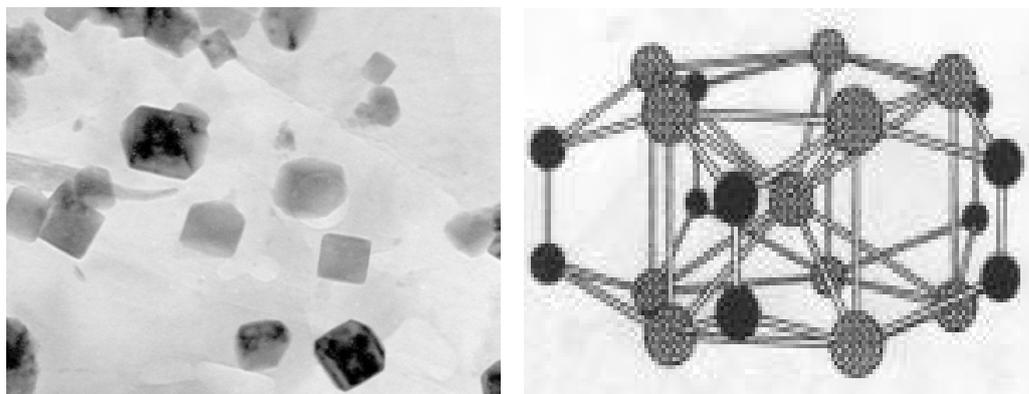


Рис.2

Соотношение геометрических размеров кубооктаэдров однотипно с кубооктаэдрами, полученными при координации меди с этиленом при высокой температуре. Интеркалированные в слои слоистой структуры графита атомы хлорида железа восстанавливаются и не принимают участия в образовании наночастиц. Они формируют целостную плоскость не претерпевающую изгиба, которая блокирует дальнейший отрыв графенов от кристаллита. Данные энерго-дисперсионного анализа продуктов взаимодействия с  $\text{FeCl}_3$  приведены на рис. 3 и в табл. 1. На рис. 3 темный участок 1 имеет брутто-формулу  $\text{C}_{17}\text{Cl}_4\text{Cu}_{1,8}\text{Fe}_{1,4}\text{O}$ , а в участке 2 содержание атомов  $\text{C}_{5,3}\text{Cl}_2\text{Cu}_7\text{Fe}_{4,3}\text{O}$ . В первом случае соотношение атомов железа к атомам хлора составляет 3,25, а во втором – 21.

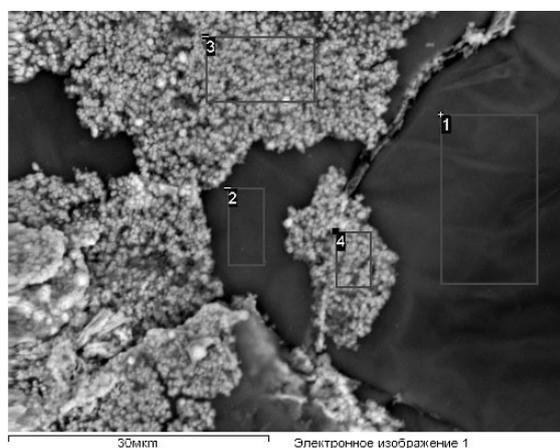


Рис. 3

Таблица 1  
Данные энерго-дисперсионного анализа продуктов взаимодействия  
ССГ с FeCl<sub>3</sub>

Спектр	В стат.	C	O	Cl	Fe	Cu	Итог
1	Да	16.10	1.25	12.01	61.79	8.84	100.00
2	Да	2.10	0.54	2.44	80.17	14.75	100.00
3	Да	3.49	1.63	0.97	21.73	72.18	100.00
4	Да	1.72	0.51	1.09	18.76	77.91	100.00
Среднее		5.85	0.98	4.13	45.61	43.42	100.00

**Рентгеновский микроанализ.** Наблюдаемые медь-графеновые глобулярные агрегаты являются фрактальными кластерами, для которых масса и радиус частиц связаны выражением:  $m(R) \sim (R^D)$ , где  $D$  – фрактальная размерность объекта (для сплошного твердого тела  $D=3$ ; для фрактальных кластеров  $D = 1,7 - 2,5$ ) [9]. Согласно данным рентгеновского микроанализа среднее содержание меди в глобулах медленного графита составляет 89 %, углерода – 4 %, кислорода – 6 %. Аддитивная величина плотности медь-углеродных глобул составляет  $\sim 7,54 \text{ г/см}^3$ . Такой состав соответствует формированию на поверхности графена трех слоев ГЦК ячеек меди. Количество атомов углерода, которые накрывает элементарная ГЦК ячейка меди ( $a = 3,61 \text{ \AA}$ ,  $S = 13 \text{ \AA}^2$ ) соответствует пиреновому фрагменту, содержащему 16 атомов углерода, а с учетом координационного числа углерода в гексагональной углеродной сетке равного трем, оно составляет  $5\frac{1}{2}$  атомов С на ячейку Cu. Мы допустили, что оболочку частицы составляют графеновый слой с расположенными на нем слоями меди. Такая структура соответствует элементарной ячейке равной  $13,4 \text{ \AA}$ , которая описывает все наблюдаемые рефлексы в рентгенограммах медь-углеродного материала. Это согласуется с расположением кластеров меди над графеновым слоем, как показано на рис. 4.

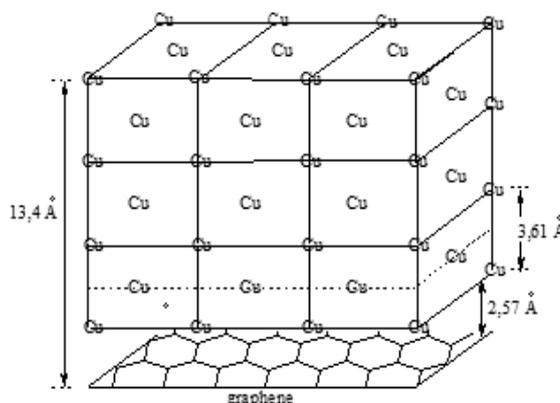


Рис. 4

Из соотношения атомов меди и углерода найдено, что на один графеновый слой приходится три ГЦК-слоя меди, что однозначно соответствует размеру ГЦК-решетки фазы графен-медь, составляющей  $13,4 \text{ \AA}$ . Исходя из этих данных и вычисленного размера радиуса кривизны графена ( $19,3 \text{ \AA}$ ), рассчитанный диаметр глобул может составлять  $\sim 6,5 \text{ нм}$ , что хорошо совпадает с размерами частиц, наблюдаемых в просвечивающей электронной микроскопии ( $6,5-6,9 \text{ нм}$ ). В табл. 2 представлены данные рентгено-фазового анализа ССГ графит-медь. В рентгенограмме медленного графита наблюдается как фаза графита, так и фаза графен-медь ( $a = 13,4 \text{ \AA}$ ).

Таблица 2

Данные рентгено-фазового анализа ССГ графит-медь

$2\theta, ^\circ$	$d, \text{ \AA}$	hkl	$d, \text{ \AA}$
12,26	7,21	111	7,74
18,50	4,80	220	4,73
23,88	3,72	222	3,86
24,88	3,58	321	3,58
26,57	3,36	400	3,35
36,46	2,46	432	2,48
38,13	2,36	440	2,36
44,38	2,12	620	2,12
45,00	2,01	622	2,02
49,00	1,86	640	1,86
50,38	1,80	642	1,79
54,63	1,62	644	1,62

Глобулярные образования (субъединицы) фактически представляют собой клубок, который можно «развернуть» деметаллизацией путем нагревания образца в расплаве гидроксида калия. Распад клубка идет в два этапа: на первом растворяется оксид меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), на втором – происходит выделение металлической меди. Оксид меди в дальнейшем удаляется соляной кислотой, а медь – обработкой азотной кислотой. Промытый и высушенный деметаллизированный графит соответствует по результатам электронной и рентгеновской дифракции исходному графиту, т.е. в процессе формирования глобул при металлизации графита не происходит деформация графеновых плоскостей.

Таким образом, отслоение и изгиб графенового слоя обусловлен не топологическими дефектами, связанными с разрывом С-С-связи и образованием меньших или больших циклов, а определяется трансформацией части углеродных атомов из  $sp^2$ - в  $sp^3$ -гибридное состояние. Только в этом случае при деметаллизации восстанавливается плоская гексагональная структура графена, формирующая графитовый кристаллит.

**Корреляция размеров наночастиц с геометрическими «магическими».** Возникает вопрос: «Каким образом формируется радиальная структура клубка, с чередующимися слоями меди и углерода, когда каждый последующий слой с большим радиусом должен вовлекать различное количество графеновых плоскостей, имеющих небольшие линейные размеры?» Это противоречие устраняется при рассмотрении челночного механизма последовательной скрутки графеновых слоев в кристаллите при оса-

ждении на него кластеров меди. Скрутка первого слоя формирует клубок, при этом оголяется поверхность второго углеродного слоя. При его дальнейшем взаимодействии с кластерами меди происходит скрутка второго слоя за счет движения клубка в обратном направлении. Такие последовательные акты челночного движения клубка «вправо – влево» приводят к последовательному отторжению графенов от графитового кристаллита и формированию радиальной структуры. Однако челночный механизм формирования глобулярных структур не может объяснить наблюдаемой широкой дисперсии размеров частиц от 6,5 до 560 нм. Мы пришли к выводу, что наиболее приемлемым может быть механизм, связанный с отторжением графенов от графитового кристаллита при взаимодействии его с кластерами меди, скрутки медь-графеновых слоев в глобулярные структуры, которые в последующем могут агрегироваться в частицы различных размеров. Мы не исключали, что эта агрегация может иметь общее с агрегацией атомной. Такой процесс наблюдается при агрегации атомов металлов и при формировании лигандных кластеров металлов.

Известно [9], что многие кластеры металлов – это многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых лежит окруженный лигандами остов (ячейка из атомов металлов). Число атомов в остове должно быть больше двух, и они должны быть связаны между собой. Единичные изолированные кластеры и их свойства можно сравнить с отдельными атомами. Число атомов металлов, формирующих каркас может варьироваться от нескольких единиц до сотен и даже тысяч. Формирование ядра молекулярного кластера происходит в соответствии с концепцией плотной упаковки атомов металлов. Число атомов металла в плотноупакованном ядре, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника (кубооктаэдра, икосаэдра или антикубооктаэдра), вычисляются по формуле:

$$N = \frac{10n^3 + 15n^2 + 11n + 3}{3},$$

где n – число слоев вокруг центрального атома.

Таким образом, минимальное плотноупакованное ядро содержит 13 атомов: 1 – центральный и 12 атомов из первого слоя. В результате получается набор «магических» чисел с N = 13; 55; 147; 309; 561; 923 и т.д., соответствующих наиболее стабильным ядрам металлических кластеров. Например, известны однослойные кластеры Au<sub>13</sub>L<sub>n</sub>; Rh<sub>13</sub>L<sub>n</sub> с икосаэдрическим и кубооктаэдрическим ядрами, соответственно; 55-атомные (двухслойные) кластеры с кубооктаэдрическими ядрами – Au<sub>55</sub>L<sub>n</sub>; Rh<sub>55</sub>L<sub>n</sub>; Pt<sub>55</sub>L<sub>n</sub>; Ru<sub>55</sub>L<sub>n</sub>; 309-атомный четырехслойный кластер Pt<sub>309</sub>L<sub>n</sub> – кубооктаэдр; 561-атомный пятислойный кластер Pd<sub>561</sub>L<sub>n</sub> – с икосаэдрическим ядром; 1415-атомный семислойный кластер Pd<sub>1415</sub>L<sub>n</sub> и т.д.

Линейная зависимость позволяет допустить, что частицы с диаметром 55 нм – это двухслойный кластер с кубооктаэдрическим ядром. Данные о лигандных кластерах металла и их форме приведены в табл. 3.

Такие частицы наблюдаются на микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии.

Корреляция размеров наночастиц с геометрическими «магическими» числами атомов металлов представлена на рис. 5.

Известны «магические» числа – ядерные (для протонов, нуклонов), которые позволяют предсказать устойчивость тех или иных элементов; электронные, характеризующие электронную оболочку в атомах и геометрические «магические» числа – для кластеров металлов.

#### Энерго-дисперсионный анализ медь-графеновых кластеров.

Удивительным оказалось, что средний диаметр наименьших частиц, наблюдаемых в просвечивающей электронной микроскопии, равен 6,9 нм. В соответствии с корреляцией с лигандными кластерами металлов, приведенной на рис. 5, эта частица должна включать 13 глобулярных субчастиц, агрегация которых по принципу плотнейшей атомной упаковки формирует пространственную структуру икосаэдра.

Частица с диаметром 6,9 нм и радиусом 3,45 нм имеет объем 809741,8 Å<sup>3</sup>. Тринадцатая часть этого объема соответствует субчастице с объемом 62941 Å<sup>3</sup>, из которого вычислен диаметр, радиус субчастицы и определен ее объем равный 6294,093 Å<sup>3</sup>. Мы допустили, что такая субчастица формируется при свертывании плоскости графена, имеющей линейный размер 91,02 Å<sup>3</sup>, в нанотрубку. Но так как нанотрубка

Таблица 3

Данные о лигандных кластерах металла и их форме

Наблюдаемые размеры частиц, нм	Форма наночастиц	«Магические» числа	Количество атомов металла в ядре лигандного кластера
6,5	икосаэдр	13 (однослойный)	Au <sub>13</sub> , Rh <sub>13</sub>
40	кубооктаэдр	55 (двуслойный)	Au <sub>55</sub> , Rh <sub>55</sub> , Pt <sub>55</sub> , Ru <sub>55</sub>
78		147 (трехслойный)	
280	кубооктаэдр	309 (четырёхслойный)	Pt <sub>309</sub>
480	икосаэдр	561 (пятислойный)	Pd <sub>561</sub>

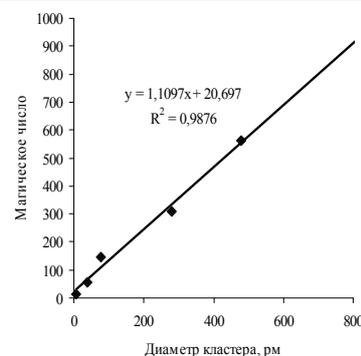


Рис. 5

не цельная, то линейный размер графена увеличен на сумму двух ван-дер-ваальсовских радиусов для атомов углерода ( $3,42 + 91,02 = 94,44 \text{ \AA}$ ). Объем атома меди с учетом его радиуса ( $1,1 \text{ \AA}$  для кристаллического состояния) равен  $5,57 \text{ \AA}^3$ . Количество атомов меди в полости нанотрубки равно 22856. Сторона графенового слоя вмещает 37 аннелированных бензольных колец с расстоянием между противоположно лежащими ребрами бензольных колец равным  $2,46 \text{ \AA}$ . Она включает 2886 атомов углерода. По рассчитанному числу атомов углерода и меди определено процентное содержание атомов меди, которое составляет 82,4 %. На рис. 6 и в табл. 4 показаны участки сканирования и их элементный состав. Как следует из приведенных данных рассчитанное среднее процентное содержание меди хорошо согласуется с наблюдаемыми значениями.

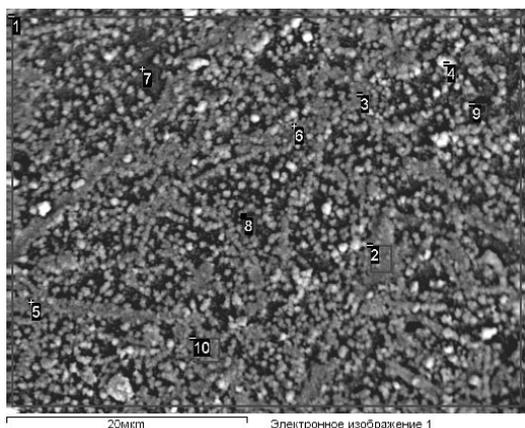


Рис. 6

Таблица 4  
Энерго-дисперсионный анализ медь-графеновых кластеров

Спектр	В стат.	C	O	Cu	Итог
1	Да	7.98	4.43	87.59	100.00
2	Да	6.39	3.91	89.70	100.00
3	Да	6.54	3.95	89.51	100.00
4	Да	3.52	3.07	93.41	100.00
5	Да	6.49	4.08	89.43	100.00
6	Да	5.94	3.64	90.43	100.00
7	Да	9.12	5.08	85.80	100.00
8	Да	9.97	4.69	85.34	100.00
9	Да	43.66	5.20	51.14	100.00
10	Да	5.81	4.07	90.13	100.00
Среднее		10.54	4.21	85.25	100.00
Станд. откл.		11.78	0.65	12.21	

Медь-углеродные кластеры имеют оболочечную структуру, в которой графеновые слои находятся на периферии кластера, а межкластерные взаимодействия должны определяться слабыми ван-дер-ваальсовскими силами, как и в графите. На структурную организацию таких кластеров существенное влияние могут оказывать энергетические воздействия. Так при ультразвуковой обработке в водно-спиртовых средах происходит частичное отторжение графеновых слоев, которые в просвечивающей электронной микроскопии выглядят как бесцветные пластинки, которые характерны и для одно- и двух-слойных графенов. В ИК-спектре (Фурье) графена, координированного с кластерами меди, представленном на рис. 7 наблюдаются колебания связи C-Cu при  $543$  и  $469 \text{ см}^{-1}$ , колебания полиеновых связей при  $1631 \text{ см}^{-1}$  и колебания  $sp^3$ -углеродных атомов при  $1385$ ,  $1114$ - $1011 \text{ см}^{-1}$ . ИК-спектр графита не разрешенный – это сплошная линия с интенсивностью поглощения от  $0,5$  до  $0,2 \text{ см}^{-1}$ .

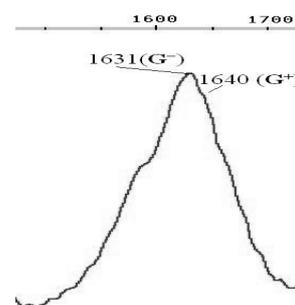
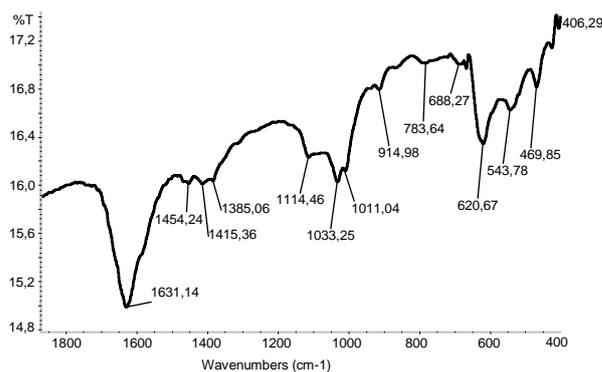


Рис. 7

При изучении ИК-спектров линейных полиенов типа  $X(\text{CH}=\text{CH})_n Y$  ( $n=2\div 6$ ) установлено, что полосы колебания двойных связей смещаются в низкочастотную область при увеличении цепи сопряжения. Сопряжение двух еновых связей приводит к появлению двух полос поглощения в области  $1650$ - $1600 \text{ см}^{-1}$ . Расщепление объясняется механическим взаимодействием и изменением формы нормальных колебаний. У полиенов в этой области появляется несколько полос, иногда сливающихся в одну широкую, причем, с увеличением числа сопряженных связей полосы поглощения смещаются в сторону меньших частот. Интенсивность полос сильно увеличивается.

Спектры комбинационного рассеяния одностенных нанотрубок характеризуется тремя особенностями: наличием радиальной дышащей моды (RBM) при частотах  $< 200 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей синхрон-

ним радіальним коливанням атомів углерода ( $A_{1g}$ ); D-лінії в області  $1300\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ , що належить до структурних дефектів і розупорядочення. Високочастотна G-полоса між  $1500\text{ см}^{-1}$  і  $1600\text{ см}^{-1}$  пов'язана з коливаннями зв'язу C-C (коливання  $E_{2g}$  графена), яка характеризується двома найбільш інтенсивними модами.  $G^-$ -мода при низьких частотах ( $\sim 1540\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ ), пов'язана з тангенціальними коливаннями (по касательній вздовж периметра нанотрубки) атомів углерода в молекулі ОСНТ, а  $G^+$ -мода при високих частотах ( $\sim 1590\text{ см}^{-1}$ ), пов'язана з продольними (вздовж осі ОСНТ) коливаннями. Слід відзначити, що положення  $G^+$ -моди не залежить від діаметра нанотрубки, в той час як частота  $G^-$ -лінії сильно змінюється в залежності від діаметра ОСНТ і описується емпіричними співвідношеннями для напівпровідникових і металічних нанотрубок, відповідно.

$$\omega_G^+ - \omega_G^- = 47,7 \cdot d^{-2}, \quad \omega_G^+ - \omega_G^- = 79,5 \cdot d^{-2},$$

де  $\omega_G^+ - \omega_G^-$  – різниця частот коливань мод;  $d$  – діаметр нанотрубки

Згідно даним рамановської спектроскопії, в спектрах нанокміполімерів спостерігається загальна тенденція зсуву RBM-полос в високочастотну область порівняно з незаповненими ОСНТ, при цьому її величина залежить як від енергії збуджуємого лазера, так і від хімічної природи введеного в нанотрубки зв'язування. В разі отриманих нами мідь-углеродних зв'язувань, в яких графеновий шар закручується навколо кластерів міді створюється структурна ситуація близька до заповнених одностінними нанотрубками. Причому інтеркалірована мідь, утворює координаційні комплекси виступає донором електронів на графеновий шар, що призводить до зсуву частоти коливань в високочастотну область. При аналізі частоти коливань в області  $1650\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  можна виділити дві полоси з коливаннями при  $1631\text{ см}^{-1}$  ( $G^-$ -мода) і коливання в вигляді плеча при  $1640\text{ см}^{-1}$  ( $G^+$ -мода). Розрахований діаметр нанотрубки графена дорівнює  $2,97\text{ нм}$ , що близько до величини діаметра субчастини, обчисленому на основі даних просвічуючої електронної мікроскопії –  $2,88\text{ нм}$ . Таким чином розрахунки показують, що нанотрубки з графен-графеновим гібридним шаром повинні мати металічну провідність, а не напівпровідникову. Навіть в разі, якщо прийняти, що  $G^-$ -мода відповідає коливанням при  $1600\text{ см}^{-1}$ , а  $G^+$ -мода –  $1631\text{ см}^{-1}$ , то отримане значення діаметра нанотрубки більш близько до металічної провідності.

Таким чином розрахунки показують, що нанотрубки з графен-графеновим гібридним шаром повинні мати металічну провідність, а не напівпровідникову. Навіть в разі, якщо прийняти, що  $G^-$ -мода відповідає коливанням при  $1600\text{ см}^{-1}$ , а  $G^+$ -мода –  $1631\text{ см}^{-1}$ , то отримане значення діаметра нанотрубки більш близько до металічної провідності.

**Висновок.** На основі викладеного можна зробити висновок, що при координації графена з кластерами міді і в разі утворення металлоуглеродного координаційного комплексу можна було очікувати зменшення його електропровідних властивостей порівняно з графітом і утворення глобулярних наноструктур. Кластери металів отримані відновленням основного карбонату міді. ССГ I і II ступені отримані за розробленим нами раніше методом – високочастотною обробкою суміші компонентів в вакуумі [8]. Графіт і ССГ попередньо були сенсибілізовані і активовані солями олова і срібла, відповідно. Відновлення солі міді проводилося формальдегідом в водному розчині при температурі  $30\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$  в присутності органічних добавок як лігандів, стабілізуючих кластери металів. Встановлено, що в умовах контролюваного утворення і осаження кластерів міді на графітові кристаліти утворюються глобулярні наноструктури, а при осаженні кластерів міді і її оксидів – ігольчасті наноструктури. Їх склад і будова підтверджені даними елементного, рентгенофазового, рентгеновського енергодисперсійного методу аналізу, скануючої і просвічуючої електронної мікроскопії.

## РЕЗЮМЕ

Вивчено взаємодію кластерів міді із шаруватим зв'язуванням графіт-FeCl<sub>3</sub>. Проведено рентгеновський мікроаналіз мідь-вуглецевих наноструктур. Вивчено ІЧ-спектри лінійних полієнів типу  $X(\text{CH}=\text{CH})_n Y$  ( $n=2\text{--}6$ ). Встановлено, що смуги коливання подвійних зв'язків зміщуються в низькочастотну область при збільшенні ланцюга зв'язування. Визначено, що нанотрубки з графен-графеновим гібридним шаром володіють металічною провідністю.

*Ключові слова:* кластери міді, наноструктура, ІЧ-спектр, полієн, нанотрубка, графен, графан, гібридний шар, металічна провідність.

## SUMMARY

Studied the interaction of copper clusters with a layered compound of graphite-FeCl<sub>3</sub>. X-Ray microanalysis of copper-carbon nanostructures. The IR spectra of linear polyenes such as  $X(\text{CH}=\text{CH})_n Y$  ( $n=2\text{--}6$ ). Found that the vibration band of the double bonds are shifted to lower frequencies with increasing chain pairing. It was determined that the nanotubes with graphene-layer hybrid graphyne have metallic conductivity.

*Keywords:* copper clusters, nanostructure, IR, polyene, a nanotube, graphene, graphane, the hybrid layer, the metallic conductivity.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
2. Ugarte D. How to fill or empty a graphitic onion / D. Ugarte // Chemical and physical literature. – 1993. – Vol. 209, No 2. – P. 99–193.
3. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation / D. Ugarte // Nature. – 1992. – Vol. 359, No 1. – P. 707–709.
4. Kroto H. W. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles / H.W. Kroto, W. McKay // Nature. – 1988. – Vol. 331, No 1. – P. 328–331.
5. Direct evidence for atomic defects in graphene layers / A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter et al. // Nature. – 2004. – Vol. 430, No 1. – P. 870–873.
6. Pauling L. The structure of the chlorites / L. Pauling // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S. – 1930. – Vol. 16, No 2. – P. 578–582.
7. Алемасова А.С. Электротермическое атомно-абсорбционное определение токсичных (Pb, Cd) и драгоценных (Au) элементов с использованием техники. Дозирование суспензий и палладий углеродных модификаторов / А.С. Алемасова, П.В. Белицкий, Н.В. Алемасова // Вісн. Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2012. – № 1. – С. 170–173.
8. Смирнов Б.М. Фрактальный клубок – новое состояние вещества / Б.М. Смирнов // Усп. физ. наук. – 1991. – Т. 161, № 8. – С. 141–151.
9. Суздаев И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства / И.П. Суздаев, П.И. Суздаев // Усп. хим. – 2006. – Т. 70, № 3. – С. 203–240.
10. Пат. 75011 Україна, МПК (2012.01) C01B 31/02, B82B 3/00. Спосіб одержання вуглецевих нанотрубок / О.М. Зарітовський, Р.О. Кочканян, М.М. Нечитайлов, Я.В. Демко, А.Ф. Попов (UA); заявник Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ (UA). – № u201201147; заявл. 06.02.2012; опубл. 26.11.2012, Бюл. № 22. – 5 с.

*Поступила в редакцію 19.06.2013 г.*

**ПОВЕДЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ В РЕАКЦИИ РАСКРЫТИЯ  
ОКСИРАНОВОГО ЦИКЛА ЭПИХЛОРИДРИНА ПРОТОНСОДЕРЖАЩИМИ  
НУКЛЕОФИЛАМИ**

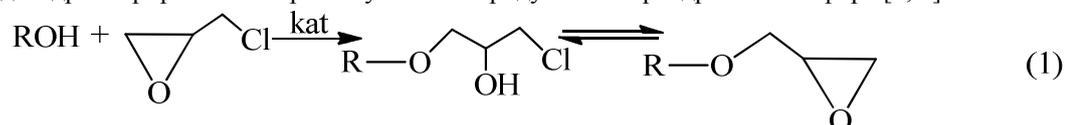
*Е.В. Малыш, Е.Н. Швед*

Изучена кинетика реакции эпихлоргидрина с бензойной кислотой и 4-нитрофенолом в присутствии катализаторов хлорида, бромида и йодида тетраэтиламмония при температуре 333 К. Исследовано поведение галогенидов тетраэтиламмония как катализаторов раскрытия оксиранового цикла.

*Ключевые слова:* эпихлоргидрин, бензойная кислота, п-нитрофенол, галогениды тетраэтиламмония.

**Введение.** Оксирановые соединения широко используются в различных сферах производства. Большая вариативность эпоксидных соединений позволяет получать функциональные полимеры для тепло-, термо-, хемостойких композиций, лакокрасочных оптически прозрачных материалов, клеев [1].

Реакции, лежащие в основе получения мономеров для синтеза полиэпоксидов, представляют собой взаимодействие карбоновых кислот или фенолов с 1-хлор-2,3-эпоксипропаном (эпихлоргидрин, ЭХГ) с дальнейшим дегидрохлорированием промежуточного продукта - хлоргидринового эфира [2, 3]



Особенности протекания реакции раскрытия оксиранового цикла протонсодержащими нуклеофилами (ROH) достаточно широко обсуждаются в литературе [2, 3]. Одними из наиболее эффективных катализаторов первой стадии в реакции (1) являются галогениды тетраалкиламмония [2, 4, 5]. Состояние галогенидов тетраалкиламмония в реакции (1) заслуживает особого внимания. Так, для взаимодействия фенилоксиранов с бензойной кислотой, катализируемого галогенидами тетраэтиламмония [4], по ходу процесса концентрация галогенид-анионов в случае йодидов – уменьшается, а затем увеличивается, а в случае хлоридов – снижается до нуля, что может быть связано как с особенностью поведения различных галогенид-анионов, так и механизмом реакции.

Целью настоящей работы является изучение поведения галогенидов тетраалкиламмония как катализаторов реакции эпихлоргидрина с такими протонсодержащими нуклеофилами, как бензойная кислота и 4-нитрофенол.

Объектами исследования выбраны катализаторы – хлорид, бромид и йодид тетраэтиламмония.

**Экспериментальная часть.** ЭХГ сушили над сульфатом натрия и дважды перегоняли, отбирая фракцию с  $T_{\text{кип}}=116,5-117^\circ\text{C}$  (лит.  $117^\circ\text{C}$  [6]). Галогениды тетраалкиламмония очищали перекристаллизацией из смеси бензол:этанол (3:2): хлорид  $T_{\text{пл}}=224-226^\circ\text{C}$  (лит.  $224-225^\circ\text{C}$  [7]), йодид  $T_{\text{пл}}=248-249^\circ\text{C}$  (лит.  $248-249^\circ\text{C}$  [7]), бромид  $T_{\text{пл}}=298-299^\circ\text{C}$  (лит.  $298-299^\circ\text{C}$  [6]). Бензойную кислоту очищали методом сублимации ( $T_{\text{пл}} > 290^\circ\text{C}$  (лит.  $298-299^\circ\text{C}$  [6])). п-Нитрофенол очищали кристаллизацией из водного раствора этилового спирта,  $T_{\text{пл}}=114-115^\circ\text{C}$  (лит.  $114^\circ\text{C}$ ) [6].

Растворы реагентов готовились по точной навеске вещества. Точную концентрацию бензойной кислоты и п-нитрофенола (кислотный реагент) устанавливали методом потенциометрического кислотно-основного титрования, а точную концентрацию галогенид-аниона – методом аргентометрического потенциометрического титрования [8].

Кинетические исследования проводились параллельно в двух колбах с двумя отростками. В один из отростков помещали 1 мл раствора катализатора в ЭХГ, во второй – 2 мл раствора бензойной кислоты или п-нитрофенола в ЭХГ. Каждую колбу термостатировали при температуре 333 К на протяжении 10 мин, после чего растворы быстро перемешивали, и колбу снова помещали в термостат. Начальный момент перемешивания растворов принимали за исходную точку отсчета времени реакции. Через необходимый промежуток времени реакцию останавливали путем добавления к реакционной смеси раствора изопропанола в воде (1:1) при быстром перемешивании (метод разбавления и охлаждения). Смесь из первой колбы количественно переносили в ячейку для титрования, после чего определяли количество непрореагировавшего кислотного реагента. Смесь из второй колбы также переносили в ячейку для титрования для определения концентрации галогенид-анионов [8].

**Результаты и их обсуждение.** Как было установлено ранее [5, 9] реакция (1) имеет первый порядок реакции по катализатору и нулевой по реагенту – бензойной кислоте и 4-нитрофенолу. Поэтому

наблюдаемые константы скорости  $k_{набл}$  были рассчитаны по убыли концентрации кислотного реагента по уравнению (2), а константы скорости расходования  $k_{расх}$  галогенид-аниона (для начального прямолинейного участка в координатах  $\ln(b-x)$  от  $t$  по уравнению (3) (табл. 1 и 2).

$$k_{набл} = \frac{x}{s \cdot t}, \quad (2)$$

$$k_{расх} = \frac{1}{s \cdot t} \ln\left(\frac{b}{b-x}\right), \quad (3)$$

где  $a$  и  $(a-x)$  – исходная и текущая концентрация кислотного реагента, соответственно, моль/л;  $b$  и  $(b-x)$  – исходная и текущая концентрация галогенид-аниона, соответственно, моль/л;  $s$  – концентрация эпихлоргидрина, моль/л;  $t$  – время, с.

Как видно из данных табл. 1, в начале реакции бензойной кислоты с ЭХГ (за 6 мин. для  $Et_4NBr$  и  $Et_4NI$ , за 20 мин для  $Et_4NCl$ ) происходит резкая убыль концентрации галогенид-анионов в системе ( $y, \%$ ). Это может быть связано с образованием дигалогенпропанола-2, в результате присоединения галогенид-аниона к оксирановому циклу эпихлоргидрина [5]. Затем медленно вновь возрастает концентрация галогенид-аниона. Подобное поведение галогенид-аниона наблюдается для реакции (1) и в случае фенолиза (табл. 2).

Сопоставление средних значений  $k_{набл}$  и  $k_{расх}$  (табл. 3) для реакции эпихлоргидрина с бензойной кислотой и п-нитрофенолом с аналогичными константами, рассчитанными на основании исследования [4] для реакции фенилоксирана с бензойной кислотой, показывает, что расходование галогенид-анионов во всех рассматриваемых сериях происходит быстрее на 4-5 порядков по сравнению с расходованием нуклеофильного реагента. Это указывает на то, что расходование галогенид-аниона является первичным процессом, который катализирует дальнейшее расходование нуклеофила.

Сопоставление  $k_{расх}$  с параметрами Свена-Скотта  $n$ , характеризующими нуклеофильность галогенид-аниона, показывает наличие прямолинейной корреляции ( $r=0.988$ ) (рис. 1) с высоким коэффициентом чувствительности ( $4,60 \pm 0,72$ ) к нуклеофильным свойствам галогенид-аниона  $n$  для реакции эпихлоргидрина с бензойной кислотой при катализе хлоридом, бромидом и йодидом тетраэтиламмония. Аналогичное сопоставление  $k_{набл}$  с параметром  $n$  не дает удовлетворительной корреляции и имеет низкую чувствительность к нуклеофильности  $X$ , что указывает на расходование галогенид-аниона в быстрой стадии реакции, а нуклеофильного реагента в медленной.

Однако с учетом нулевого порядка реакции по реагенту в скорость-определяющей стадии реагент может участвовать не в молекулярной форме, а как анион или в составе комплекса.

Таблица 1

Кинетика реакции ЭХГ ( $s=12,34$  моль/л) с бензойной кислотой ( $a=0,300$  моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бромид, йодида и хлорида ( $b$ , моль/л).  $T=333$  К

t, мин	x %	$k_{набл} \cdot 10^6$	b	y %	$k_{расх} \cdot 10^2$
0	–	–	0,055	–	–
2	–	–	0,024	56,4	8,74
4	–	–	0,012	78,2	8,02
6	–	–	0,005	90,9	8,42
10	10,5	4,32	0,009	83,6	–
15	12,1	3,98	0,011	80,0	–
30	18,8	3,96	0,013	76,4	–
45	26,6	3,88	0,016	70,9	–
60	35,5	3,98	0,017	69,1	–
90	56,6	4,19	0,020	63,6	–
120	71,9	3,99	0,022	60,0	–
$\infty$	100	–	0,044	20,0	–
			$C_6H_5COOH$	$Et_4NI$	
0	–	–	0,052	–	–
2	–	–	0,012	76,9	15,4
4	–	–	0,007	86,5	10,6
6	–	–	0,002	96,2	11,4
15	12,5	4,23	0,009	82,7	–
20	14,8	4,29	0,011	78,9	–
30	23,6	4,19	0,012	76,9	–
45	29,9	4,22	0,018	65,4	–
60	39,3	4,16	0,020	61,5	–
90	59,6	4,21	0,023	55,8	–
120	82,3	4,23	0,032	38,5	–
$\infty$	100	–	0,043	17,3	–
			$C_6H_5COOH$	$Et_4NCl$	
0	–	–	0,060	–	–
2	–	–	0,042	30,0	3,76
4	–	–	0,031	48,3	3,48
8	10,5	3,21	0,025	58,3	2,31
20	13,3	3,30	0,009	85,0	–
30	18,3	2,98	0,008	86,7	–
50	–	–	0,004	93,3	–
90	59,8	2,97	0,038	36,7	–
120	76,9	3,21	0,051	15,0	–
$\infty$	100	–	0,055	8,33	–

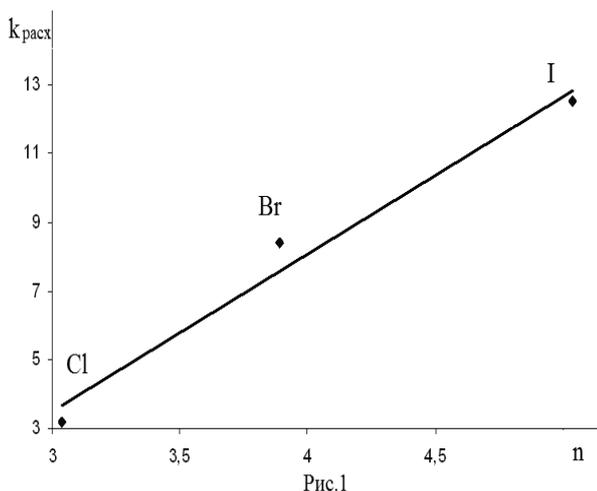


Рис.1

Таблица 2  
Кинетика реакции ЭХГ (s=12.34 моль/л) с п-нитрофенолом (a=0,300 моль/л) в присутствии тетраэтиламмоний бромидом (b, моль/л). T=333 K

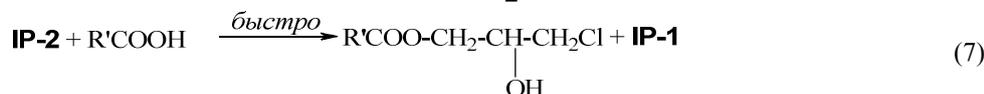
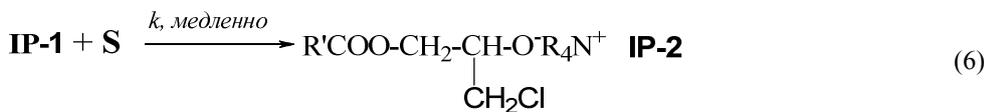
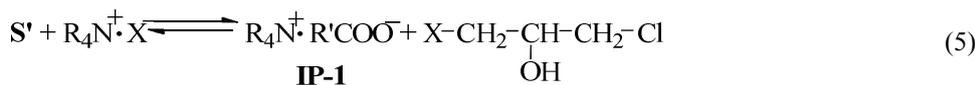
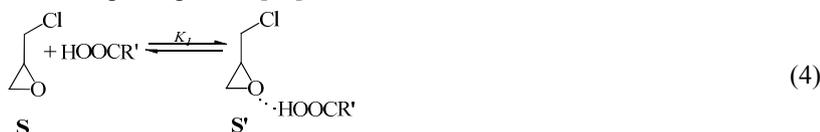
t, мин	x %	k <sub>набл</sub> 10 <sup>6</sup>	b		k <sub>расх</sub> 10 <sup>2</sup>
			4-NO <sub>2</sub> -PhOH	Et <sub>4</sub> NBr	
0	—	—	0,028	—	8,92
2	—	—	0,012	57,1	8,80
3	—	—	0,008	71,4	7,30
4	—	—	0,007	75,0	—
15	4,91	0,915	0,00546	80,5	—
30	—	—	0,0198	29,3	—
40	17,8	0,912	—	—	—
50	28,5	0,918	—	—	—
90	47,6	0,891	0,0253	9,64	—
120	62,9	0,921	0,0262	6,43	—
∞	100	—	—	4,29	—

Таблица 3

Средние значения наблюдаемых констант скорости для реакции эпихлоргидрина с бензойной кислотой и п-нитрофенолом

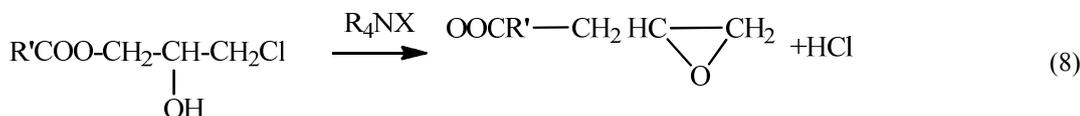
X в R <sub>4</sub> NX	n [9]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH с ЭХГ		4-NO <sub>2</sub> -Ph с ЭХГ		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH с фенилоксираном в ацетонитриле, T=323K[4]	
		k <sub>набл</sub> 10 <sup>6</sup> , с <sup>-1</sup>	k <sub>расх</sub> 10 <sup>2</sup> , л/моль·с	k <sub>набл</sub> 10 <sup>7</sup> , с <sup>-1</sup>	k <sub>расх</sub> 10 <sup>2</sup> , л/моль·с	k <sub>набл</sub> 10 <sup>7</sup> , с <sup>-1</sup>	k <sub>расх</sub> 10 <sup>3</sup> , л/моль·с
Cl	3,04	3,09±0,12	3,18±0,43	—	—	2,97±0,12	1,14
Br	3,89	4,07±0,11	8,39±0,23	9,06±0,12	8,34±0,51	—	—
I	5,04	4,21±0,10	12,5±1,50	—	—	3,98±0,22	3,89

Полученные экспериментальные данные, а именно быстрое расходование галогенид-аниона соли и достаточно медленное расходование реагента, порядки реакции по реагенту и катализатору и существенный факт о регенерации галогенид-аниона, соответствующей 10–15 % конверсии реагента, представляется возможным обсудить с точки зрения механизма реакции (1), предложенного как механизм переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой в работе [10].



Стадии (4)–(7) объясняют быстрое расходование галогенид-аниона. Скорость образования ионной пары **IP-1** (стадия 5) зависит от структуры оксиранового соединения (ср. *k<sub>расх</sub>* различных галогенид-анионов в реакции бензойной кислоты с ЭХГ и фенилоксираном) и не зависит от структуры нуклеофильного реагента (ср. *k<sub>расх</sub>* бромид-аниона в реакции ЭХГ с бензойной кислотой и 4-нитрофенолом). В медленной стадии (6) нуклеофил участвует как анион в составе **IP-1**, что соответствует нулевому порядку реакции по реагенту.

Тот факт, что галогенид-анион достаточно быстро регенерируется в системе можно объяснить с учетом образования глицидилового эфира как конечного продукта реакции (1):



Основанием для подобного утверждения являются проведенные исследования [9] по определению состава продуктов реакции для системы, где нуклеофилом является м-хлорфенол, субстратом – ЭХГ, катализаторами – хлорид и бромид тетраэтиламмония. (рис. 2, 3).

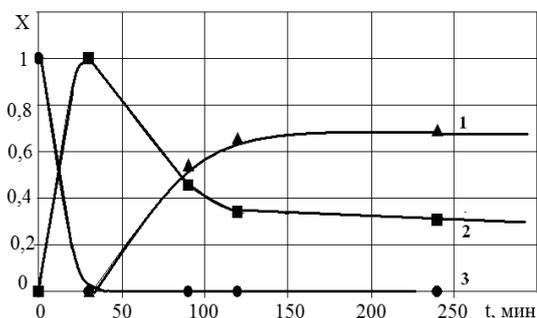


Рис. 2

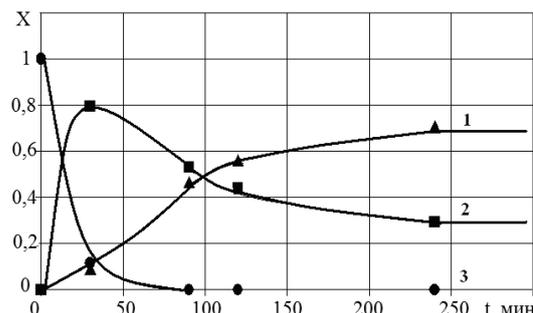


Рис. 3

На рис. 2 представлен состав продуктов реакции м-хлорфенола ( $a=0,200$  моль/л) с ЭХГ ( $s=12,75$  моль/л) в присутствии катализатора бромида тетраэтиламмония ( $b=0,005$  моль/л) при  $80^\circ\text{C}$  (1 - глицидиловый эфир, 2 - хлоргидриновый эфир, 3 - м-хлорфенол), а на рис. 3 состав продуктов реакции м-хлорфенола ( $a=0,200$  моль/л) с ЭХГ ( $s=12,75$  моль/л) в присутствии катализатора бромида тетраэтиламмония ( $b=0,005$  моль/л) при  $80^\circ\text{C}$  (1 - глицидиловый эфир, 2 - хлоргидриновый эфир, 3 - м-хлорфенол).

**Выводы.** Таким образом, исследования поведения галогенидов тетраэтиламмония в реакции ацидолиза и фенолиза эпихлоргидрина показывают, что галогенид-анион катализирует образование хлоргидринового эфира по механизму переноса аниона нуклеофильного реагента ионной парой, а затем регенерируется за счет образования глицидилового эфира. Наблюдаемые кинетические особенности реакции соответствуют быстрому образованию ионной пары в реакции галогенид-аниона с оксирановым соединением и расходованию нуклеофила как аниона в составе ионной пары.

## РЕЗЮМЕ

Досліджена кінетика реакції епіхлоргідрину з бензойною кислотою та 4-нітрофенолом в присутності катализаторів хлориду, броміду та йодиду тетраетиламонію при температурі  $333\text{ K}$ . Досліджено поведінку галогенідів тетраетиламонію як катализаторів розкриття оксиранового циклу.

*Ключові слова:* епіхлоргідрин, бензойна кислота, п-нітрофенол, галогеніди тетраетиламонію.

## SUMMARY

There are investigated the kinetic of the reaction benzoic acid and 4-nitrophenol with epichlorohydrin in the presence of chloride, bromide and iodide tetraethylammonium at temperature  $333\text{ K}$ . The behavior of tetraethylammonium halides as catalysts of opening oxirane cycle was investigated.

*Keywords:* epichlorohydrin, benzoic acid, p-nitrophenol, halides tetraethylammonium.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Glycidylester compositions and a process for their manufacture: pat. USA 2003/0004281A1 / Smits J., Marx E., Koopmans P. et al. – Publ. 01.02.2003.
- Беспалько Ю.Н. Особенности каталитического поведения оснований в реакции алифатических карбоновых кислот с  $\alpha$ -оксиью / Ю.Н. Беспалько, Е.Н. Швед, Н.М. Олейник // Теор. и эксперим. Химия. – 2008. – Т.44, № 5. – С. 292-297.
- Сорокин М.Ф. О механизме реакций моноэпоксидных соединений с карбоновыми кислотами / М.Ф. Сорокин, Э.Л. Гершанова // Кинетика и катализ. – 1967. – Т. 8, № 3. – С. 512-519.
- Шпанько И.В. Кинетика и механизм реакции фенилоксирана с бензойными кислотами в присутствии галогенидов и бензоатов тетраэтиламмония / И.В.Шпанько, И.В. Садовая // Украинский химический журнал. – 2006. – Т. 72, № 9. – С. 42-47.
- Usachov V.V. Acidolysis of epichlorohydrin by acetic acid in the presence of tetraethylammonium bromide / V.V. Usachov, E.N. Shved // Mendeleev Commun. – 2002. – No 3. – P. 113-114.
- Справочник химика. Т.3 / под редакцией Б.П. Никольского. – М.: Химия, 1964. – 1008 с.
- Вольский К.П. Методы получения и очистки некоторых четвертичных аммониевых солей, применяемых в полиграфии. / К.П. Вольский, И.В. Хвостов. – М.: НИИТЭ Хим., 1975. – 8 с.
- Швед Е.Н. Каталитическое раскрытие оксиранового цикла при ацидолизе эпихлоргидрина уксусной кислотой в присутствии аминов и тетраэтиламмоний галогенидов/ Е.Н. Швед, В.В. Усачев, Е.И. Козорезова. // Украинский химический журнал. – 2007. – Т. 73, № 11-12. – С. 113-117.
- Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л. «Химия», 1977. – 335 с.
- Моделирование механизма катализа аминами ацидолиза эпихлоргидрина алифатическими и ароматическими карбоновыми кислотами. / М.А. Синельникова, Е.Н. Швед, В.В. Усачев, Н.М. Олейник // Теор. и эксперим. химия. – 2010. – Т. 46, №3. – С. 164-170.

Поступила в редакцию 13.09.2013 г.

УДК 543.57;546.185,546.732,546.742,546.562

### ТЕРМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПОТРІЙНИХ АКВААМІНОДИФОСФАТІВ КОБАЛЬТУ(II)-НІКЕЛЮ(II)-КУПРУМУ(II)

Н.М. Прокопчук

Національний університет біоресурсів і природокористування України, м. Київ.

Методом комплексного термічного аналізу досліджено вперше синтезовані аморфні акваамінодифосфати кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II), що мають загальну формулу  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_z(\text{P}_2\text{O}_7)_y \cdot n(\text{NH}_3) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$ , де  $x=1,0 \dots 2,0$ ;  $y=1,5 \dots 2,0$ ;  $n=5,5 \dots 8,1$ ;  $m=5,2 \dots 7,1$ . Згідно з результатами диференційно-термічного аналізу, термоліз цих сполук відбувається однотипно, кінцеві продукти кристалічні та ізоструктурні  $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Визначено, що дифосфати є твердим розчином заміщення. Послідовність термічних перетворень встановлено за даними хімічного аналізу, паперової хроматографії та інфрачервоної спектроскопії.

*Ключові слова:* акваамінодифосфати кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II), твердий розчин заміщення, комплексний термічний аналіз, криві ДТА і ДТГ.

**Вступ.** Нові функціональні матеріали на основі неорганічних фосфатів знаходять все більш широке застосування в сучасній техніці та сільському господарстві [1–6]. Це стимулює проведення досліджень метою яких є покращення певних характеристик вже відомих фосфатів або пошук нових перспективних сполук. Для дослідження фізико-хімічних властивостей нових фосфатних матеріалів, встановлення меж їхньої термостабільності і умов виділення безводних сполук широко використовується термічний аналіз [7–9].

Метою даної роботи було вивчення закономірностей термічних перетворень аморфних акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II) та дослідження умов утворення з них кристалічних безаміачних зневоднених подвійних дифосфатів, що не були описані в літературі раніше.

**Експериментальна частина.** Комплексний термічний аналіз фосфатів у режимі динамічного нагрівання здійснювали за допомогою дериватографу Q-1500 D. Нагрівання зразків проводили у повітряній атмосфері, використовуючи платинові конічні тиглі.

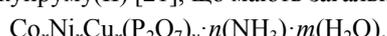
Рентгенофазовий аналіз проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-УМ1, використовуючи монохроматичне  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання. У якості монохроматора використовувався монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів  $2\theta$   $4 \dots 80^\circ$ . Крок сканування складав  $0,05^\circ$ , час експозиції в точці -  $3 \dots 9$  с. Зареєстровані дифракційні максимуми апроксимували функцією псевдо-Фойгхта, виділяючи  $\text{Ka}_1$ -компонент. Розрахунок параметрів елементарної комірки кристалічної решітки твердих дифосфатів, індиціювання рентгенограм та фазовий аналіз здійснювали з використанням комп'ютерних програм, розроблених на основі методик [10, 11].

ІЧ спектри записували за допомогою спектрофотометра Specord 75-IR. Зразок для зйомки готували у вигляді спресованої з KBr таблетки, яка містила 0,2-0,3 мас. % досліджуваної речовини.

Визначення аніонного складу фосфатів проводили методом якісної та кількісної висхідної паперової хроматографії [12, 13].

Вміст купруму(II) визначали йодометрично, нікелю(II) – ваговим методом у вигляді диметилгліоксимату [14, 15], кобальту(II) – з  $\beta$ -нітрозоз- $\alpha$ -нафтолом – фотометричним методом [16, 17], фосфору (в перерахунку на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) – ваговим хінолін-молібденовим методом [18], аміаку – відгонкою під вакуумом на апараті Сереньєва [19, 20].

**Результати і їх обговорення.** Досліджено аморфні потрійні акваамінодифосфати кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II) [21], що мають загальну формулу



де  $x=1,0 \dots 2,0$ ;  $y=1,5 \dots 2,0$ ;  $n=5,5 \dots 8,1$ ;  $m=5,2 \dots 7,1$  і є твердим розчином заміщення (табл. 1).

Результати РФА показали, що синтезовані фосфати – рентгеноаморфні.

Аналіз результатів диференційно-термічного аналізу синтезованих акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II) (рис. 1), свідчить про те,

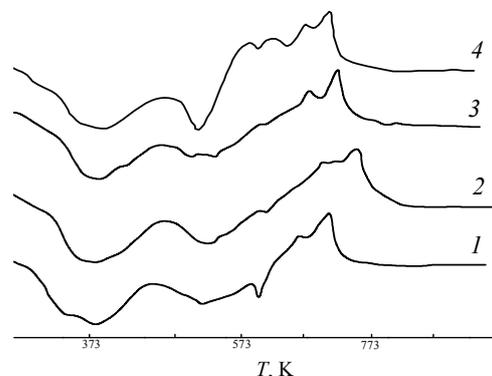


Рис. 1. Криві ДТА:

- $\text{Co}_{2,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 2,7\text{NH}_3 \cdot 3,1\text{H}_2\text{O}$  (1);  
 $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$  (2);  
 $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0} \cdot 4,0\text{NH}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  (3);  
 $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 5,7\text{NH}_3 \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$  (4)

що термоліз цих сполук відбувається аналогічно і лише дещо змінюється інтенсивність окремих термічних ефектів та відбувається їх зміщення за температурами.

Таблиця 1

Визначення складу потрійних акваамінодифосфатів кобальту(II) -нікелю(II)-купрум(II)

Задане мольне співвідношення CoO : NiO : CuO	Компоненти продуктів						
	CoO	NiO	CuO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
				PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>		
Знайдено, %:							
2 : 1 : 1	18,96	9,51	10,05	35,86		11,71	14,18
				6,0	94,0		
1 : 2 : 1	9,32	17,52	8,95	33,92		16,18	14,11
				4,0	96,0		
1 : 1 : 2	9,03	8,99	18,77	33,45		16,19	13,46
				6,0	94,0		
1 : 1 : 1	12,46	11,76	11,71	33,61		15,31	14,82
				5,0	95,0		
Брутто-формула речовини за компонентним складом:							
2 : 1 : 1	1,00CoO·0,50NiO·0,50CuO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·2,73NH <sub>3</sub> ·3,12H <sub>2</sub> O						
1 : 2 : 1	0,50CoO·1,00NiO·0,50CuO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·3,98NH <sub>3</sub> ·3,28H <sub>2</sub> O						
1 : 1 : 2	0,50CoO·0,50NiO·1,00CuO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·4,04NH <sub>3</sub> ·3,57H <sub>2</sub> O						
1 : 1 : 1	0,66CoO·0,66NiO·0,66CuO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·3,80NH <sub>3</sub> ·3,48H <sub>2</sub> O						
Хімічна формула:							
2 : 1 : 1	Co <sub>2,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> ·5,5NH <sub>3</sub> ·6,2H <sub>2</sub> O						
1 : 2 : 1	Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>2,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> ·8,0NH <sub>3</sub> ·6,6H <sub>2</sub> O						
1 : 1 : 2	Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>2,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub> ·8,1NH <sub>3</sub> ·7,1H <sub>2</sub> O						
1 : 1 : 1	Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,5</sub> ·5,7NH <sub>3</sub> ·5,2H <sub>2</sub> O						

Всі кінцеві продукти термолізу – кристалічні та ізоструктурні Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [22], параметри елементарних комірок наведено у табл. 2, а рентгенівські спектри – на рис. 2.

Таблиця 2

Кристалохімічні характеристики продуктів термолізу потрійних акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-купрум(II) (сингонія – моноклінна)

Формула сполуки	Параметри елементарної комірки				V, нм <sup>3</sup>
	a, нм	b, нм	c, нм	β, град	
Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>1,5</sub>	0,6636(4)	0,8191(4)	0,4474(3)	104,96	0,2348
Co <sub>2,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub>	0,6651(6)	0,8199(6)	0,4482(5)	104,92	0,2362
Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>2,0</sub> Cu <sub>1,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub>	0,6628(6)	0,8214(7)	0,4491(6)	105,55	0,2355
Co <sub>1,0</sub> Ni <sub>1,0</sub> Cu <sub>2,0</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2,0</sub>	0,6640(3)	0,8190(3)	0,4461(2)	104,62	0,2347

Для детального термічного аналізу було обрано зразок з рівними мольними кількостями катіонів Co<sub>1,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Cu<sub>1,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1,5</sub>·5,7NH<sub>3</sub>·5,2H<sub>2</sub>O (рис. 3). Зокрема, за формою ТГ-кривої встановлено, що процес зневоднення та втрати аміаку відбувається у широкому температурному інтервалі (приблизно від 326 до 785 К) щонайменше за чотирма стадіями: перша від 333 до 460 К, друга від 463 до 570 К, третя від 575 до 650 К і четверта від 653 до 738 К.

Процес втрати маси зразком супроводжується, відповідно до кривих ДТА і ДТГ, як мінімум шістьма ендотермічними ефектами, причому деякі з них накладаються один на другий (рис. 3). Із них найбільш виражені ефекти з мінімумами при 363, 493, 598, 641 і 683 К. Причому ефекти з мінімумами при 493 і 513 К повністю не розділяються.

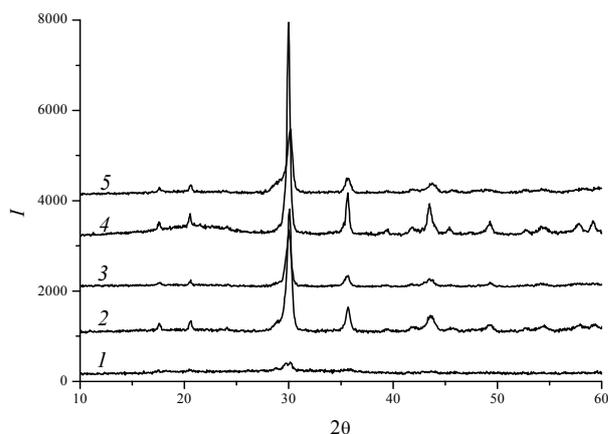
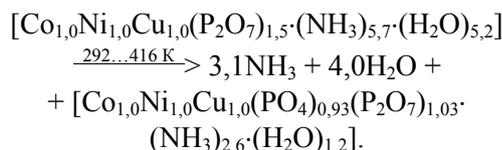


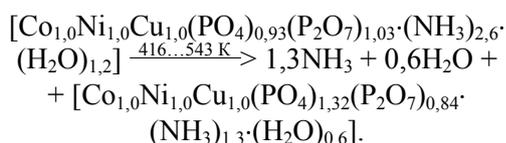
Рис. 2. Дифрактограми продуктів термолізу Co<sub>1,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Cu<sub>1,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1,5</sub>·5,7NH<sub>3</sub>·5,2H<sub>2</sub>O при: 1 – 668 К; кінцевих продуктів: 2 – Co<sub>1,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Cu<sub>1,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>1,5</sub>; 3 – Co<sub>2,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Cu<sub>1,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2,0</sub>; 4 – Co<sub>1,0</sub>Ni<sub>2,0</sub>Cu<sub>1,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2,0</sub>; 5 – Co<sub>1,0</sub>Ni<sub>1,0</sub>Cu<sub>2,0</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2,0</sub>

При 716 К спостерігається максимум екзотермічного ефекту, у даному випадку, судячи з кривої ДТГ, екзотермічний ефект накладається на менший за величиною енергії ендотермічний.

Дані кількісної паперової хроматографії продуктів термолізу (табл. 3) показали, що видалення перших трьох молекул аміаку і чотирьох молекул води на першій стадії розкладання супроводжується деструкцією дифосфатного аніону, зразок, аналогічно до вихідного рентгеноаморфний (рис. 2, крива 1):



У інтервалі від 416 до 543 К, згідно кривих ДТА і ДТГ, відбувається два майже не розділених між собою ендотермічних ефекти, що супроводжуються поглибленням деструкції аніону та видаленням 1,3 моль NH<sub>3</sub> і 0,6 моль H<sub>2</sub>O. Схему цього етапу можна зобразити наступним чином:



При подальшому підвищенні температури відбувається зменшення вмісту в продуктах нагрівання монофосфат- і зростання дифосфат-йонів (табл. 3), видаляється близько 90 % води і аміаку від їх початкової кількості:

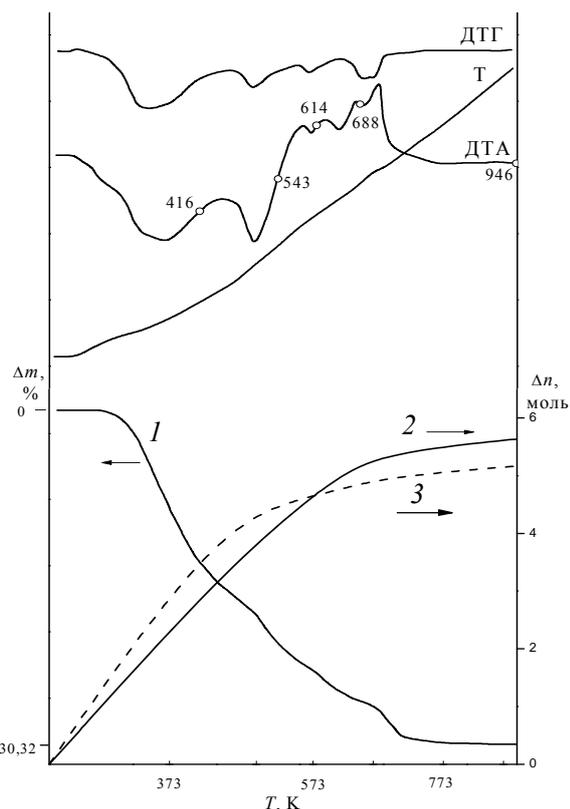
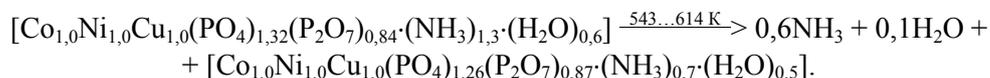
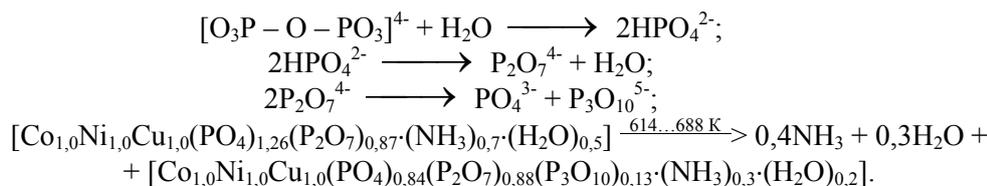


Рис. 3. Криві ДТА і ДТГ  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 5,7\text{NH}_3 \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ :  $\Delta m$  – зміна маси (%),  $\Delta n$  – втрата летких компонентів (моль),  $T$  – температура;  $\circ$  – точки відбору зразків для досліджень, 1 – загальна втрата маси зразку при динамічному нагріві зі швидкістю 5,0 К·хв<sup>-1</sup>; 2 – втрата NH<sub>3</sub> і 3 – втрата H<sub>2</sub>O з речовини при нагріванні

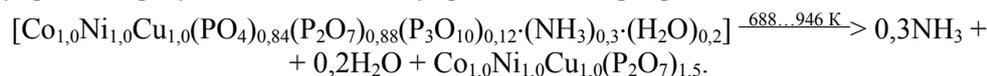
Таблиця 3  
Зміна елементного і хімічного складу акваамінодифосфату кобальту(II)-ніколу(II)-купруму(II) в процесі нагріву

T, К	Брутто-склад зразків за даними хімічного аналізу	Розподіл P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , відн. %			Видалено H <sub>2</sub> O і NH <sub>3</sub> з вих. сполуки, моль	
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>5-</sup>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Вихідний	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·5,7NH <sub>3</sub> ·5,2H <sub>2</sub> O	–	~100	–	0	0
416	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·2,6NH <sub>3</sub> ·1,2H <sub>2</sub> O	31,33	68,67	–	3,1	4,0
543	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·1,3NH <sub>3</sub> ·0,6H <sub>2</sub> O	44,09	55,91	–	4,4	4,6
614	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0,7NH <sub>3</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	41,76	58,24	–	5,0	4,7
688	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·0,3NH <sub>3</sub> ·0,2H <sub>2</sub> O	27,56	58,80	13,64	5,4	5,0
946	1,0CoO·1,0NiO·1,0CuO·1,5P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	~100	–	5,7	5,2

Видалення практично всієї води і аміаку при нагріванні зразку до 688 К супроводжується поглибленням конденсації аніону. Утворення триполіфосфату починається після завершення ендотермічного ефекту з мінімумом при 683 К. Враховуючи уявлення про процеси внутрішньомолекулярного гідролізу фосфатів та термічного диспропорціонування поліфосфатів, схему цього етапу термічних перетворень можна показати так:



Вище 688 К на кривих ДТА і ДТГ спостерігається екзотермічний ефект, що накладається на ендотермічний. При цьому із рентгеноаморфної маси кристалізується нова фаза (рис. 2, крива 2) рентгенограма кінцевого продукту загалом відповідає рентгенівському спектру  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [22]. Параметри елементарної комірки (просторова група  $I 2/c$  (15)) наведено у табл. 2. Процес супроводжується спрощенням аніонного складу зразків за рахунок зниження вмісту триполі- і монофосфатів:



Згідно з даними ІЧ спектроскопії (рис. 4), у всіх спектрах зразків, відібраних у інтервалі 416...688 К, проявляються коливання, які є характерними для молекул води і аміаку. У області 3500...2600  $\text{cm}^{-1}$  спостерігається сильна широка смуга поглинання, яка відноситься до валентних коливань води та координованих молекул аміаку. При 1620...1600  $\text{cm}^{-1}$  наявні максимуми поглинання, що можуть відповідати деформаційним коливанням і молекул води, і аміаку. У області 1460...1400  $\text{cm}^{-1}$  спектрів аміакатів фіксується смуга поглинання, яку можна пояснити формуванням додаткового водневого зв'язку між молекулами аміаку та аніоном, що супроводжується усередненням електронної густини по всьому ланцюгу взаємодіючих атомів [23, 24]. При зростанні температури та повному видаленні координованих молекул з досліджених фосфатів вищезазначені смуги, що характерні для молекул аміаку і води, зникають (рис. 4, спектри 5-8). Смуги, що спостерігаються при 720...540  $\text{cm}^{-1}$ , відповідають коливанням груп  $\text{PO}_2$ ,  $\text{OPO}$  для дифосфатного аніону [25]. У межах 510...465  $\text{cm}^{-1}$  спостерігаються валентні коливання зв'язків  $\text{M-N}$  і  $\text{M-O}$  [26, 27].

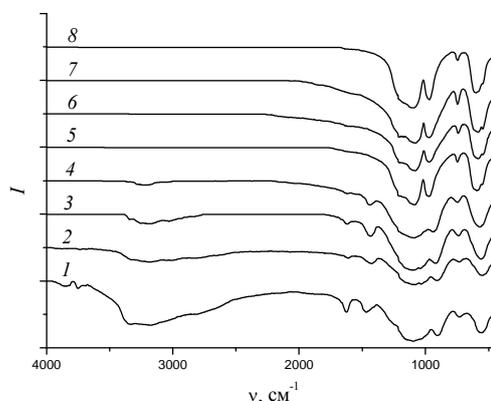


Рис. 4. ІЧ спектри продуктів нагріву  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5} \cdot 5,7\text{NH}_3 \cdot 5,2\text{H}_2\text{O}$ : 1 – 416; 2 – 543; 3 – 614; 4 – 688; 5 – 946 К; 6 –  $\text{Co}_{2,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$ ; 7 –  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$ ; 8 –  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$

**Висновки.** За результатами виконаних досліджень термічних перетворень акваамінодифосфатів кобальту(II)-нікелю(II)-купруму(II) вперше визначено умови утворення чотирьох потрійних дифосфатів складу  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{1,5}$ ,  $\text{Co}_{2,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$ ,  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{2,0}\text{Cu}_{1,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$ ,  $\text{Co}_{1,0}\text{Ni}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}(\text{P}_2\text{O}_7)_{2,0}$ , які ізоструктурні  $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  і є твердим розчином заміщення.

## РЕЗЮМЕ

Впервые описаны результаты комплексного термического анализа гидратированных аммиачных дифосфатов кобальта(II)-никеля(II)-меди(II). Установлена последовательность процессов, которые происходят при одновременном выделении аммиака и воды. Показано, что конечные продукты термолиты изоструктурны безводному дифосфату цинка и являются твердым раствором замещения.

*Ключові слова:* акваамінодифосфати кобальта(II)-нікелю(II)-меди(II), твердий розчин заміщення, комплексний термічний аналіз, криві ДТА і ДТГ.

## SUMMARY

It is the first time data from complex thermal analysis of Cobalt(II)-Nickel(II)-Copper(II) aquaammine diphosphates were described. The sequence of processes occurring during simultaneous water and ammonia extraction was established. It was shown that end products of thermolysis were isostructural with anhydrous Zinc diphosphate and were substitutional solid solution.

*Keywords:* Cobalt(II)-Nickel(II)-Copper(II) aquaammine diphosphates, substitutional solid solution, complex thermal analysis, DTA and DTG curves.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Неорганические фосфатные материалы / Под ред. Т. Каназава. – К. : Наукова думка, 1998. – 298 с.
2. Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. – К. : Наукова думка, 1987. – 216 с.
3. Констант З.А. Фосфаты двухвалентных металлов / З.А. Констант, А.П. Диндуне. – Рига: Зинатне, 1987. – 371 с.

4. Комплексні азотовмісні фосфати і їх вплив на життєздатність і продуктивність корисних комах / В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко, Т.Б. Аретинська та ін. // Біоресурси і природокористування. – 2010. – Т. 2, № 1-2. – С. 34-39.
5. Пат. 33163 Україна, МПК А01 К 67/00. Спосіб вирощування дубового шовкопряда / В.О. Трокоз, Т.Б. Аретинська, В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук (Україна). – № у 2008 011813; Заявл. 12.02.2008; Опубл. 10.06.2008. Бюл. № 11. – 7 с.
6. Synthesis of Cobalt-Zinc Phosphates Temped by Polyamines / Y. Ding, N. Li, A. Lu and ath. // Crystallization and Materials Science of Modern Artificial and Natural Crystals / Edited by E. Borisenko, Publisher: InTech. – 2012. – P. 139-154.
7. Синтез і термічні перетворення подвійного акваамінодифосфату цинку-кадмію / Д.А. Савченко, В.А. Копілевич, Л.В. Войтенко та ін. // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 6. – С. 155-158.
8. Антрапцева Н.М. Термические превращения дифосфатов твердого раствора  $\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / Н.М. Антрапцева, Н.В. Ткачова // Украинский химический журнал. – 2011. – Т.77, № 9. – С. 12-15.
9. Синтез и термические превращения двойных аммонийсодержащих полифосфатов никеля и кобальта / Вестник БГУ. – 2009. – Сер. 2. – № 2. – С. 12-15.
10. Нахмансон М.С. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами / М.С. Нахмансон, В.Г. Фекличев. – Л.: Машиностроение, 1990. – 357 с.
11. The influence of Zr alloying on the structure and properties of  $\text{Al}_3\text{Ti}$  / Karpets M.V., Milman Yu.V., Varabash O.M. et al. // Intermetallics. – 2003. – Vol. 11. – P. 241-249.
12. Белявская Т. А. Хроматография неорганических веществ (практическое руководство) / Т.А. Белявская, Т.А. Большова, Г.Д. Брыкина. – М.: Высшая школа, 1986. – 207 с.
13. Продан Е. А. Триполифосфаты и их применение / Е.А. Продан, Л.И. Продан, Н.Ф. Ермоленко. – Минск: Наука и техника, 1969. – 536 с.
14. Пешкова В.М. Аналитическая химия никеля. Сер. Аналитическая химия элементов / В.М. Пешкова, В.М. Савостина. – М.: Наука, 1966. – 199 с.
15. Посыпайко В.И. Химические методы анализа / В.И. Посыпайко, Н.А. Козырева, Ю.П. Логачева – М.: Высшая школа, 1989. – 448 с.
16. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. Сер. Аналитическая химия элементов / И.В. Пятницкий – М.: Наука, 1965. – 260 с.
17. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. Сер. Аналитическая химия элементов / И.В. Пятницкий – М.: Наука, 1965. – 260 с.
18. Удобрения минеральные. Методы анализа: ГОСТ 20851.1 – 75 (СТ СЭВ 2531 – 80, СТ СЭВ 2532 – 80, СТ СЭВ 3369 – 81), ГОСТ 20851.2 – 75 – ГОСТ 20851.4 – 75. – [Введ. 01.01.76.] – М.: Изд – во стандартов, 1983. – 75 с.
19. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия: в 2-х книгах / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Кн. 2. – С. 481-846.
20. Агрохімічний аналіз / М.М. Городній, В.А. Копілевич, А.Г. Сердюк, В.П. Каленський. – К.: Вища шк., 1995. – 319 с.
21. Пат. 23974 Україна, МПК С01В 25/45. Аморфний потрійний акваамінопірофосфат нікелю(II)-кобальту(II)-міді(II) / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко (Україна); заявник і патентотримач Національний аграрний університет. – № у 2007 01859; заявл. 22.02.2007; опубл. 11.06.2007, Бюл. № 8.
22. Calvo C. The Crystal Structure and Phase Transition of beta- $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  / C. Calvo // Canadian Journal of Chemistry. – 1965. – No 43. – P. 1147-1153.
23. Шевченко Ю.Н. Координационные соединения 3d-переходных металлов с гидроборат-анионами: автореф. докт. дис... канд. хим. наук: спец. 02.00.01 “Неорганічна хімія” / Ю.Н. Шевченко. – М, 1991. – 38 с.
24. Roscioli J.R. Quantum structure of the intermolecular proton bond / J.R. Roscioli, L.R. McCunn, M.A. Johnson // Science. – 2007. – Vol. 316, No 5822. – P. 249-254.
25. Атлас ИК спектров фосфатов. Двойные моно- и дифосфаты / Под. ред. В.В. Печковского. – М.: Наука, 1990. – 244 с.
26. Накамото К. ИК спектры неорганических и координатных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
27. ИК-спектроскопия в неорганической технологии / Р.Ю. Зинюк, А.Г. Балыков, И.Б. Гавриленко, А.М. Шевяков. – Л.: Химия, 1983. – 160 с.

*Надійшло до редакції 20.07.2013 р.*

УДК: 543.432:535.6:54.04

## ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ПОЛНОГО ЦВЕТОВОГО РАЗЛИЧИЯ И ПОКАЗАТЕЛЯ ЖЕЛТИЗНЫ – КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПЕЛАРГОНИДИНА

А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, И.С. Ефимова

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, г. Одесса

На основании данных спектрофотометрических исследований водных растворов пеларгонидина в широком интервале кислотности (рН) рассчитаны цветометрические функции показателя желтизны и полного цветового различия. Показана принципиальная возможность их применения для изучения кислотно-основных равновесий и определения констант ионизации пеларгонидина в водных растворах.

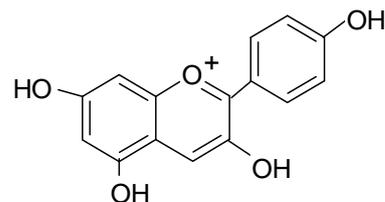
*Ключевые слова:* полное цветовое различие, показатель желтизны, кислотно-основные свойства, константы ионизации, пеларгонидин.

**Введение.** Для детального изучения и практического использования пищевых красителей, биологически активных добавок и др. необходимо оперировать их основными физико-химическими характеристиками в растворах различной природы. Особенно важно определение показателей констант ионизации (рК) их функционально-аналитических групп, поскольку величина рК определяет протекание кислотно-основных реакций в данной среде, их направление и интенсивность, характер электростатических взаимодействий, а также влияет на все транспортные свойства вещества в живых организмах [1–3]. Определение рК – задача классических физико-химических методов, таких как спектрофотометрия (СФМ), кондуктометрия, потенциометрия и их модификаций [4–6]. Модернизация существующих подходов остается важной задачей, однако не менее актуальным является поиск новых способов изучения протолитических равновесий в растворах. На сегодняшний день перспективным является цветометрия – направление о способах количественного описания цвета объектов различной природы, выделившиеся из цветоведения и колористики [7, 8]. Использование подходов цветометрии в химии объединяют как метод химической цветометрии (МХЦ), который заключается в расчете цветовых координат объектов на основе имеющихся спектральных характеристик химических систем, а также позволяет различать спектрально близкие вещества и получать новые данные о них [9–14]. Данный метод оперирует так называемыми цветометрическими функциями (ЦФ): насыщенностью, светлотой, показателем желтизны ( $Y_I$ ), полными цветовыми различиями ( $\Delta E$ ) и др. [8]. Авторами [15] показана принципиальная возможность использования МХЦ для определения рК в растворах. Ранее нами [16] изучены особенности применения функций  $\Delta E$  для количественного описания кислотно-основных равновесий в модельных водных растворах синтетических красителей.

Одним из наиболее распространенных классов красителей растительного происхождения являются антоцианидины (АЦН), которые используются как пищевые красители, компоненты биологически активных добавок и кислотно-основные индикаторы, что обусловлено их физико-химическими характеристиками и особенностями строения. Известно [17, 18], что АЦН в зависимости от кислотности среды могут находиться в нескольких кислотно-основных формах, существующих в узких интервалах рН, и характеризуются соответствующей константой ионизации. Среди существующих АЦН применение находят цианидин (3,5,7,3'4'- пентагидроксибензфлавилий хлорид) и пеларгонидин (3,5,7,4' – тетрагидроксибензфлавилий хлорид) как компоненты пищевого красителя Е163 [19] и биологически активных добавок [20, 21].

Цель данной работы состояла в изучении принципиальной возможности использования цветометрических функций – показателя желтизны и полного цветового различия для определения рК пеларгонидина (ПН) в водных растворах.

**Экспериментальная часть.** Рабочий раствор ПН готовили экстракционным выделением из растительного материала. Для этого 3,00 г измельченных сухих цветков пеларгонии (*Pelargonium zonale* (L.) L'Hér. Ex Ait.) заливали 100 мл водно-спиртового раствора (30:70 об.%) и оставляли на сутки, периодически встряхивая [22]. Полученные экстракты очищали согласно методике [23], количественно переносили в мерную колбу на 250 мл и доводили дистиллированной водой до метки. При изучении протолитических равновесий в растворах ПН регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-СПЕКТР», С.-Петербург, РФ) в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см в диапазоне длин волн 380 ÷ 780 нм. Для определения рК красителя в ряд мерных колб объемом 50 мл вносили по 3 мл



основного раствора ПН, в каждой создавали кислотность среды в диапазоне рН 1 ÷ 14 через единицу значений рН. При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений рК дискретность изменения кислотности уменьшали до 0,25 единицы рН. Известно [24], что содержание этанола до 10% заметно не влияет на величину рК, поэтому полученные величины констант ионизации ПН можно отнести к водным растворам. Использовали следующие ЦФ:  $L, A, B$  координаты цвета в равноконтрастной системе CIELAB (равные расстояния между точками, отвечающим разным цветам в этом пространстве, в любых его частях, позволяет ввести удобную меру для количественного описания цвета), где координата  $L$  описывает светлоту исследуемого раствора, а координаты  $A, B$  – положение цвета в цветовом пространстве в диапазоне от зеленого до пурпурного и от синего до желтого соответственно;  $X, Y, Z$  – координаты цвета в системе CIEXYZ;  $\Delta E_{76}$  – полное цветовое различие в системе CIELAB, являющееся математической разностью координат двух цветов и  $Y_I$  – показатель желтизны, описывающий изменение цвета образца от белого до желтого. Координаты цвета получали методом избранных ординат с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра, а ЦФ  $Y_I$  и  $\Delta E_{76}$  рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно:

$$Y_I = 100(1,28X - 1,06Z)/Y, \tag{1}$$

где  $X, Y, Z$  – координаты цвета в системе CIEXYZ.

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}, \tag{2}$$

где  $\Delta L = L_1 - L_2$ ,  $\Delta A = A_1 - A_2$ ,  $\Delta B = B_1 - B_2$ ;  $L, A, B$  – координаты цвета в системе CIELAB.

Все расчеты проводили с помощью созданной нами программы «Цветометрический калькулятор». Необходимую кислотность создавали с помощью растворов серной кислоты и гидроксида натрия, рН контролировали с помощью иономера И-130М (ПО «Измеритель», Гомель, Республика Беларусь), откалиброванного по стандартным буферным растворам, в комплекте со стеклянным индикаторным электродом ЭСЛ-63-07, хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 и термокомпенсатором ТКА-7. В работе использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.».

**Результаты и их обсуждение.** При исследовании протолитических свойств ПН с целью идентификации его экстрактов зарегистрированы электронные спектры светопоглощения в интервале длин волн 400 ÷ 600 нм при рН 2 и сопоставлены с литературными данными [22].

Как видно из рис. 1 полученный спектр (1) практически не отличается от приведенного (2) в работе [22]. Полосы поглощения широкие, с видимыми перегибами и размытыми максимумами при  $510 \pm 5$  нм, что говорит о присутствии лабильной хромофорной системы сопряженных связей и влиянии присутствующих в молекуле ПН ауксохромов. Можно прогнозировать, что кислотно-основные формы данного органического соединения находятся в динамическом равновесии, характеризующиеся соответствующей величиной рК. С целью изучения кислотно-основных равновесий и определения рК ПН по результатам проведенных нами спектрофото-

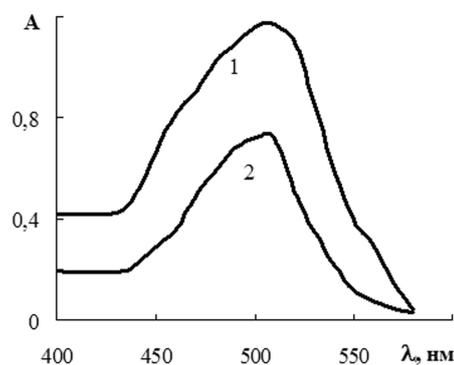


Рис. 1. Электронные спектры светопоглощения пеларгонидина (рН 2): 1 – спектр исследуемого экстракта; 2 – спектр из работы [22]

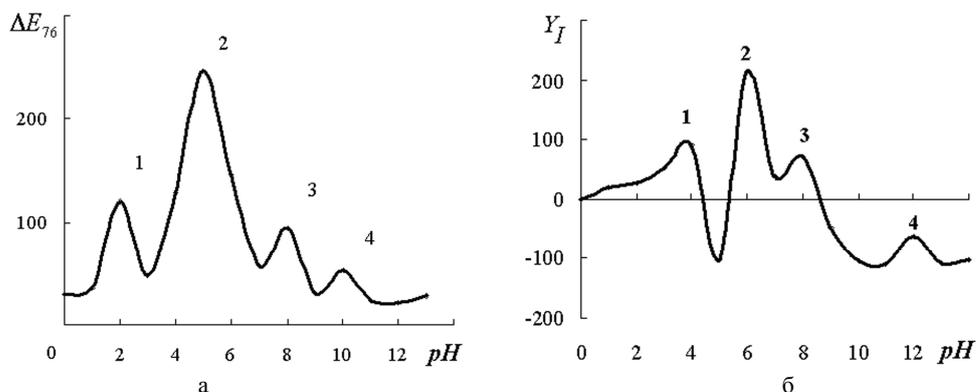


Рис. 2. Зависимость величины цветометрической функции от кислотности среды: а) полное цветовое различие; б) показатель желтизны

метрических исследований его водных растворов при варьировании кислотности и соответствующих расчетов построены кривые зависимостей (рис. 2) цветометрических функций  $\Delta E_{76}$  и  $Y_I$  от pH среды.

Как видно из рис. 2 форма представленных кривых в исследуемом диапазоне значений pH указывает на существование пяти форм красителя, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды. Известно, что для абсолютно белого тела  $Y_I = 0$ , для желтых и красных –  $Y_I > 0$ ; синих и зеленых –  $Y_I < 0$ . Точки перегиба на кривой зависимости величины  $Y_I$  от pH отвечают областям перехода из одной формы в другую. Нахождением абсциссы каждого максимума (рис. 2) получают соответствующие значения pH, численно равные величинам рК ПН в растворе. Максимумы на кривых (рис. 2) подтверждают наличие 4 значений рК (таблица) для разных форм молекулы ПН в растворе, каждая из которых характеризуется определенными значениями  $Y_I$ , знак которого указывает на окраску раствора реагента в широком диапазоне кислотности среды и величиной  $\Delta E_{76}$ . С целью проверки правильности полученных ре-

Таблица

Константы ионизации пеларгонидина (n=3, P=0,95)

$pK_{SCD}$ [25]	$pK\Delta E_{76}$	$pKY_I$	$pK_{CFM}$	$pK_{расч}$
$4,00 \pm 0,14$	$3,85 \pm 0,12$	$3,80 \pm 0,13$	$3,95 \pm 0,14$	–
$6,00 \pm 0,13$	$6,10 \pm 0,14$	$6,15 \pm 0,13$	–	–
$8,00 \pm 0,12$	$7,95 \pm 0,15$	$7,90 \pm 0,14$	–	7,73
$12,00 \pm 0,11$	$11,90 \pm 0,13$	$11,95 \pm 0,13$	$11,84 \pm 0,15$	–

зультатов нами определены рК двух гидроксильных групп спектрофотометрически, а также рассчитаны рК одного из фенольных гидроксильных групп молекулы пеларгонидина в среде программного пакета Marvin 5.9.1 методами QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship – количественная взаимосвязь структура-свойство), которые используют в качестве дескрипторов промежуточные результаты квантово-химических расчетов [25, 26]. Для сравнения полученных значений рК ПН с использованием  $\Delta E_{76}$  и  $Y_I$ , в таблице приведены ранее полученные результаты по определению рК с использованием функции SCD. Цветометрическая функция SCD – удельное различие цвета, используется для определения констант ионизации красителей в растворах методом химической цветометрии [15, 27], вычисляется согласно выражению (3):

$$SCD = \Delta S / \Delta pH, \quad (3)$$

где  $\Delta pH = pH_1 - pH_2$ ;  $\Delta S = |S_1 - S_2|$ ;  $S_1, S_2$  – насыщенность цвета исследуемых растворов при  $pH_1$  и  $pH_2$  соответственно.

Цветометрическую функцию насыщенности цвета рассчитывали по формуле (4):

$$S = \sqrt{(A)^2 + (B)^2}, \quad (4)$$

где А и В координаты цвета в системе CIELAB.

Как видно из рис. 2 и таблицы количество определенных нами констант соответствует количеству ионогенных групп, способных к кислотно-основной диссоциации. Значения рК, полученные с использованием ЦФ  $Y_I$  и  $\Delta E_{76}$  коррелируют между собой и установленными нами ранее [27], а также близки по величине с определенными спектрофотометрически и рассчитанными теоретически. Это указывает на достоверность полученных результатов и принципиальную возможность использования данных ЦФ для исследования протолитических равновесий в растворах красителей без необходимости оперирования равновесными концентрациями соответствующих ионно-молекулярных форм. Для выявления преимуществ предлагаемых ЦФ перед функцией SCD рассмотрим логическую цепочку необходимых расчетов при использовании каждой из ЦФ:

SCD: 1) Спектр поглощения → 2) Координаты цвета XYZ → 3) Координаты цвета LAB → 4) Насыщенность цвета S → 5) Удельное различие цвета SCD.

$\Delta E_{76}$ : 1) Спектр поглощения → 2) Координаты цвета XYZ → 3) Координаты цвета LAB → 4) Полное цветовое различие  $\Delta E_{76}$ .

$Y_I$ : 1) Спектр поглощения → 2) Координаты цвета XYZ → 3) Показатель желтизны  $Y_I$ .

Как видно, использование ЦФ  $\Delta E_{76}$  и  $Y_I$  позволяет рациональнее алгоритмизировать, автоматизировать, упростить и сократить математический аппарат по сравнению с существующими подходами метода химической цветометрии и классических физико-химических методов, давая при этом удовлетворительные результаты.

**Выводы.** На основании данных спектрофотометрических исследований растворов пеларгонидина в интервале кислотности среды pH 1 ÷ 14 рассчитаны ЦФ показателя желтизны и полного цветового различия. На примере пеларгонидина показана принципиальная возможность использования указанных ЦФ при изучении протолитических равновесий и для определения констант ионизации красителей в водных растворах.

В целом следует отметить, что применение показателя желтизны и полного цветового различия позволяет упростить математический аппарат и легко автоматизировать расчеты по сравнению с существующими подходами метода химической цветиметрии и классическими физико-химическими методами.

#### РЕЗЮМЕ

На підставі даних спектрофотометричних досліджень водних розчинів пеларгонідину в широкому інтервалі кислотності (рН) розраховані кольориметричні функції показника жовтизни і повного кольорового розрізнення. Показана принципова можливість їх застосування для вивчення кислотно-основних рівноваг та визначення констант іонізації пеларгонідину у водних розчинах.

*Ключові слова:* повне кольорне розрізнення, показник жовтизни, кислотно-основні властивості, константи іонізації, пеларгонідин.

#### SUMMARY

The calculations of chromaticity yellowness index function and the CIE color difference function were made for pelargonidin aqueous solutions based on the array of spectrophotometry data in a wide range of medium's acidity (pH). It was shown the principal possibility to use these chromaticity functions for acid-base equilibria study and ionization constants determination of pelargonidin in water solutions.

*Keywords:* CIE color difference, yellowness index, acid-base properties, ionization constants, pelargonidin.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шорина Н.В. Протолитические свойства фенолов гваяцильного ряда в системе вода – ацетон / Н.В. Шорина, Д.С. Косяков, К.Г. Боголицын // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, вып. 1. – С. 27.
2. Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций / В.В. Азатян, Е.Т. Денисов. – М.: Черногловка, 1997. – 267 с.
3. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты / В.А. Рогинский. – М.: Наука, 1988. – 242 с.
4. Potentiometric determination of aqueous dissociation constants of flavonols sparingly soluble in water / J.M. Herrero-Martinez, C. Repolles, E. Bosch et al. // Talanta. – 2007. – Vol. 74. – P. 1008-1013.
5. Мчедлов-Петросян Н.О. Современные методы экспериментального определения констант диссоциации органических кислот в растворе / Н.О. Мчедлов-Петросян // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79, вып. 9. – С. 1505-1531.
6. Зенкевич И.Г. Определение констант диссоциации соединений, окисляющихся кислородом воздуха в водных растворах (на примере кверцетина) / И.Г. Зенкевич // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т. 65, вып. 4. – С. 382-387.
7. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry / K. Prasad, S. Raheem, P. Vijayalekshmi, C. Sastri // Talanta. – 1996. – Vol. 43. – P. 1187-1206.
8. Иванов В.М. Химическая цветиметрия. Возможности метода, области применения и перспективы / В.М. Иванов, О.В. Кузнецова // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, №5. – С. 411-428.
9. Домасев М.В. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения / М.В. Домасев, С.П. Гнатюк. – СПб.: Питер, 2009. – 224 с.
10. Ивэнс Р. М. Введение в теорию цвета / Ивэнс Р. М. – М.: Мир, 1964. – 442 с.
11. Кривошеев М. И. Цветовые измерения / М. И. Кривошеев, А. К. Кустарев. – М.: Энергоиздат, 1990. – 240 с.
12. Кириллов Е.А. Цветоведение / Е.А. Кириллов. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.
13. Зернов В.А. Цветоведение / В.А. Зернов. – М.: Книга, 1972. – 239 с.
14. Джад Д. Цвет в науке и технике / Д. Джад, Г. Вышецки – М.: Мир, 1978. – 592 с.
15. Иванов В.М. Цветиметрические и кислотно-основные характеристики пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного / В.М. Иванов, А.М. Мамедова // Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. – 2002. – Т. 43, №3. – С. 167-171.
16. Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием функции полного цветового различия / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, И.С. Ефимова, Е.В. Бевзюк // Укр. хим. журн. – 2012. – Т. 79, № 1. – С. 18-21.
17. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов / Г. Бриттон – М.: Мир, 1986. – 394 с.
18. Красильникова Л.О. Біохімія рослин / Л.О. Красильникова, О.О. Авксентьєва, В.В. Жмурко – Харків: Основа, 2007. – 191 с.
19. Смирнов Е. В. Пищевые красители / Е.В. Смирнов. – СПб.: Профессия, 2009. – 352 с.
20. Lila M. A. Anthocyanins and human health: an in vitro investigative approach / M.A.Lila // J. Biomed. Biotechnol. – 2004, № 5. – P. 306-313.
21. Anthocyanins in medicine / E. Kowalczyk, P. Krzeliński, M. Kura et al. // Polish J. Pharmacol. – 2003. – Vol. 55. – P. 699-702.
22. Клышев Л.К. Флавоноиды растений / Л. К. Клышев, В. А. Бандюкова, Л. С. Алюкина. – Алма-Ата: Наука, 1978. – 220 с.
23. Губен И. Методы органической химии / И. Губен. – Т. 3. – М.: ГХИ, 1935. – 676 с.
24. Лайтинен Г. А. Химический анализ / Г. А. Лайтинен. – М.: Химия, 1966. – 656 с.
25. Kunal Poy. Predictive QSPR modeling of the acidic dissociation constant (pKa) of phenols in different solvents / Kunal Poy, Paul L. A. Popelie // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2009. – No 22. – P. 186-196.
26. Методика визначення констант дисоціації флавоноїдів / Н.І. Біла, О.В. Білий, Л.М. Пронько, О.А. Попов // Вісн. Донецьк. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2012. – № 2. – С. 110-114.
27. Метод кольориметрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження / О.М. Чеботарьов, І.С. Єфімова, Н.А. Борисюк, Д.В. Снігур // Методы и объекты химического анализа. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 207-213.

Поступила в редакцію 11.02.2013 г.

УДК 541.61.614+612.82

**ВНУТРЕННЕЕ ВРЕМЯ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ***И.Г. Герасимов**Донецкий национальный технический университет, г. Донецк*

Обсуждается возможность описания внутреннего времени биологических систем оператором. Для обоснования выдвинутого положения привлекаются экспериментальные литературные и собственные данные о динамике в возрастном аспекте массы тела человека и энтропии его организма, оцененной по показателям сердечно-сосудистой системы. Показано, что предлагаемый оператор внутреннего времени может быть использован для адекватного описания и прогнозирования поведения живых систем, характеризующихся колебательным поведением их термодинамических параметров.

*Ключевые слова:* внутреннее время, физическое время, энтропия, биологические системы.

**Введение.** Время – одна из основополагающих физических величин, характеризующая функционирование систем. В самоорганизующихся системах, к которым относятся живые системы, течение времени определяется иными закономерностями по сравнению с системами неживыми, не способными к самоорганизации. В последних (к ним относится и физический мир, где функционируют живые системы) время, безусловно, только возрастает, тогда как в отношении живых систем возможность разнонаправленного течения времени (возрастание, убывание) дискутируется (далее из самоорганизующихся систем будем обсуждать только живые системы, или биологические системы). В связи с этим в отношении живых и не эволюционирующих системах, или, например, в живых системах и окружающем их физическом мире изменение времени может оказаться существенно различным. Такое положение возможно, в первую очередь, потому, что живые системы в отличие от неживых активно препятствуют возрастанию собственной энтропии, задающей, по определению [1], «стрелу времени». Стрела времени – направленность изменения времени, причем более старому состоянию соответствует состояние с более высокой энтропией. Следовательно, энтропия системы, как и время в физическом мире, в процессе эволюции системы может только возрастать, если не происходят какие-то специальные события. Самоорганизующиеся неживые системы могут понижать собственную энтропию, но об их направленной активности в этом отношении говорить не приходится. В физическом мире, частью которого являются живые системы, энтропия, также исключительно возрастает, а система (мир), соответственно, стареет. Чтобы различить время в живых системах и в окружающем мире, во втором случае говорят о физическом времени, тогда как к первым может быть применимо понятие биологического, или внутреннего, времени [1 – 5], характеризующее эволюции таких систем безотносительно ко времени физическому.

Однако, судя по датам публикаций, по крайней мере, в базе данных «Medline», в последнее десятилетие интерес к проблеме внутреннего времени, как минимум, среди ученых биологических специальностей практически сошел на нет.

Тем не менее, проблема внутреннего времени в живых системах не решена и была отложена, вероятно, по причине отсутствия принципиально новых подходов к ее, если не разрешению, то хотя бы развитию, и последние публикации по этому вопросу посвящены, либо общим рассуждениям, либо повторениям устоявшихся положений (топтанье на месте).

В настоящей работе, надеясь продвинуться вперед, мы возобновили попытку приблизиться к описанию внутреннего времени с позиций онтологической [6], привлекая положения термодинамики неравновесных процессов и основываясь на полученных нами закономерностях относительно изменения энтропии и массы тела человека в динамике биологического возраста [7].

**Время и энтропия.** Согласно некоторым выводам, следующим из теории термодинамики неравновесных процессов, помимо «обычного» физического времени, нумерующего в классической (и квантовой) механике непрерывные последовательности точек на траектории движения (или волновые функции), любая эволюционирующая система характеризуется внутренним временем [1]. В данном случае под эволюцией (функционированием) следует понимать какое-либо (безразлично какое именно) изменение термодинамического состояния системы, которая находится в динамическом устойчивом (пусть и локальном) неравновесии. Таким образом, внутреннее время является принадлежностью любой функционирующей системы, безотносительно того, относится ли она к живым или неживым, и в общем случае может не совпадать с физическим временем, опережая его или отставая от него. В случае живых (биологических) систем знание внутреннего времени приобретает особую актуальность, поскольку внутренним

временем определяется ее (биологической системы) биологический возраст, который весьма важен для оценки перспектив, связанных с жизнью и смертью индивида или даже вида и более высоких таксономических единиц. При этом важно, что второе начало термодинамики, постулирующее рост энтропии в открытых системах (а биологические системы, безусловно, являются открытыми), справедливо только для систем, для которых обращение (обратное течение) времени приводит к состояниям, являющимся запрещенными по термодинамическим соображениям, то есть, попросту говоря, в таких системах время исключительно возрастает. Однако далеко не во всех динамических системах обращение времени, то есть возвращение к прошлому, невозможно, но подавляющее большинство систем имеют возможность самопроизвольно эволюционировать только в будущее, или иначе – исключительно стареть. Более того, обратное течение времени, омоложение системы, оказывается возможным лишь при создании специальных условий, связанных с затратами энергии, необходимой на обращение времени. Разумеется, в таком случае, энтропия в системе становится убывающей функцией физического времени, однако это оказывается возможным за счет возрастания энтропии в окружающей систему среде и в целом в системе внешняя среда – эволюционирующая система. По сути, обращение времени – это переход системы в состояние, характеризующееся в точности значениями параметров, которые были в прошлом, что не исключает наличия таких же состояний в будущем. При этом если в последнем случае энтропия системы во времени возрастает относительно предыдущих состояний, то в первом – убывает.

В общем, направленностью изменения энтропии определяется направленность изменения возраста системы: в стареющих системах энтропия увеличивается, тогда, как в противном случае она уменьшается. Именно по таким причинам говорят, что энтропия задает «стрелу времени». В случае омоложения система эволюционирует через состояния с убывающей энтропией, что можно и следует рассматривать как обратное течение, или обращение, времени. Напомним, что здесь речь идет о внутреннем (применительно к биологическим системам – биологическом) времени, поскольку физическое (внешнее) время, как и ранее (до момента обращения внутреннего времени) и таким же образом продолжает неуклонно линейно бесконечно возрастать.

В отличие от физического времени, которое представляет собой монотонно и линейно возрастающую последовательность отсчетов, внутреннее время оказывается последовательностью отсчетов, приводящих к его возрастанию, или убыванию, или оставляющих его не изменяющимся. При этом изменение внутреннего времени может происходить монотонно или немонотонно, когда оно претерпевает более или менее резкий скачек, продолжительность которого существенно меньше жизни системы, и в этом случае направление течения времени может изменяться. Внутреннее время однозначно связано с физическим временем, то есть каждому значению внутреннего времени соответствует единственное значение физического времени, включая момент времени или время, когда или в течение которого происходит скачек внутреннего времени. В связи с последним, обратное не верно: каждому значению физического времени может соответствовать как одно, так и более одного значения внутреннего времени (например, два в момент скачка, если он происходит мгновенно, или более о чем далее). Собственно скачек внутреннего времени, в том случае, когда оно уменьшается, является обращением времени, а момент начала скачка или момент мгновенного скачка – моментом обращения времени.

Существуют физические системы, посредством которых можно моделировать неоднократное обращение времени. В таких системах по достижении какого-то одного и того же значения внутреннего времени происходит скачек и обращение времени. Затем направление течения в системе внутреннего и физического времени, разумеется, совпадают, а их значения возрастают до нового достижения внутренним временем определенного значения, соответствующего скачку и обращению времени, и т. д. Иными словами, эти системы функционируют циклически, как например, цикл трикарбоновых кислот или жизненные циклы некоторых насекомых. Подобные системы, являясь открытыми, требуют для достаточно продолжительного функционирования притока извне вещества и/или энергии, как скажем, системы подобные тем, в которых протекает реакция Л.В.Белоусова–А.М.Жаботинского [7, 8].

В системах с множеством скачков и обращений времени практически одно и то же по величине значение (не путать с последовательностью отсчетов, то есть с каждым значением) внутреннего времени может соотноситься с множеством значений физического времени. Это множество конечно (имеет предел), в том же смысле, в котором наложен энергетический (энтропийный) запрет на создание вечного двигателя второго рода. Именно по такой причине, собственно реализация обращения времени возможна лишь в открытой системе, на которую термодинамический (энтропийный) запрет не распространяется, и поэтому подходить количество времени теоретически может быть бесчисленное множество. Вот только рассчитать подходящее количество и определить качество вещества и, соответственно, количество и форму энергии, а также их потоки, для создания такой обновляющейся (омолаживающейся) «вечно» системы пока не представляется возможным хотя бы теоретически.

Тем не менее, системы с обращением времени могут существовать и существуют, по меньшей мере, в случае биологических система [9]. Омоложение стареющего организма не представляется чем-то

маловероятным. При этом омоложении не обязательно должен предшествовать скачок (в указанном смысле) времени, и такой процесс может реализоваться более-менее плавно, когда при его протекании течение внутреннего времени замедляется относительно физического. В частности, организм, восстанавливающийся после перенесенного заболевания, вполне можно рассматривать как систему с замедленным относительно физического времени течением внутреннего времени. При этом после обращения времени энтропия организма уменьшается, тогда, как с развитием заболевания она резко увеличивается. Что же касается омоложения стареющего организма, то перспективы его омоложения также вполне реальны и определяются, например, естественной возрастной динамикой массы тела, которую рассмотрим на примере человека (рисунок). Данные о массе тела женщин (и мужчин), приведенные на рисунке, взяты из работы [10] и обсуждаются с другой точки зрения в работе [6].

**Возрастная динамика массы тела человека. Экспериментальные данные.** Обсудим взаимосвязь между физическим временем и внутренним временем. Начнем с описания экспериментальных данных зависимости массы тела человека от возраста, затем оценим возрастные изменения энтропии и, наконец, перейдем к соответствующей динамике внутреннего времени. На рис. 1 приведена зависимость массы тела женщин (кривая 1), схема зависимостей энтропии (кривая 2) и внутреннего времени (кривая 3) от возраста человека. Нижние индексы при внутреннем времени ( $t$ ) означают:  $m$  – локальный максимум,  $p$  – локальный минимум; верхний индекс «0» соответствует внутреннему времени, начиная с которого возможно его обращение, остальные верхние индексы соответствуют моментам (' – первому и '' – второму) обращения времени в связи с изменением массы тела человека. Стрелки на кривой 3 указывают направленность изменения внутреннего времени; стрелки под кривой 3 (штриховые линии) – направленность изменения внутреннего времени после его обращения. Штриховыми горизонтальными линиями показано соответствие внутреннего времени и физического времени, штриховыми вертикальными линиями – соответствие внутреннего времени и энтропии в моменты обращения времени

Собственно говоря, возраст (так называемый «паспортный возраст») полностью совпадает со временем в физическом смысле последнего. Единственное (но не принципиальное) различие между ними заключается в том, что физическое время в общепринятой системе единиц (СИ) измеряется в секундах, а возраст человека, как правило, в годах (число лет). Впрочем, шкала измерения времени, естественно не отражается на характере изменения зависимых от него показателей, в том числе, конечно, и массы тела.

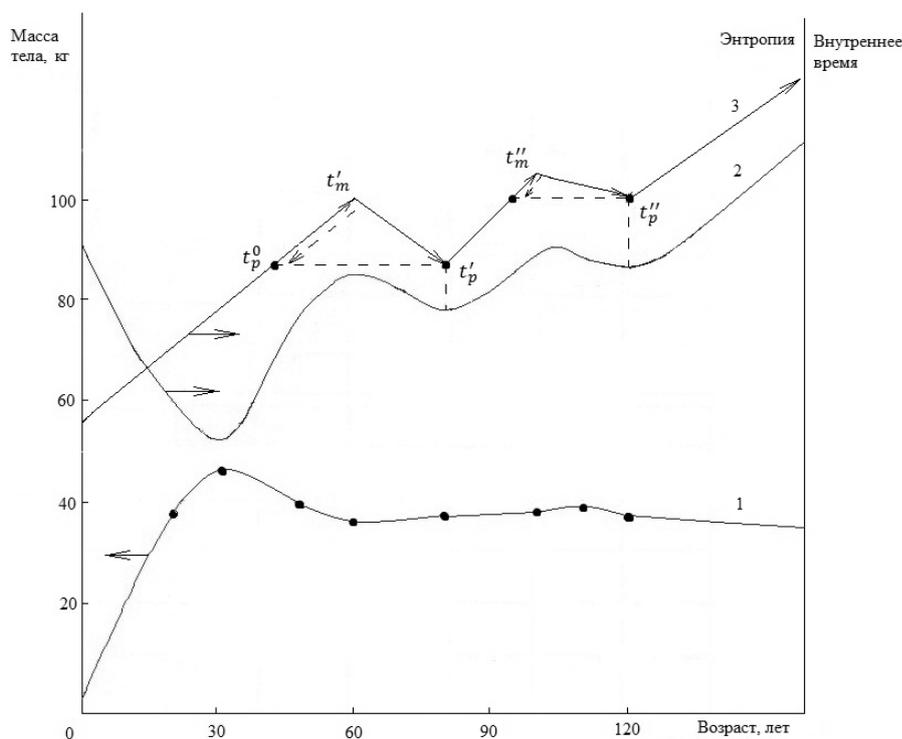


Рис. 1

Как видно из рис. 1 и как можно показать, используя соответствующую регрессионную модель, масса тела человека ( $M$ ) изменяется с возрастом ( $t$ ) по следующему уравнению, описывающему затухающий колебательный процесс:

$$M = M_{\infty}[e^{-\tau t} \cos(\omega t + \varphi) + 1], \quad (1)$$

где  $M_\infty$  – значение величины  $M$  при  $t \rightarrow \infty$ ,  $\tau$  – инкремент затухания,  $\omega$  – частота,  $\varphi$  – фаза.

Таблица 1  
Константы уравнения (1)

Величина	Мужчины	Женщины
$M_\infty$ , кг	63,4	57,2
$T$ , лет	42,6	38,1
$\omega$ , рад./лет	0,0736	0,0824
$\tau$ , лет <sup>-1</sup>	0,0518	0,0579
$\varphi$ , рад.	3,18	3,10

Численные значения констант уравнений (1) для массы тела мужчин и женщин приведены в табл. 1.

После дифференцирования уравнения (1) легко найти экстремумы функции:

$$t_{extr} = (1/\omega)[\text{arctg}(-\tau\omega) - \varphi] \pm nT. \quad (2)$$

Здесь  $n = 0, 1, 2, \dots$ ,  $k$  – номер экстремума,  $T$  – период, лет.

Может быть, для человека наиболее существенно то, что, как видно из таблицы, колебания массы тела человека совершаются с периодичностью примерно равной 40

лет, начиная практически с момента рождения. Кроме того, важно, что масса – величина термодинамическая, на основании чего допустимо и логично обсуждать ее изменения с позиций термодинамики.

**Возрастная динамика энтропии и внутреннего времени. Теория и эксперимент.** Схема изменения энтропии, динамика которой рассчитана по показателям сердечно-сосудистой системы [11], приведенная на рисунке (кривая 2), указывает на то, что в течение жизни человек проходит чередующиеся периоды старения (увеличение энтропии) и омоложения (уменьшение) энтропии. Исключение составляет возраст до примерно 30 лет, когда уменьшение энтропии определяется ростом и развитием (самоорганизацией) организма [12]. Соответственно, в этот период внутреннее время (схематично показано ломаной линией на рисунке, кривая 3) возрастает, после чего его колебания совпадают с динамикой энтропии. Первый локальный максимум энтропии соответствует первому локальному минимуму массы тела, второй локальный максимум энтропии – первому локальному максимуму массы тела и т. д., а минимумы энтропии приходится на точки перегиба кривой масса тела – возраст (физическое время).

Таким образом, изменение энтропии, начиная с определенного возраста человека, может быть поставлено в соответствие с изменением массы тела. Тогда уравнение для расчета локальных экстремумов энтропии, очевидно следующее из (2), выглядит следующим образом:

$$t_{extr} = (2/\omega)[\text{arctg}(-2\tau\omega) - \varphi] \pm nT/2, \quad (3)$$

где  $n$  – целое число, значения которого изменяются, начиная от единицы.

В том случае, когда в системе не происходит никаких пертурбаций, например скачков внутреннего времени, его динамика, несомненно, также имеет колебательный характер (на рисунке аппроксимировано отрезками ломаной, кривая 3), причем начало колебаний приходится или на момент рождения, или даже на момент оплодотворения яйцеклетки. Динамика внутреннего времени, начиная с первого локального максимума, в точности следует за динамикой энтропии, то есть, очевидно, что величина внутреннего времени определяется величиной энтропии и равна ей с точностью до константы.

Траектория движения внутреннего времени исходит из особой точки (неустойчивый фокус), значение в которой не равно нулю (в момент рождения внутреннее время, очевидно, ненулевое), и вблизи которой система находится до тех пор, пока ее энтропия не достигнет первого локального максимума. Фазовый портрет внутреннего времени (зависимость его второй производной по времени от первой производной) имеет вид расходящейся спирали с тремя витками. Два витка этой спирали соответствуют двум периодам изменения внутреннего времени с минимумами примерно в 70 и 120 лет физического времени. Начиная с третьего витка спирали, отображающей фазовый портрет, значения внутреннего времени отдаляются от особой точки более существенно, чем на первых двух, поскольку значения энтропии и, соответственно, внутреннего времени в период, предшествующий гибели организма (после примерно 120 лет для человека), увеличиваются более значительно по сравнению с предшествующим возрастом. Резкое увеличение энтропии указывает на перерегулирование в функционирующей системе, что является компенсаторной реакцией на возникающее в системе рассогласование элементов, а собственно возрастание энтропии ведет к ее физической гибели (смерти) [6]. Гибели организма, предшествует увеличение его внутреннего времени до какого-то предельного значения, величина которого, как и величина энтропии живого организма, конечна, и в случае человека, судя по всему, определяется возрастом, равным примерно 150 лет, после чего следует неминуемая смерть индивида, по крайней мере, вида homo sapiens. Попутно заметим, что в связи с таким положением все рассуждения о возможном продлении жизни человека свыше 150 лет лишены физического (и биологического) смысла.

Определим внутренне время как оператор  $T^*$  (физическое время, как и ранее, –  $t$ ). В соответствие оператору  $T^*$  можно поставить оператор энтропии ( $S^*$  или  $H^*$ , по терминологии [1]). Упрощая (не очень существенно), запишем очевидное равенство:

$$T^* = \pm k t - T, \quad (4)$$

где  $k$  – скорость изменения внутреннего времени в зависимости от физического времени,  $T$  – константа, имеющая размерность времени, причем знак минус перед ней указывает на то, что в отсутствие патоло-

гии внутренне время не может опережать физическое, и  $T = 0$ , когда  $T^* \equiv t$  ( $k = 1$ ), то есть, когда внутренне время совпадает с физическим временем. Уравнение (4) выполняется, начиная от глобального максимума массы тела (примерно 30 лет для человека, рисунок, кривая 1), причем знак при  $k$  зависит от направления изменения энтропии:  $k > 0$  при увеличении энтропии, и  $k < 0$  в противном  $k$  случае (в экстремумах  $k = 0$ ,  $T^* \equiv T$ ). Замедленному развитию или замедленному старению соответствуют значения  $k < |1|$  ( $T = 0$ ), а ускоренному развитию или старения –  $k > |1|$  ( $T = 0$ ).

Упомянутое упрощение заключается в том, что зависимость  $T^*(t)$ , строго говоря, не линейна, поскольку с ее приближением к экстремумам, скорость изменения внутреннего времени уменьшается до нуля. Для более точного описания взаимосвязи между физическим и внутренним временем следует использовать плавную функцию, например, параболическую. Тем не менее, в широком диапазоне  $t$ , в том числе не очень далеко от экстремумов, линейная аппроксимация зависимости внутреннего времени от физического времени – вполне допустимое приближение. Во всяком случае, отклонение от линейности не влияет на общие закономерности и не требует корректировки положений, вытекающих из обсуждения предложенной модели и в первом приближении для не очень тонких (но и не очень грубых) оценок внутреннего времени в первом приближении можно использовать уравнение (4).

Опуская в уравнении (4) константу  $T$ , которая может быть элементом оператора, раскроем смысл оператора времени:

$$T^* = \begin{cases} k_m t, & t < t_m \\ t_m^{\square}, & t_m \rightarrow t_p^{\square}, t = t_m^{\square} \\ -k_p t, & t_m^{\square} < t < t_p^{\square} \end{cases} \quad (5)$$

где  $t_m - t$  в локальном максимуме,  $t_p - t$  в локальном минимуме или минимальное  $t$  (физическое время) до значения которого возможно обращение внутреннего времени ( $t_p^0$ ), то есть  $t_p^0 > 0$ ; верхние индексы при  $t_p^{\square}$  и  $t_m^{\square}$  ([ $\square$ ], [ $\square$ ], ... [ $\square$ ]) указывают на то, что значения соответствующих локальным экстремумам времен не единственные; очевидно, что в момент обращения времени  $k_m = k_p = 1$ .

Численные значения  $t_m^{\square}$  и  $t_p^{\square}$  ( $t_{extr}$ ) определяются уравнением (3). При этом (см. уравнение (3)) для  $t_m$  значения  $n = 4q - 2$ , что приводит к нечетным экстремумам, а для  $t_p - n = 4q - k$  четным ( $q = 1, 2, \dots$ ). Величина  $t_p^0$  не определяется оператором (5), однако, численно  $t_p^0 = t_p$ , и, согласно наложенному ограничению ( $t_p^0 > 0$ ), величина  $t_p^0$  отлична от нуля. Момент обращения времени соответствует условию  $t_m \rightarrow t_p$ . При этом оператор внутреннего времени  $T^*$  явным образом связан с оператором энтропии  $S^*$  (или  $H^*$ ), и эти операторы численно равны между собой с точностью до констант, определяющих, в частности, размерность каждого из них. Существенно, что величина  $s$  – конечна, то есть при  $t_m^{\square} > t_m^s$  ( $s \gg 1$ ) обращение времени не может быть реализовано ни при каких обстоятельствах, и, более того, оператор  $T^*$  утрачивает физический смысл. Очевидно, в случае организма человека это условие имеет место при  $t \approx 150$  лет.

В результате обращения времени система переходит в состояние, в котором она находилась в предшествующий период физического времени, то есть происходит ее омоложение. Строго говоря, омоложение системы не обязательно должно быть связано с ее нахождением в экстремальных точках. Однако локальные экстремумы близки к точкам бифуркаций, если не совпадают с ними. В точках бифуркации система стоит перед альтернативным выбором дальнейшей траектории движения. В частности, для человека областям локальных экстремумов энтропии соответствует увеличение вероятности смерти (точки перегиба на кривой логарифма интенсивности смертности [13]). По таким причинам, омоложение наиболее вероятно в точках локальных минимумов энтропии и внутреннего времени, что и показано на рисунке. Таким образом, описание внутреннего времени оператором (5) согласуется, по крайней мере, с экспериментальными данными о динамике массы тела и энтропии, оцененной по показателям сердечно-сосудистой системы человека. Нужно думать, что динамика внутреннего времени других организмов, термодинамика поведения которых в возрастном аспекте имеет колебательный характер, подчиняется выявленным в результате проведенного анализа закономерностям. Обратим вместе с тем внимание на то, что все приведенные рассуждения справедливы лишь по завершении роста и развития системы (для человека в возрасте примерно 30 лет), то есть возможность обращения времени в растущих и развивающихся системах оказывается под сомнением. Пожалуй, в таком положении нет ничего экстраординарного: обратное течение внутреннего времени в случае растущих и развивающихся организмов следует рассматривать не как омоложение, а как деградацию или, по крайней мере, как замедление нормального развития и роста (явление, безусловно, отрицательное).

**Заключение.** В отличие от физического времени, не существует каких-либо термодинамических запретов на обращение (обратное течение) внутреннего времени открытых термодинамических систем, каковыми являются, в частности, биологические, живые системы, в том числе, организм человека. Напротив, имеется достаточно экспериментальных наблюдений и данных, указывающих на возможность

омоложения или хотя бы замедленного старения живых организмов, не исключая человека. На возможность обращение внутреннего времени налагаются лишь некоторые ограничения, обусловленные общими физическими законами.

Динамика внутреннего времени системы определяется динамикой ее термодинамических параметров, в первую очередь, динамикой энтропии. Собственно внутреннее время системы (как и энтропия) может быть представлено оператором, определяющим его поведение в экстремумах (точках бифуркаций) и между ними. Такое представление внутреннего времени позволяет не только описать поведение системы и оценить ее возраст, но открывает новые перспективы в плане реализации замедления старения, то есть омоложения организма, предостерегая вместе с тем, в частности, от необоснованных попыток неограниченного продления жизни индивидуума, например, человека.

В общем, синтез физических и биологических представлений, основанный на положениях онтологии [5, 6], позволяет получить новые представления о функционировании живых систем в возрастном аспекте (рост и развитие, старение и гибель, а также замедление старения и омоложение). Вместе с тем, выявленные в работе закономерности, далеко не исчерпывают поведение биологических систем в обсуждаемом аспекте, поскольку предлагаемый подход представляет лишь одну из первых попыток описания внутреннего времени функционирующих живых систем с позиций теории термодинамики неравновесных процессов, широко используемой в онтологике – логике функционирования живых систем, базирующейся на общезначимых закономерностях.

## РЕЗЮМЕ

Обговорюється можливість описання внутрішнього часу біологічних систем оператором. Для обґрунтування висунутого положення притягуються експериментальні літературні та власні дані про динаміку у віковому аспекті маси тіла людини та ентропії його організму, яка оцінена за показниками серцево-судинної системи. Показано, що оператор внутрішнього часу, який запропоновано, може бути використовуване для адекватного описання та прогнозування функціонування живих систем, що характеризуються коливальною поведінкою їх термодинамічних параметрів.

*Ключові слова:* внутрішній час, фізичний час, ентропія, біологічні системи.

## SUMMARY

Is discussed possibility description intrinsic time of biological systems by operator. For motivation introduced position are have up in age aspect experimental literary and own data about masses of body man and entropy its organism, evaluated on factor of cardiovascular system. It shown that proposed operator of intrinsic time can be used for identical description and forecasting of purpose the live systems which describe oscillatory behavior their thermodynamic parameter.

*Keywords:* intrinsic time, physical time, entropy, operator, biological systems.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пригожин И. От существующего к возникающему / И. Пригожин. – М.: Наука, 1985.– 328 с.
2. Canaple L. The days and nights of cancer cells / L. Canaple, T. Kakizawa, V. Laudet // Cancer. Res. – 2003. – Vol. 63, No 22. – P. 7545–7552.
3. Gunji Y. Pigment color patterns of molluscs as an autonomous process generated by asynchronous automata / Y. Gunji // Biosystems. – 1990. – Vol. 23, No 4. – P. 317–334.
4. Gunther B. Duality in physiological time: Euclidean and fractal / B. Gunther, E. Morgado // Biol. Res. – 1996. – Vol. 29, No 3. – P. 305–311.
5. Schroots J. J. The nature of time: implications for research on aging / J.J. Schroots, J.E. Birren // Compr. Gerontol. C. – 1988. – Vol. 2, No 1. – P. 1–29.
6. Герасимов И. Г. Основные проблемы онтологии на этапе ее становления / И. Г. Герасимов // Вісн. Донецького нац. ун-ту. Сер. А. Природничі науки. – 2011. – № 1. – С. 136–140.
7. Герасимов И. Регулирование в биологических системах: неравновесная термодинамика и ионно-электронные поля / И. Герасимов. – Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co.KG, 2011. – 310 с.
8. Белоусов Л.В. Математическая биология развития / Л.В. Белоусов. – М.: Наука, 1982. – С. 102–111.
9. Жаботинский А.М. Колебательные процессы в биологических и химических системах. Т. 2 / А.М. Жаботинский, А.Н. Заикин. – Пущинский научный центр, 1971. – С. 279–283.
10. Герасимов И.Г. Векторизация времени в биологических системах / И.Г. Герасимов // Вестн. новых мед. технологий. – 2001. – Т. 8, № 2. – С. 95–97.
11. Власов Ю. А. Кровообращение и газообмен чело века: справочное руководство / Ю.А. Власов, Г.Н. Окунева. – Новосибирск, 1992. – 319 с.
12. Герасимов И. Г. Использование энтропийных характеристик для оценки биологического возраста и функционального состояния организма / И.Г. Герасимов // Пробл. старения и долголетия. – 1996. – Т. 6, № 1-2. – С. 32–35.
13. Климонтович Ю.Л. Уменьшение энтропии в процессе самоорганизации. S-теорема (на примере перехода через порог генерации) / Ю.Л. Климонтович // Письма в журн. теор. физики. – 1983. – Т. 8. – С. 1412.
14. Гаврилов Л. А. Биология продолжительности жизни / Л. А. Гаврилов, Н.С. Гаврилова. – М.: Наука, 1991. – 280 с.

*Поступила в редакцию 10.09.2013 г.*

УДК 514.8; 51.77; 57.033; 577.3

## ФРАКТАЛЬНАЯ РАЗМЕРНОСТЬ ВРЕМЕННЫХ РЯДОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ОБЪЕКТОВ

А.К. Кириллов<sup>1</sup>, А.Н. Казимиров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики горных процессов НАН Украины, г. Донецк

<sup>2</sup>Челябинский институт путей сообщения, г. Челябинск, Российская федерация

Проводится анализ фрактальных размерностей и связанных с ними величин, которые характеризуют состояние динамической системы относительно равновесного состояния. Показано, что связь структурных и динамических фрактальных размерностей позволяет успешно решать эту задачу, если удастся вычислить показатель Херста. Приводятся примеры использования такого подхода при анализе временных рядов для процессов и структур в биологии, а также при воздействии физических факторов на биологические системы.

*Ключевые слова:* фрактальная размерность, динамические системы, показатель Херста, корреляционный интеграл.

**Введение.** При анализе нелинейных систем в настоящее время достаточно широко используются понятия и методы фрактальной геометрии [1]. Развитая первоначально для анализа самоподобных (скейлинговых) структур [2], она получила распространение на временные ряды процессов, характеризующих динамику нелинейных систем [3]. Является перспективным использование методов фрактального анализа при исследовании биологических систем различной сложности. Наиболее полный обзор по данной проблеме опубликовали авторы [4].

Цель нашего исследования заключается в использовании теории нелинейных динамических систем и теории геометрических фракталов для анализа временных рядов, изучаемых в солнечно-земных связях. Для иллюстрации приведены данные для других временных рядов, из которых удалось извлечь полезную информацию при вычислении корреляционных интегралов.

**Основные понятия.** Введем основные понятия, необходимые для дальнейшего изложения. Статистически самоафинной кривой называется множество точек  $Y_S(t)$  такое, что  $h^{S-1}Y_S(ht)$  статистически эквивалентно  $Y_S(t)$  для любого действительного  $h$  [5]. Параметр  $h$  задает масштабное преобразование кривой  $Y_S(t)$  с показателем подобия  $0 \leq S \leq 1$ . Кривая  $Y_S(t)$  обладает самоафинной структурой на всех масштабах, определяемых параметром  $t$ , который считается непрерывным. Аппроксимируя множество точек  $Y_S(t)$  гистограммой с шагом  $\varepsilon$ , легко показать [4], что длина последней  $\sum (Y(t_i + \varepsilon) - Y(t_i))$  расходится при  $\varepsilon \rightarrow 0$  как  $\varepsilon^{-S}$ . Тогда хаусдорфова размерность множества  $Y_S(t)$  равна  $\delta_f[Y_S] = 1 + S$ .

Для гладких кривых имеем  $S = 0$  и  $d_f = 1$ . Для непрерывной самоафинной кривой  $Y_S(t)$  произвольного вида ( $0 \leq S \leq 1$ ) хаусдорфова размерность  $d_f$  заключена в пределах от 1 до 2.

Внутренняя динамика неравновесного (квази)стационарного состояния (НСС) может быть представлена в виде самоафинного временного ряда  $Y_S(t)$ . Наблюдатель, находящийся в системе отсчета НСС, интерпретирует ряд  $Y_S(t)$  как динамические флуктуации в турбулентной среде, обусловленные внутренней изменчивостью НСС. Значение хаусдорфовой размерности  $\delta_f$  определяет топологическую энтропию  $K_f$  кривой  $Y_S(t)$ . Согласно [1]  $K_f = 1 - 1/\delta_f$ .

Топологическая энтропия  $0 \leq K_f \leq 1/2$  характеризует степень «изломанности» ряда  $Y_S(t)$ . Для гладких кривых ( $S = 0, \delta_f = 1$ ) энтропия  $K_f[Y_S] = 0$ .

Для самоафинных временных рядов  $Y_S(t)$  дисперсия приращений в любой момент времени  $t$  имеет вид [5]

$$\langle |Y_S(t + \Delta t) - Y_S(t)|^2 \rangle = A_J \times |\Delta t|^{2J}, \quad (1)$$

где  $A_J$  – нормировочная постоянная. Операция усреднения  $\langle \dots \rangle$  определена согласно

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t [\dots] dt,$$

Смысл  $J$  в (1) тот же, что при описании скорости диффузии в броуновском движении

$$\langle (x_t - x_{t-T})^2 \rangle^{1/2} \propto \Delta t^H. \quad (2)$$

Обычной диффузии соответствует  $H = 0.5$ . Движение для малых  $\Delta t$  является скачкообразным (а кривая изрезанной), если  $0 < H < 1$ , в то время как при сглаженном движении  $H = 1$ .

Параметр  $J$  связан с  $S$  и  $\delta_f$  равенствами  $J = 1 - S = 2 - \delta_f$ , где  $(0 \leq J \leq 1)$ . При  $J = S = 1/2$  дисперсия (1) соответствует случайным флуктуациям в системе, вероятности которых распределены по Гауссу. Хаусдорфова размерность  $\delta_f$  для гауссовых временных рядов равна  $\delta_f = 2 - 1/2 = 3/2$  [4].

При рассмотрении спектра мощности временного ряда в виде скейлинговой зависимости  $Sp \sim 1/f^\alpha$  при таком определении фрактальной размерности имеет место связь  $\alpha = 1 + 2H$  [6]. Поэтому хаусдорфова размерность  $\delta_f$  совпадает с графической размерностью (*Graf dimension*)  $D_g$ , введенной Мандельбротом [2]. Графическая размерность для фрактального броуновского движения (2) определяется выражением  $D_g = 2 - H$ . Тогда для процесса, имеющего вид спектра  $1/f^\alpha$  имеем  $D_g = (5 - \alpha)/2$  при  $1 < \alpha < 3$ . Следует заметить, что  $D_g \rightarrow 1$  для  $\alpha \geq 3$ . Это означает, что кривая становится гладкой. Для случайного гауссова процесса, когда  $H = 0.5$ ,  $\alpha = 2$ , имеем  $D_g = 3/2$ .

Другой способ введения фрактальной размерности, основанный на описании нелинейных динамических систем [3, 7]. При этом вычисляется фрактальная размерность аттрактора динамической системы, которая позволяет оценить минимальное число существенных динамических переменных  $d_n$ , необходимых для описания наблюдаемого процесса. Другими словами, эта величина дает минимальный порядок системы уравнений, необходимой для описания поведения данной нелинейной системы. В англоязычной терминологии эта размерность получила название *Dimension of a local segment* [6]. Временной ряд представляется в виде многомерной ( $m$  – мерной) конструкции в пространстве  $R^m$ . Выбирается некоторое малое  $\varepsilon$  и подсчитывают количество кубиков со стороной  $\varepsilon$  в фазовом пространстве  $M(\varepsilon)$ , которые накрывают известные точки из набора  $m$  – мерных векторов  $z_i$ . Так вычисляются величины  $M(\varepsilon)$  для набора  $\varepsilon$ . Размерность  $d$ , называемая также динамической размерностью, оценивается из наклона зависимости  $\log M(\varepsilon) \approx -d \log \varepsilon$  [7], потому что количество попаданий векторов в кубики  $M(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-d}$ . Для фрактального броуновского движения предполагается выполнение зависимости (2), где малая величина  $\Delta t \equiv \varepsilon$ . Поэтому в этом случае  $d = 1/H$ . Тогда для процесса, имеющего спектр  $d$ ,  $d = 2/(5 - \alpha)$  для  $1 < \alpha < 3$ , и  $D_g = 1$  для  $\alpha \geq 3$  [6].

Определяющим для вычисления динамической размерности стал метод ее вычисления с помощью корреляционного интеграла, известный как алгоритм Грассбергера-Прокаччия [8].

Известно, что корреляционный интеграл  $C_q$ , динамическая (фрактальная) размерность  $d_q$  и энтропия  $K_q$  динамической системы связаны между собой и позволяют определить принадлежность временного ряда к стохастическому процессу. При  $q = 2$  размерность называется корреляционной и вычисляется с помощью корреляционного интеграла [7, 9]. В этом случае ограничение на максимально возможную величину динамической размерности выражается неравенством  $d < 2 \lg N$ , где  $N$  – длина выборки временного ряда.

С помощью  $C_2$  возможно определить корреляционную размерность  $d_2$  и энтропию Ренья [7], которая является оценкой снизу колмогоровской энтропии  $K$ :

$$K_2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \ln [C_n(\varepsilon) / C_{n+1}(\varepsilon)] \right\} < K,$$

$n$  – пространство вложений. Положительность этой величины указывает на принадлежность динамической системы к хаотической. Последнее дает возможность описать ее поведение с помощью конечного числа уравнений. Именно такое, нерегулярное хаотическое движение, порождается нелинейными систе-

мами, которое чувствительно к начальным условиям, получило название детерминированного хаоса [10]. При этом для корреляционной размерности справедливо равенство

$$d_2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} [K_2(\varepsilon) / \ln(\varepsilon)].$$

Необходимо отметить, что существует связь между структурной (пространственной) хаусдорфовой размерностью  $d_f$  и размерностью временного ряда  $\delta_f$  [4]. При этом предполагается, что некоторое фрактальное множество  $F$  отображается на самоафинный временной ряд  $Y_s(t)$ . Для топологической размерности  $n = 2$  соотношение между  $d_f$  и  $\delta_f$  имеет вид  $\alpha = 2d_f - 1$ . Последнее соотношение позволяет переходить от рассмотрения геометрических объектов к представлениям фрактальных свойств временных рядов, развитых в теории турбулентности [3]. Полезным оказывается привлечение спектров мощности процессов. Поэтому можно перейти от формулы Берри, полученной для временных рядов ( $\alpha = 5 - 2\delta_f$ ) к формуле, связывающей непосредственно пространственную фрактальную размерность  $d_f$  с показателем спектра мощности  $\alpha$ :  $\alpha = 2d_f - 1$ .

**Основные результаты вычислений.** Приведем данные для нескольких временных рядов, полученных при измерениях изменений во времени биологических объектов. Первое исследование относится к изучению биологически активных точек (БАТ) [11]. Одновременно фиксировались геофизические величины, которые, по предположению, могут определять жизнедеятельность организма человека, отражаемую в изменении потенциалов БАТ: индекс геомагнитной возмущенности –  $A_p$ ; граничная частота слоя  $F_2$  ионосферы –  $f_0F_2$ ; поток радиоизлучения Солнца вблизи длины волны 10.7 см –  $F_{10.7}$ .

Второй пример – изменение влажности семян в процессе сушки [12]. Здесь рассматривались два режима – импульсная и непрерывная сушка. Для сравнения приводятся данные для сушки силикагеля, который является чисто физическим объектом. Третий пример – исследование процесса брожения дрожжевой культуры. В этом случае регистрировался показатель  $pH$ , который характеризует кислотность среды [13].

Вычисление корреляционного интеграла проводилось с помощью алгоритма Грассбергера-Прокаччия [8], который дает возможность работать с более короткими выборками. Были построены корреляционные интегралы до пространства вложений  $n = 7$  и в отдельных случаях – до  $n = 10$ . Фрактальная размерность, как следует из рис.1, непрерывно увеличивается при увеличении размерности пространства вложений. Это говорит о присутствии в значительной степени случайной (шумовой) компоненты в регистрируемом сигнале. Для соответствующих значений пространства вложений получены значения корреляционной размерности:  $d = [1,03 \ 1,49 \ 2,05 \ 2,49 \ 2,7 \ 2,85]$  – после воздействия и  $d = [1,16 \ 1,64 \ 2,05 \ 2,55 \ 2,93 \ 3,08]$  – без воздействия ПемП.

Из корреляционной размерности вычислялся показатель Херста  $H$  и показатель степени временного ряда согласно соотношениям, представленным выше. Последняя процедура включала вычисление хаусдорфовой размерности временного ряда, для вычисления которой обычно применяют два метода: метод Higuchi и метод Burlaga-Klein [14–17].

Воспользуемся рассмотренным выше подходом для анализа временных рядов при рассмотрении известных примеров определения фрактальной размерности изображений плоских объектов в медицине [18, 19], основанных на вычислении корреляционной или хаусдорфовой размерности клеток раковой опухоли. В [18] исследовались эффекты воздействия мобильных телефонов, низкочастотного импульсного магнитного поля (1 Гц) и теплового воздействия на раковые клетки мозга. Показано, что фрактальная размерность после воздействия микроволнового излучения мобильных телефонов увеличивается до  $d_f = 1,4$  по сравнению с контролем ( $d_f = 1,2$ ), также как и после теплового воздействия (40°). В то же время, сильные (до 0,2 Т) импульсные магнитные поля приводили к снижению фрактальной размерности клеток опухоли. Отметим, что для геометрических фракталов (размерность пространства  $n = 1$ ) связь показателя Херста и фрактальной размерности определяется равенством  $H = d_f - n$ . Поэтому увеличение  $d_f$  после воздей-

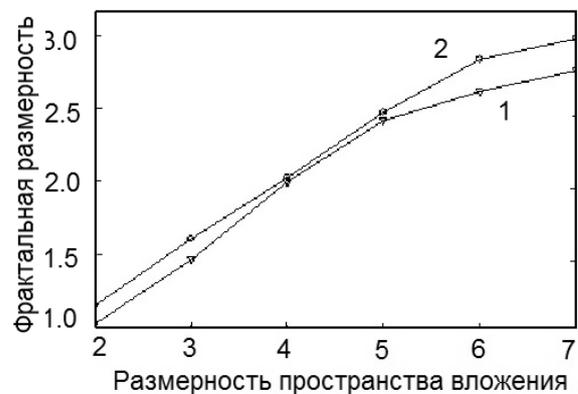


Рис.1. Зависимость корреляционной размерности флуктуаций тока проводимости при регистрации  $pH$  дрожжевой культуры от размерности пространства вложения. 1 – контроль; 2 - После воздействия ПемП

ствия мобильных телефонов означает усиление стохастической составляющей и переходу клеток в состояние с бóльшим значением энтропии ( $H \rightarrow 0,5$ ). Воздействие импульсного магнитного поля низкой частоты приводит клетку к состоянию, близкому к самоорганизованной критичности (СОК).

Таблица 1

Характеристики временных рядов, вычисленные из корреляционной фрактальной размерности

№ п/п	Процесс (объект)	Корреляционная фрактальная размерность, $d$	Показатель Херста, $H$	Фрактальная размерность, полученная методом Higuchi, $D_0$	Показатель степени в спектре мощности, $\alpha$
1	БАТ	4,3	0,232	1,768	1,464
2	$A_p$	2,1	0,476	1,524	1,952
3	$f_0 F_2$	2,3	0,435	1,565	1,870
4	$F_{10,7}$	3,6	0,278	1,722	1,556
Сушка семян					
5	Непр. режим	3,2	0,312	1,688	1,624
6	Имп. режим	2,7	0,370	1,630	1,740
7	Силикагель	1,7	0,588	1,412	2,172
Брожение					
8	Без МП	3,08	0,325	1,675	1,649
9	С МП	2,85	0,351	1,649	1,702

Еще один пример связан с исследованием фрактальных свойств клеток опухоли *Lewis carcinoma* и *melanoma B16*, подвергнутых механической деформации в результате механохимического эффекта [19]. Имело место уменьшение хаусдорфовой размерности механически деформированных клеток:  $1,48 \rightarrow 1,35$  и  $1,76 \rightarrow 1,70$  для *Lewis carcinoma* и *melanoma B16* соответственно. Однако с точки зрения теории диссипативных систем для первого объекта показатель Херста изменялся от 0,48 до 0,35 в режиме антиперсистентном, то для второго объекта наблюдалась следующая тенденция: от 0,76 до 0,70 в персистентном режиме. Как видно, одно и то же воздействие на эти клетки приводит к противоположным эффектам. В случае клеток *melanoma B16* увеличивается стохастическая (иррегулярная составляющая), в то время как клетки *Lewis carcinoma* стали характеризоваться большей степенью самоорганизации. Это подтверждается, если перейти к показателям степени спектров. Действительно, для *Lewis carcinoma* параметр  $\alpha$  изменился от 1,96 к 1,7, то есть произошел переход от стохастического режима «коричневого» шума в состояние, более близкое к фликер-шуму. Цвет шума для *melanoma B16* можно назвать «темно-коричневым», поскольку показатель степени в спектре изменился от 2,52 к 2,4 и приблизился к величине 2, характерной для «коричневого» шума, т.е. чисто гауссового (белого) шума.

Для поиска хаотических аттракторов анализировались временные ряды записей электроэнцефалограмм здорового [20] человека и больного эпилепсией [21]. В первом случае корреляционная размерность была равна 4,0 – 4,3, во втором – отмечено ее увеличение до 5,6. Последнее значение предполагает увеличение шумовой (стохастической) составляющей в деятельности мозга больного человека.

**Обсуждение и выводы.** Перейдем к рассмотрению полученных нами результатов вычисления фрактальной размерности и представленных в таблице 1. Для временного ряда БАТ получено [11], что такая величина как вариация  $V = S/\bar{X}$  тока проводимости, измеряемого согласно методу Реодораки, и характеризующая разбаланс энергетики акупунктурных каналов на правой и левой руке субъектов, увеличивается в дни, предшествующие повышению уровня солнечной активности. Наиболее надежные корреляционные связи были установлены для плотности потока радиоизлучения Солнца на длине волны 10,7 см,  $F_{10,7}$ . Статистически значимые связи на уровне  $P > 0,95$  были установлены также для индекса

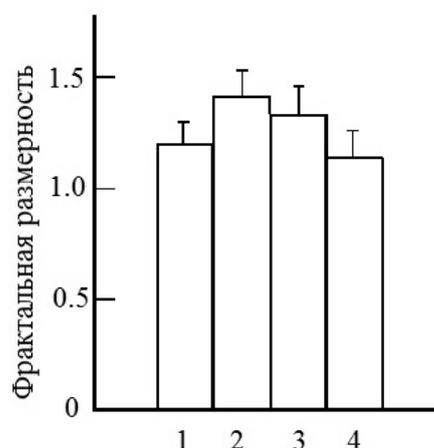


Рис. 2. Фрактальная размерность границ клеток головного мозга: 1 – контроль (37°C); 2 – после микроволнового электромагнитного воздействия (960 МГц); 3 – после теплового воздействия 40°C; 4 – после импульсного магнитного воздействия (1 Гц,  $B < 0.2$  Тл) [18]

возмущенности геомагнитной активности  $A_p$  со сдвигом на 1-2 сутки, но только для утренних измерений в 2000-2001 гг.

Применение методов нелинейной динамики позволило сделать вывод (Таблица 1), что свойства временного ряда активности акупунктурных каналов в первую очередь определяются радиоизлучением на длине 10,7 см. Это означает, что именно электромагнитный канал воздействия солнечной активности на биосферу проявляется здесь через отклик БАТ на вариации УФ и рентгеновского излучения, индексом которых является поток радиоизлучения на длине волны 10,7 см. Корреляционная размерность вариации БАТ практически совпадает с размерностью (4,0 – 4,3), полученной для электроэнцефалограмм [20] здорового человека. В медицине принято считать, что биологические ритмы головного мозга имеют эндогенную природу. Хотя, известно, что основные ритмы близки к частотам «шумановских» резонансов ионосферы Земли [22].

Возможно описание процесса сушки зерен пшеницы системой дифференциальных уравнений. Однако рассмотрение взаимодействия зерновой массы с агентом сушки в качестве диссипативной системы, позволяет определить оптимальное число уравнений, необходимых для его описания. Изменение влажности проводилось термографическим способом с временным разрешением 1 мин. Продолжительность измерений обычно составляла более 1,5 часа. Точность определения влажности - на уровне 0,03%. Полученный временной ряд флуктуаций влажности позволил исследовать его свойства в непрерывном и импульсном режиме сушки. В первом режиме корреляционная размерность равна 3,2. При импульсном режиме с периодом теплового воздействия в течение 16 мин. размерность уменьшилась до 2,7 (Таблица 1). На основании общепринятого подхода сделан вывод, что для математического моделирования процесса сушки в импульсном режиме достаточно иметь три независимых динамических переменных. В то же время, из таблицы 1 следует, что для импульсного режима наблюдается увеличение показателя Херста, а показатель степени в спектре мощности приближается к величине 2, что характерно для чисто случайного (гауссова) распределения флуктуаций влажности. Полученная для силикагеля размерность  $d_2 = 1,7$  указывает на то, что в этом случае (физический объект) процесс сушки является более простым и требует для описания системы из двух обыкновенных дифференциальных уравнений. Показатель степени в спектре мощности близок к  $\alpha \approx 2$ , что характерно для обычной, броуновской, диффузии. Однако превышение показателя Херста величины 0,5 указывает на супердиффузионный характер [4] потери влаги силикагелем.

Другой объект, используемый для проведения экспериментов при изучении влияния переменного магнитного поля на биологические системы, это дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, регидрант. Воздействие низкочастотным переменным электромагнитным полем проводилось в течение 0,5 часа. Затем одновременно наблюдалось развитие процесса гликолиза для опытных и контрольных образцов. Для интересующей нас проблемы - нелинейности отклика на воздействие [13], представляют интерес данные о зависимости скорости выделения  $\text{CO}_2$  в процессе брожения от дозы воздействия  $D = B^2 t$ , где  $B$  – индукция магнитного поля,  $t$  – время воздействия. Так как установка для генерации магнитного поля не перестраивалась по частоте (16 Гц) и амплитуде, то изменение дозы проводилось изменением времени воздействия. Нелинейный характер отклика (скорость выделения  $\text{CO}_2$ ) связана с работой ионных насосов на мембранах клетки [23].

Последнее усовершенствование методики измерений состояло в цифровой регистрации сигнала с электродов  $pH$ -метра с помощью аналогово-цифрового преобразователя МС-114. Калибровка сигнала проводилась в единицах  $pH$  или непосредственно в милливольтгах (рис. 3). Предельное разрешение по времени достигало 0,005 сек, длина ряда – до 60 тыс. значений. Анализировались ряды, не превышающие 500 отсчетов, что достаточно для получения качественного представления о характере процесса брожения при вычислении корреляционной размерности  $d_2$  флуктуаций  $pH$ . Построение корреляционных

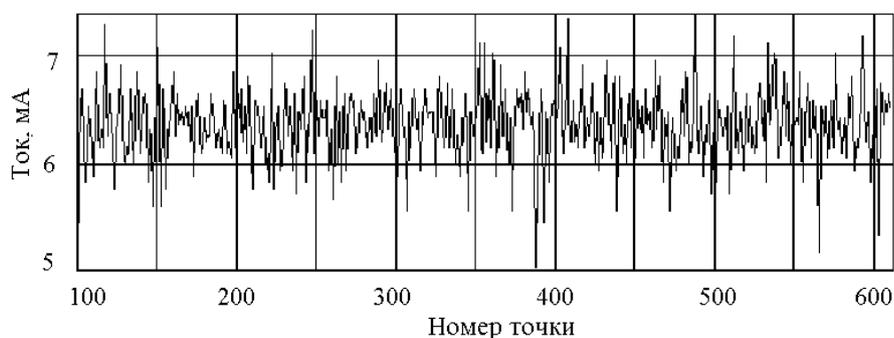


Рис. 3. Временной ряд флуктуаций тока проводимости питательной смеси *Saccharomyces cerevisiae*

интегралов в двойных логарифмических координатах позволило вычислить размерность  $d_2 = 3,08$ , исходных образцов, которая уменьшалась после воздействия на сухие дрожжи периодическими колебаниями магнитного поля низкой частоты (16 Гц) до  $d_2 = 2,85$ . Поэтому можно сделать вывод, что наличие низкочастотных гармонических колебаний ЭМП, воздействующих на живую клетку приводит к снижению размерности аттрактора, и как следствие, к уменьшению выхода  $CO_2$  в процессе брожения, который начинается непосредственно после воздействия на сухие дрожжи. Кроме того, можно считать, что воздействие на дрожжи с частотой 16 Гц приводит к увеличению показателя Херста и показателя степени спектральной плотности в скейлинговом представлении, что свидетельствует о возрастании стохастичности процесса брожения [24]. Таким образом, результаты цифровой регистрации  $pH$  указывают на снижение уровня кооперативных явлений в процессе брожения, которые, как известно, имеют здесь место.

**Выводы:** Использование методов теории нелинейных динамических систем и теории фракталов дает представление об изменении свойств и поведения биологических процессов и объектов при внешних физических воздействиях.

Связь динамической и структурной фрактальных размерностей позволяет исследовать структурные особенности объектов на языке концепции самоорганизованной критичности, развитой для неравновесных диссипативных динамических систем.

## РЕЗЮМЕ

Проводиться аналіз фрактальних розмірностей і пов'язаних з ними величин, які характеризують стан динамічної системи щодо рівноважного стану. Показано, що зв'язок структурних та динамічних фрактальних розмірностей дозволяє успішно вирішувати цю задачу, якщо вдається обчислити показник Херста. Наводяться приклади використання такого підходу при аналізі тимчасових рядів для процесів і структур в біології, а також при дії фізичних факторів на біологічні системи.

*Ключові слова:* фрактальна розмірність, динамічні системи, показник Херста, кореляційний інтеграл.

## SUMMARY

The analysis of fractal dimensions and the related values which characterize a condition of dynamic system relatively at equilibrium is carried out. It is shown that link of structural and dynamic fractal dimensions allows to solve this problem successfully if Hurst exponent is possible to calculate. Examples of using such approach are given according the analysis of time series for processes and structures of biological systems, and also at impact of physical factors on that.

*Keywords:* fractal dimension, dynamic systems, Hurst exponent, correlation integral.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Le Méhute A. Fractal Geometries. Theory and applications / A. Le Méhute. – Boca Raton: CRS Press Comp., 1991. – 200 p.
2. Mandelbrot B. V. The fractal geometry of nature / B. V. Mandelbrot. – Sun Francisco: Freeman Comp., 1977. – 365 p.
3. Нестационарные структуры и диффузионный хаос / Т.С. Ахромеева, С.П. Курдюмов, Г.Г. Малинецкий, А.А. Самарский. – М.: Наука, 1992. – 544 с.
4. Зеленый А.М. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики / А.М. Зеленый, А.В. Милованов // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 8. – С. 809-852.
5. Федер Е. Фракталы / Е. Федер – Москва: Мир, 1991 – 254 с.
6. Theiler J. Some comments on the correlation dimension of  $1/f^\alpha$  noise / J. Theiler // Phys. Letters A. – 1991. – Vol. 155, No 8, 9. –P. 480-493.
7. Малинецкий Г.Г. Современные проблемы нелинейной динамики / Г.Г. Малинецкий, А.Б. Потапов. – М.: Эдиториал УРСС, 2000. – 336 с.
8. Grassberger P. Measuring the strangeness of strange attractor / P. Grassberger, I. Procaccia // Physica D. – Vol. 9, No 1, 2. – P. 189-208.
9. Calculating the dimension of attractors from small data sets / N.B. Abraham, A.M. Albano, B. Das et al. // Phys. Letters. – Vol. 114A, No 5. – P.217-221.
10. Шустер Г. Детерминированный хаос. Введение / Г. Шустер. – Москва: Мир, 1988. – 240 с.

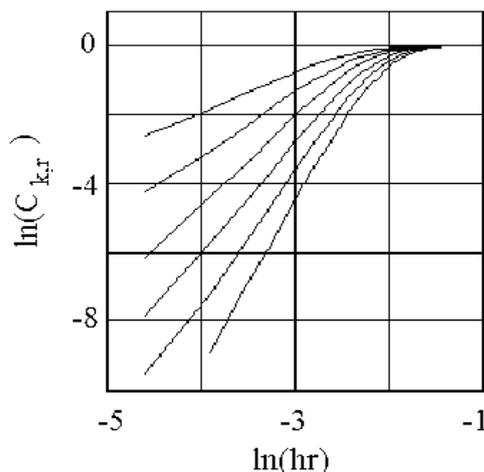


Рис. 4. Корреляционный интеграл временного ряда флуктуаций  $pH$  для *Saccharomyces cerevisiae* при различных пространствах вложения. Низкочастотное магнитное поле  $f = 16$  Гц. Время воздействия – 30 мин

11. Кириллов А.К. Динамические характеристики временных рядов активности акупунктурных каналов и гелиогеофизических факторов / А.К. Кириллов, А.Н. Казимиров // Моделирование неравновесных систем-2002: Материалы V Всероссийского семинара. – Красноярск, 2002. – С. 92-93.
12. Казимиров А.Н. Определение динамических характеристик процессов влагоотдачи при сушке пшеницы и силикагеля/ А.Н. Казимиров, А.К. Кириллов // Тезисы Международной конф. «Организация структур в открытых системах» (Алматы, 21-24 октября 2002г.). – Алматы, 2002. – С. 49-50.
13. Кириллов А.К. Факторы солнечной активности в электромагнитобиологии / А.К. Кириллов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона: Межведомств. сб. научн. работ. – Донецк, 2003. – Вып. 3. – С. 214-221.
14. Higuchi T. Approach to an irregular time series on the basis of fractal theory / T. Higuchi // Physica D. – 1988. – Vol. 31. – P. 277-283.
15. Higuchi T. Relationship between the fractal dimension and the power-law index for a time series: a numerical investigation / T. Higuchi // Physica D. – 1990. – Vol. 46. – P. 254-264.
16. Burlaga L F. Fractal Structure of the Interplanetary Magnetic Field / L. F. Burlaga, L. W. Klein // J. Geophys. Res. – 1986. – Vol. 91, A1. – P. 347-350.
17. Smirnova N. Scaling characteristics of ULF geomagnetic fields at the Guam seismoactive area and their dynamics in relation to the earthquake / N. Smirnova, M. Hayakawa, K. Gotoh et al. // Natural Hazards and Earth System Sciences. – 2001. – No 1. – P. 119-126.
18. Babincova M. Effect of GSM microwaves, pulsed magnetic field, and temperature on fractal dimension of brain tumors / M. Babincova, P. Sourivong, D. Leszczynska // Chaos. Solutions and fractals. – 2004. – Vol. 20. – P. 1041-1045.
19. Spatial and mechanoemission chaos of mechanically deformed tumor cells / V.E. Orel, Y.A. Grinevich, N.N. Dzyatkovskaya et al. // Mechanics in medicine and biology. – 2003. – Vol. 3, No 3, 4. – P. 337-350.
20. Николис Г. Познание сложного / Г. Николис, И. Пригожин. – Москва: Мир, 1990. – 316 с.
21. Theiler J. On the evidence for low-dimensional chaos in an epileptic electroencephalogram / J. Theiler // Phys. Letters. – Vol. 196A. – P. 335-341.
22. Дроботько В.Ф. Эффекты воздействия низкочастотного переменного магнитного поля на биологические системы в условиях неконтролируемых факторов внешней среды / В.Ф. Дроботько, А.К. Кириллов. – Препринт ДонФТИ им. А.А. Галкина. – Донецк, 2005. – 51 с.
23. Kirillov A.K. Nonlinear response to influence of variable magnetic field under uncontrollable external factors / A.K. Kirillov, A.N. Kazimirov / The 3<sup>rd</sup> Alexander Gurwitsch Conference “Biophotons and coherent systems in biology, biophysics and biotechnology” (September 26 – October 2, 2004, Partenit, Crimea, Ukraine.) – 2004. – P. 48.
24. Кириллов А.К. К вопросу о механизме воздействия низкочастотного воздействия магнитного поля на дрожжевую культуру / А.К. Кириллов / Материалы Междисциплинарного семинара «Биологические эффекты солнечной активности» (6-9 апреля 2004г., Пушино-на-Оке). – 2004. – С. 63.

*Поступила в редакцию 10.09.2013 г.*

УДК 616.441-008.61: [612.741/.744/.745.1]

## ХАРАКТЕР ДЕЙСТВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ГИПЕРТИРЕОЗА НА ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ ИЗОТОНИЧЕСКОГО СОКРАЩЕНИЯ СКЕЛЕТНОЙ МЫШЦЫ БЕЛЫХ КРЫС

В.И. Соболев, И.Л. Кметко

В экспериментах на белых крысах в условиях *in situ* изучалась энергетика мышечного сокращения при экспериментальном гипертиреозе разной степени выраженности. Показано, что показатель тепловой стоимости сокращения ( $^{\circ}\text{C}/\text{мДж}$ ) передней большеберцовой мышцы белых крыс в ходе развития экспериментального гипертиреоза неуклонно нарастает, что является доказательством снижения под влиянием трийодтиронина биологической стоимости единицы работы при сократительном акте (мДж).

*Ключевые слова:* мышца, температурный эффект сокращения, гипертиреоз, тиреотоксикоз.

**Введение.** Одной из актуальных проблем физиологии нейрогуморальной регуляции функций является проблема гормонального контроля энергетики сокращения скелетной мышцы. В частности, представляет значительный научный интерес такой аспект проблемы, как вопрос о характере влияния гипертиреоза различной степени выраженности на параметры энергетики сократительного акта [1–4]. К настоящему времени выяснены многие аспекты указанной проблемы. В частности, показана роль гормонов щитовидной железы в функционировании ионных насосов в мышечном волокне [5–7], процессах нервно-мышечной передачи [8–12], а также регуляции работоспособности скелетной мышцы [13, 14]. Однако многие аспекты проблемы тиреоидного контроля сократительного акта остаются недостаточно исследованными. В частности, представляется важным вопрос о регуляции тиреоидными гормонами одного из важных механизмов эрготропной функции скелетной мышцы – термогенной. Несмотря на ряд исследований, выполненных в этом направлении [13, 14], остался вне поля зрения такой аспект проблемы, как характер регуляции тепловой эффективности сократительного акта в ходе нарастания степени выраженности гипер- и тиреотоксикоза. Один из подходов при решении поставленной задачи может быть связан с измерением теплотворной функции скелетной мышцы в зависимости от выраженности экспериментального гипертиреоза.

Целью работы явилось изучение характера действия экспериментального гипертиреоза на тепловую стоимость мышечного сокращения у белых крыс.

**Материалы и методы исследования.** Эксперименты выполнены на 70-ти взрослых белых крысах-самцах массой  $285 \pm 2$  г. Все животные были разделены на 7 групп (табл. 1). У животных первых 6-ти групп вызывался экспериментальный гипертиреоз разной степени выраженности путем ежедневных подкожных инъекций водного раствора гормона щитовидной железы трийодтиронина в дозе 15 мкг/кг. Седьмая группа служила контролем.

Таблица 1

Характеристика некоторых физиологических показателей у животных опытных и контрольной групп

Группа	Число инъекций трийодтиронина	Физиологический показатель			
		Ректальная температура, $^{\circ}\text{C}$	Скорость потребления кислорода, мл/кг мин	Частота сердечных сокращений, уд/мин	Масса тела, г
К-группа (контроль), n=10	–	$37,7 \pm 0,1$	$19 \pm 0,23$	$378 \pm 4$	$282 \pm 2$
2Т3-группа n=10	2	$37,9 \pm 0,1$ (+0,2±0,14, p>0,05)	$20 \pm 0,31$ (+5%, p>0,05)	$387 \pm 5$ (+9±6, p>0,05)	$286 \pm 2$ (+4±3, p>0,05)
4Т3-группа n=10	4	$38,1 \pm 0,1$ (+0,4±0,14, p<0,05)	$23 \pm 0,43$ (+21%, p<0,05)	$396 \pm 6$ (+18±7, p<0,05)	$273 \pm 3$ (-9±3,6, p<0,05)
6Т3-группа n=10	6	$38,4 \pm 0,1$ (+0,7±0,14, p<0,05)	$27 \pm 0,38$ (+42%, p<0,05)	$415 \pm 6$ (+37±7, p<0,05)	$271 \pm 4$ (-11±4,4, p<0,05)
8Т3-группа n=10	8	$38,8 \pm 0,1$ (+1,1±0,14, p<0,05)	$28 \pm 0,45$ (+47%, p<0,05)	$439 \pm 7$ (+61±8, p<0,05)	$268 \pm 3$ (-14±3,6, p<0,05)
10Т3-группа n=10	10	$38,9 \pm 0,2$ (+1,2±0,22, p<0,05)	$29 \pm 0,52$ (+52%, p<0,05)	$462 \pm 8$ (+84±9, p<0,05)	$261 \pm 5$ (-21±5,3, p<0,05)
12Т3-группа n=10	12	$39,3 \pm 0,2$ (+1,6±0,22), p<0,05	$30 \pm 0,64$ (+58%, p<0,05)	$477 \pm 7$ (+99±11, p<0,05)	$256 \pm 6$ (-26±6,3), p<0,05

*Примечание:* в скобках приведены различия по отношению к соответствующим данным у контрольной группы крыс

Показателями развития степени выраженности экспериментального гипертиреоза служили общеизвестные симптомы – температура тела, скорость потребления кислорода, частота сердечных сокращений

ний и масса тела. Показателем температуры тела служила ректальная температура, измеряемая с помощью электронного термометра с точностью  $\pm 0,05$  °C. Скорость потребления кислорода измерялась с помощью электронного газоанализатора «Radiometer», а частота сердечных сокращений определялась путем подсчета R-зубцов электрокардиограммы с помощью электронного кардиотахометра.

Среди многочисленных подходов, используемых при изучении биоэнергетики сокращения скелетных мышц, нами был выбран метод измерения, так называемого температурного эффекта вызванного мышечного сокращения. Суть метода состоит в расчете соотношения между приростом температуры ( $+\Delta T^0$ ) сокращающейся мышцы (в нашем случае при вызванном сокращении) и выполненной внешней работой ( $A$ , мДж). Данный метод и расчетный показатель, получивший название температурного коэффициента мышечного сокращения (ТКМС) и характеризует тепловую стоимость сократительного акта. Размерность данного параметра выражается соответственно как  $(+\Delta T^0 \text{ C}/\text{мДж})$ .

Для измерения температурного коэффициента вызванного изотонического мышечного сокращения использовалась экспериментальная установка, представленная термометрическим и эргометрическим измерительными каналами. Термометрический канал включает датчик температуры (медь-константановая термопара), фотоусилитель Ф-116, оптронный преобразователь и многоканальный цифровой запоминающий осциллограф Tektronixs (TDS2004C). Термопара выполнялась из проводов диаметром 50 мкм и в ходе проведения опыта прошивалась через исследуемую переднюю большеберцовую мышцу. Эргометрический канал включает механодатчик (потенциометрический датчик ПТП-1), усилитель постоянного тока и цифровой запоминающий осциллограф TDS2004C.

Для раздражения нерва использовался электростимулятор, построенный на основе функционального генератора ICL8038CCDP, оптронная гальваническая развязка на основе оптрона и биполярные игольчатые стальные электроды.

Процедура измерения температурного эффекта изотонического мышечного сокращения была следующей. Животное наркотизировалось (тиопентал в дозе 75 мг/кг внутривенно), а затем фиксировалось в станке установки. Далее препаровался малоберцовый нерв, который в дальнейшем помещался в погружной электрод. Названный нерв иннервирует переднюю большеберцовую мышцу, сокращение которой вызывает сгибание стопы задней лапки. Стопа задней лапки животного крепилась зажимом, после чего на уровне большого пальца затягивалась лигатура, соединенная с потенциометрическим датчиком (датчик перемещения). При электрическом раздражении малоберцового нерва стопа изгибалась, поднимая груз массой 100 граммов. Зная высоту, на которую поднимался груз, в дальнейшем можно было рассчитать выполненную внешнюю работу ( $A$ , мДж). Для раздражения нерва использовался следующий режим: 7 секунд прямоугольными электрическими импульсами длительностью 100 мкс каждый при частоте следования 60 имп/с и амплитуде 300 мВ.

Параллельно регистрировалась и термограмма (рис. 1 – снимок экрана цифрового запоминающего осциллографа TDS2004C), на основании которой измерялась величина прироста температуры мышцы при ее сокращении ( $+\Delta T^0$ ). Это позволяло в дальнейшем рассчитать отношение « $+\Delta T^0$ » к « $A$ ». Полученное отношение и являлся показателем «температурного коэффициента мышечного сокращения» – ТКМС, отражающим тепловую стоимость единицы выполненной мышцей внешней работы (в данном случае 1 мДж).

Статистическая обработка полученных данных проводилась с использованием пакетов анализа Statistica и Excel. Определялся характер распределения совокупности (W-тест Шапиро-Уилка), рассчитывались показатели итоговой статистики; характер зависимости между исследуемыми показателями определялся на основе анализа уравнений регрессии, их коэффициентов и проведения кластерного анализа (метод k-средних).

Сравнение показателей и статистическая оценка различий проводилась общепринятыми методами, используемыми в параметрической статистике на основании проверки нулевой и альтернативной гипотез.

В ходе экспериментов строго придерживались Правил работы с экспериментальными животными. В частности, опыты проводились на наркотизированных животных, а после окончания эксперимента крысы умерщвлялись путем декапитации.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Анализ состояния физиологических показателей показал (табл. 1), что инъекции трийодтиронина постепенно вызвали формирование типичных симптомов

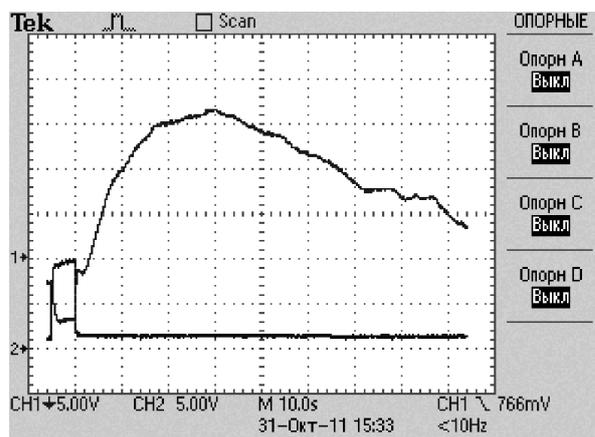


Рис. 1. Образец параллельной записи термограммы (верхняя кривая) и миограммы (нижняя кривая) передней большеберцовой мышцы белой крысы

гипертиреоидного состояния. Так, к окончанию периода инъекций гормона (12-я инъекция) ректальная температура у крыс данной группы увеличилась до  $39,3 \pm 0,2$  °C ( $+1,6 \pm 0,22$  °C), а скорость потребления кислорода и частота сердечных сокращений возросли соответственно на 58% и  $99 \pm 11$  уд/мин. Масса тела уменьшилась и составила у крыс 12Т3-группы  $256 \pm 6$  г против  $282 \pm 2$  г у контрольной группы животных.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что эксперименты были выполнены на животных с разной степенью развития экспериментального гипертиреоза: от начальной степени (ректальная температура  $37,9 \pm 0,1$  °C) – до выраженной (ректальная температура  $39,3 \pm 0,2$  °C), соответствующей состоянию экспериментального тиреотоксикоза.

При анализе представленных данных (табл. 2, рис. 2) обращают на себя внимание следующие основные моменты. Во-первых, в начальной стадии развития экспериментального гипертиреоза показатель объема выполненной мышцей внешней работы становился больше, чем у животных контрольной группы. Действительно, если мышца контрольных животных при сокращении выполняла объем внешней работы, равный  $22,3 \pm 0,15$  мДж, то после 4-й инъекций трийодтиронина он возрастал до  $24,6 \pm 0,11$  мДж, т.е. становился на 10% больше.

Во-вторых, данная закономерность вместе с развитием состояния гипертиреоза быстро изменялась и приобретала противоположный характер. Так, после 6-й инъекции гормона (6Т3-группа) значение данного показателя возвращалось к уровню контрольных величин.

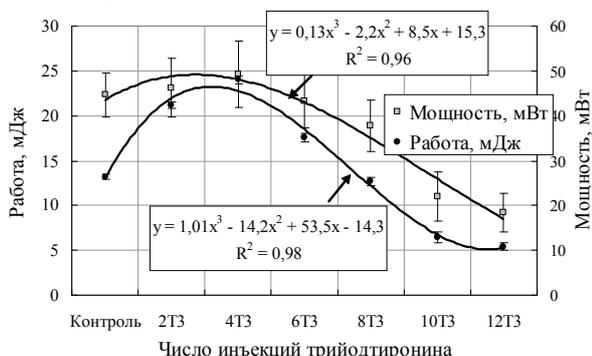


Рис. 2. Зависимость между числом инъекций трийодтиронина (Т3) и эргономическими параметрами сокращения переднеберцовой мышцы белых крыс.

Таблица 2

Показатели энергетики переднеберцовой мышцы при изотоническом сокращении с грузом 100 г в процессе развития экспериментального гипертиреоза

Группа	Расчетный показатель		
	Объем внешней работы, выполненной мышцей, мДж	Мощность, развиваемая мышцей, мВт	Температурный коэффициент мышечного сокращения ( $\Delta^{\circ}\text{C}/\text{мДж}$ ) $10^{-3}$
К-группа (контроль) n=10	$22,3 \pm 0,15$	$26,4 \pm 2,4$	$7,21 \pm 0,31$
2Т3-группа n=10	$23,1 \pm 0,17$ (+4%, p>0,05)	$42,2 \pm 3,3$ (+60%, p<0,01)	$8,29 \pm 0,40$ (+15%, p<0,05)
4Т3-группа n=10	$24,6 \pm 0,13$ (+10%, p<0,05)	$48,0 \pm 3,7$ (+82%, p<0,01)	$10,43 \pm 0,43$ (+20%, p<0,05)
6Т3-группа n=10	$21,6 \pm 0,11$ (-3%, p>0,05)	$35,2 \pm 3,0$ (+29%, p<0,01)	$11,75 \pm 0,54$ (+63%, p<0,01)
8Т3-группа n=10	$18,9 \pm 0,43$ (-15%, p<0,05)	$25,3 \pm 2,9$ (-5%, p>0,01)	$14,32 \pm 0,35$ (+98%, p<0,01)
10Т3-группа n=10	$11,0 \pm 0,47$ (-51%, p<0,01)	$12,9 \pm 2,8$ (-50%, p<0,01)	$17,20 \pm 0,27$ (+138%, p<0,01)
12Т3-группа n=10	$9,1 \pm 0,35$ (-59%, p<0,01)	$10,9 \pm 2,1$ (-58%, p<0,01)	$17,71 \pm 0,24$ (+145%, p<0,01)

Примечание: в скобках приведены различия по отношению к соответствующим данным у контрольной группы крыс

Наконец, в-третьих, при выраженном экспериментальном гипертиреозе (12Т3-группа) переднеберцовая мышца белых крыс при сокращении выполняла меньший объем внешней работы (-59%) в сравнении с мышцей контрольных животных.

Аналогичные по характеру измерения были отмечены и в отношении показателя мощности выполнения внешней работы (табл. 2, рис. 2). Так, к 4-й и 6-й инъекциям трийодтиронина значение данного показателя возрастало в сравнении с уровнем контроля соответственно на 60% и 82%, а при выраженном состоянии экспериментального тиреотоксикоза (12-й инъекций трийодтиронина) – существенно падало (-58%).

Соответствующие зависимости описывались полиномиальными уравнениями, вид которых представлен на рис. 2. Коэффициенты детерминации были соответственно равны 0,98 ( $p=0,0028$ ) и 0,96 ( $p=0,0021$ ), а члены уравнений статистически значимы ( $p \leq 0,045$ ).

Таким образом, в ходе развития экспериментального гипертиреоза отмечается выраженная фазность в способности скелетной мышцы белых крыс к выполнению внешней работы и к развитию высокой мощности: в начальной стадии развития состояния экспериментального гипертиреоза скелетная мышца приобретает высокие функциональные способности, затем вместе с увеличением степени выра-

женности гипертиреоза теряет приобретенное качество, а при формировании выраженного гипертиреоза существенно снижает свой высокий функциональный статус, что выражается в существенном уменьшении объема выполняемой при сокращении внешней работы и развиваемой мощности.

Аналогичная закономерность отмечается и при анализе результатов расчета показателя развиваемой мощности (табл. 2, рис. 2). Так, видно, что в начальной стадии развития экспериментального гипертиреоза (2Т3- и 4Т3-группы) переднеберцовая мышца белых крыс при сокращении способна развивать высокую мощность, которая соответственно на 60 % и 82 % больше, чем у мышцы контрольных крыс. Затем данное качество теряется, а при гипертиреозе высокой степени выраженности (12Т3-группа) скелетная мышца белых крыс способна к развитию мощности, которая уже была на 58 % ниже, чем у контрольной группы животных.

После измерения показателей внешней работы и развиваемой мышцей мощности стало возможным рассчитать температурный коэффициент мышечного сокращения (табл. 2). Так, для скелетной мышцы крыс контрольной группы он составлял  $[(7,21 \pm 0,31) \text{ } ^\circ\text{C/мДж}] \cdot 10^{-3}$ , а после 2-й и 4-й инъекций трийодтиронина увеличивался соответственно на 15% и 20%. Еще больший рост со стороны данного показателя отмечался у крыс, получавших 10 и 12 инъекций трийодтиронина, когда ТКМС увеличивался соответственно на 138% и 145%. Абсолютный прирост ТКМС не оставляет сомнений относительно высокой физиологической значимости отмеченного феномена – повышения тепловой стоимости единицы внешней работы (мДж), выполненной скелетной мышцей белых крыс под влиянием гормона щитовидной железы трийодтиронина.

Соответствующая зависимость величины ТКМС от числа инъекций трийодтиронина описывалась полиномиальным уравнением, вид которого представлен на рис. 3. Коэффициент детерминации был равен 0,93 ( $p=0,00042$ ), а члены уравнения статистически значимы ( $p \leq 0,025$ ).

Полученные результаты, с нашей точки зрения, могут быть связаны с особенностями действия тиреоидных гормонов на скелетную мышцу. Так, в литературе приводятся убедительные данные в пользу положительного влияния гипертиреоидных состояний на плотность  $\text{Na}^+$ -каналов в плазматической мембране [5, 7] и продолжительность нахождения их в открытом состоянии в момент деполяризации мембраны мышечного волокна, а также на активность и концентрацию молекул  $\text{Ca}^{2+}$ -АТФазы в мембранах саркоплазматического ретикулума, средство контрактильного аппарата мышечного волокна к ионам  $\text{Ca}^{2+}$ , синтез миофибриллярных белков [10, 6], активность АТФазы миозина, определяющей тип мышечного волокна и его скоростные характеристики [11].

В основе отмеченного нами факта удлинения латентного периода генерации «М-ответа» при тяжелой форме тиреотоксикоза может лежать эффект тиреоидных гормонов на продолжительность латентного периода и длительности моносинаптического ответа [4], а также латентного периода потенциала действия и его амплитуды при непрямом раздражении мышцы [9]. Наконец, по мнению некоторых авторов, нарушение нервно-мышечной передачи под влиянием избыточных концентраций тиреоидных гормонов в организме может возникать по причине качественных или количественных изменений в холинорецепторной системе [10], недостатка ацетилхолина в пресинаптических терминалях или затруднения его выброса [2], а также изменения активности холинэстеразы [8, 3]. Таким образом, характер направленности действия гормонов щитовидной железы на функциональное состояние нервно-мышечной системы определяется степенью нарушения тиреоидного статуса. Вместе с тем, в начальной стадии формирования гипертиреоидного состояния скелетная мышца характеризуется возрастающими функциональными возможностями, что, как нами показано, связано с улучшением возбудимости мышечных волокон. Что же касается факта понижения работоспособности скелетной мышцы при тиреотоксикозе, то данное явление может быть связано с нарушениями энергетического обмена мышцы [2, 13]. Такие нарушения возможны за счет "включения" механизмов деградации энергии – разобщения дыхания и фосфорилирования в дыхательной цепи, активацией натрий-калиевого насоса и др [2, 5, 6]. В результате скелетная мышца при своем сокращении расходует больше энергии на единицу развиваемой силы и работает, следовательно, с меньшим к.п.д. и более короткое время [13].

Полученные результаты позволяют говорить, что гормоны щитовидной железы обладают выраженной способностью модулировать все важнейшие параметры сократительного акта, отражающие его

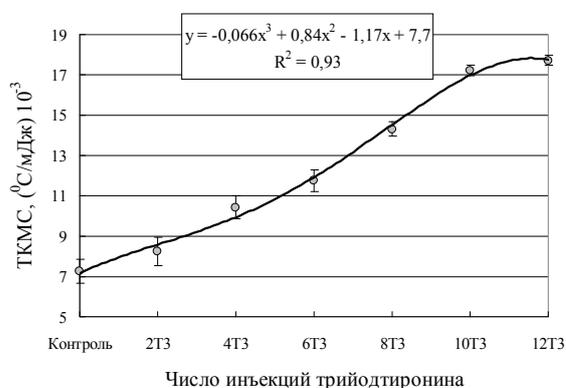


Рис. 3. Зависимость между числом инъекций трийодтиронина (Т3) и величиной температурного коэффициента мышечного сокращения (ТКМС).

функціональну здатність скелетної м'язи; при цьому, направленість і вираженість такого ефекта тиреоїдних гормонів залежить від ступеня тяжкості експериментального гіпертиреозу.

**Висновки.** В ході розвитку експериментального гіпертиреозу відзначається виражена фазність в здатності скелетної м'язи білих щурів до виконання зовнішньої роботи: в початковій стадії розвитку стану експериментального гіпертиреозу скелетна м'язя набуває високі функціональні здатності, потім, разом з збільшенням ступеня вираженості гіпертиреозу, втрачає набутий рівень якості, а при формуванні вираженого тиреотоксикозу суттєво знижує свій високий функціональний статус, що виражається в суттєвому зменшенні об'єму виконаної при скороченні зовнішньої роботи і розвиваємої потужності. При розвитку стану експериментального гіпертиреозу відбувається монотонне підвищення значення температурного коефіцієнта м'язевого скорочення (до 145%), що є доказом зниження під впливом трийодтироніну біологічної вартості одиниці роботи при ізотонічному скороченні.

## РЕЗЮМЕ

В експериментах на білих щурах в умовах *in situ* вивчалася енергетика скорочення м'язя за експериментального гіпертиреозу різного ступеня вираженості. Показано, що показник теплової вартості скорочення ( $^{\circ}\text{C}/\text{мДж}$ ) переднього великогомілкового м'язя білих щурів в ході розвитку експериментального гіпертиреозу неухильно наростає, що є доказом зниження під впливом трийодтироніну біологічної вартості одиниці роботи при скоротливому акті (мДж).

*Ключові слова:* м'яз, температурний ефект скорочення, гіпертиреоз, тиреотоксикоз.

## SUMMARY

In experiments in conditions *in situ* the energy of muscle contraction at white rats was studied. It is shown, that thermal cost of muscle contraction at progress of experimental hyperthyroidism accrues. It serves the proof of that triiodothyronine reduces biological cost of contraction of a skeletal muscle.

*Keywords:* muscle, the temperature effect of muscle contraction, hyperthyroidism, thyrotoxicosis.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Валиуллин В.В. Нейротрофический контроль скелетных мышц у гипертиреоидных животных / В.В. Валиуллин // Вопросы нейробиологии. – Казань, 1987. – Т. 68. – С. 48-53.
2. Гольбер Л.М. Патогенез двигательных расстройств при тиреотоксикозе / Г.А. Гайдина, В.Я. Игнатков, М.Н. Алиев / Под ред. Л.М. Гольбера. – М.: Медицина, 1980. – 208 с.
3. Казаков В.М. Двигательная иннервация мышечных волокон при тиреотоксической миопатии / В.М. Казаков // Архив анатомии, гистологии и эмбриологии. – 1991. – № 6-8. – С. 75-81.
4. Патогенез двигательных расстройств при тиреотоксикозе / Л.М. Гольбер, Г.А. Гайдина, В.Я. Игнатков / Под ред. Гольбера Л.М. – М.: Медицина, 1980. – 208 с.
5. Brodie C. Characterization of thyroid hormone effects on Na-K pump and membrane potential of cultured rat skeletal myotubes / C. Brodie, S.R. Sampson // Endocrinology. – 1988. – No 2. – P. 891-897.
6. Connelly T.J. L-thyroxine activates the intracellular  $\text{Ca}^{2+}$  release channel of skeletal muscle sarcoplasmic reticulum / T.J. Connelly, R. Hayek, S. M. Ukhareva. // Biochem. Mol. Biol. Int. – 1994. – Vol. 32, No 3. – P. 441-448.
7. Harris D.R. Acute thyroid hormone promotes slow inactivation of sodium current in neonatal cardiac myocytes / D.R. Harris, W.L. Green, W. Craelius // Biochem. Biophys. Acta. – 1991. – Vol. 1095, No 2. – P. 175-181.
8. Гайдина Г.А. К характеристике состояния нервно-мышечной передачи при экспериментальном тиреоидиновом токсикозе / Г.А. Гайдина, Л.М. Гольбер, Г.Н. Крыжановский // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. – 1972. – № 9. – С. 24-27.
9. Неруш П.О. Вікові особливості функціонування нервово-м'язової системи щурів за умов гіпертиреозу / П.О. Неруш, Є.А. Макій, О.Г. Родинський // Фізіол. журн. – 2001. – Т. 47, № 5. – С. 12-17.
10. Родинський О.Г. Аналіз активності холінорецепторів скелетного м'язя в умовах експериментального гіпертиреозу / О.Г. Родинський // Одеський медичний журнал. – 2001. – Т. 68, № 6. – С. 33-35.
11. Butler-Browne G.S. Myosin heavy and light chain expression during human skeletal muscle development and precocious muscle maturation induced by thyroid hormone / G.S. Butler-Browne, J.P. Barbet, L. E. Thornell // Anatomy and Embryology. – 1990. – Vol. 181, No 7. – P. 513-522.
12. Caroccia L. Effects of thyroid and parathyroid hormones on muscular activity / L. Caroccia, D.A. Williams, A. Wrigth // Proc. Austral. Physiol. and Pharmacol. Soc. – 1988. – P. 19-71.
13. Станішевська Т. І. Характер дії адреналіну на теплову вартість скорочення м'язя у білих щурів залежно від рівня циркулюючого трийодтироніну / Т. І. Станішевська // Експериментальна та клінічна фізіологія і біохімія. – 2012. – Т. 58, № 4. – С. 123-131.
14. Sampson S.R. Effects of thyroxine on transmembrane resting potentials of skeletal muscle cells in culture / S.R. Sampson, R.R. Bennett, A. Shainberg // J. Neurosci. Res. – 1982. – Vol. 8, No 4. – P. 595-601.

*Поступила в редакцію 22.04.2013 г.*

УДК 628.3

## РАСЧЕТ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ВОЛОСЯНЫХ ЕРШЕЙ ЖИДКОМУ ПОТОКУ

Ф.В. Недопекин, В.В. Дрёмов\*, Н.И. Куликов\*

\*Донбасская Национальная Академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

В предлагаемой работе, рассматривающей гидродинамические потери жидкого потока, протекающего через камеру с ершами, оценивается величина этих потерь в зависимости от скорости течения и приводится методика расчета угла наклона камеры, компенсирующего эти потери.

*Ключевые слова:* камера очистки, волосяные ерши, гирлянды, жидкий поток, коэффициент сопротивления, наклон камеры.

**Введение.** Использование фильтров из ершей для очистки сточных вод зарекомендовало себя с положительной стороны [1, 2]. Во-первых, ерши осуществляют функцию процеживания сточной воды, задерживая мелкие твердые примеси, а во-вторых ерши удерживают в потоке прикрепленные микроорганизмы, которые перерабатывают вредные примеси в сточных водах, очищая и обеззараживая их. Чтобы процесс очистки сточных вод ершами продолжался достаточно долго нужно предусмотреть очистку ершей от твердых примесей, которые на них насаждаются. Для этого нужно использовать регенерацию поверхности ершей с помощью барботажных воздушных пузырьков. Совокупность процессов очистки ершами и аэрацией приведена в [3]. Очистная камера представляет собой прямоугольный канал, поперек которого устанавливаются рамки из уголка с вертикально расположенными гирляндами из ершей. По дну канала проложены воздушные трубы с отверстиями. Под давлением воздух закачивается в трубы и выходит через отверстия в виде пузырьков, которые всплывая перемешивают ее вследствие барботажного эффекта и обеспечивают дополнительную составляющую скорости.

Целью данной работы является теоретический расчет камер очистки сточных вод ершами и вывод соотношений, учитывающих гидродинамическое сопротивление ершей, а также вычисление угла наклона камеры компенсирующего уменьшение скорости потока

**Постановка задачи исследования.** Основными концепциями, используемыми в математической постановке задачи, являются: 1 – разбиение жидкого потока на отдельные кубики с длиной ребра равной длине волоса ерша и предположении, что в данный момент жидкий кубик пересекается только с одним волосом ерша вследствие чего происходит выделение примесей в тонком пограничном слое прилипающим к волосу; 2 – вводится равномерное распределение волос по объему камеры; 3 – диффузия примесей внутри жидкого кубика происходит быстрее, чем происходит процесс очистки; 4 – течение жидкости в канале происходит винтообразно, вследствие наличия двух составляющих скоростей; 5 – не учитывается влияние застойных зон, вследствие перемешивания жидкого потока. В работе [4] описана математическая модель для расчета эффективности очистки сточных вод, протекающих через камеру с ершами и получена формула, позволяющая оценивать степень очистки при различном расположении рамок с ершами. В формулу входят параметры гирлянд из ершей и скорость жидкого потока:

$$\rho_n = \rho_0 (1 - E_{01})^n, \quad (1)$$

где  $E_{01}$  – относительное уменьшение примеси в жидком кубике при однократном пересечении волоса ерша;  $n$  – число пересечений жидкого кубика с волосами ершей при проходе через всю камеру очистки;  $\rho_0$  – первоначальная плотность примесей в воде;  $\rho_n$  – конечная плотность примесей, остающаяся в воде на выходе из камеры очистки. Показатель  $n$  в формуле (1) определяется через длину камеры очистки  $L$ , плотность ершей  $K_1$  и скоростей потока поперечной  $v_{\perp}$  и продольной  $v_{\parallel}$ :

$$n = L K_1^{\frac{1}{3}} \left( 1 + \frac{v_{\perp}}{v_{\parallel}} \right). \quad (2)$$

Приведенные формулы (1), (2) позволяют проектировать очистные сооружения на заранее заданную степень очистки. Если учитывать влияние на очистку потока и аэрации, то следует рассматривать более полную формулу [3]:

$$\rho_m = \rho_0 (1 - E_{01})^n \cdot (1 - E_{02})^m, \quad (3)$$

где  $n$  определяется по формуле (2),  $m$  имеет вид

$$m = L \frac{K_2}{K_1^{2/3}} \left( 1 + \frac{v_{\perp}}{v_{\parallel}} \right), \quad (4)$$

где  $K_2$  – плотность воздушных пузырей в жидком потоке;  $E_{02}$  – относительная степень очистки при пересечении воздушным пузырем жидкого кубика.

**Решение задачи.** При прохождении жидкости через гирлянды ершей происходит торможение жидкого потока вследствие трения о волосы ершей, поэтому величины скоростей  $v_{\perp}$  и  $v_{\parallel}$  будут уменьшаться, и процесс очистки будет замедляться. Так как воздушные трубы проложены по всей длине канала, то сохранение поперечной составляющей обеспечивается барботажным эффектом, а продольная составляющая скорости будет уменьшаться. Чтобы компенсировать уменьшение скорости потока при прохождении через камеру с ершами нужно делать камеру с наклоном. Для расчета гидродинамического сопротивления, оказываемого ершами, рассмотрим следующую физическую модель взаимодействия жидкости с гирляндами ершей: весь жидкий поток разобьем на прямоугольные параллелепипеды по высоте равные длине гирлянды и на примере взаимодействия одного такого параллелепипеда с гирляндой ершей посчитаем величину потерь поступательного движения потока. В данном случае предполагается, что с каждой гирляндой взаимодействует один прямоугольный параллелепипед и теряет часть своей энергии. Расстояние между рамками с гирляндами тоже примем равным  $a$ , но можно его брать произвольным, тогда размеры параллелепипеда будут изменяться. Лобовое сопротивление гирлянды с ершами определим по формуле [5]:

$$R_x = C_x \frac{\rho v^2}{2} S, \quad (5)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости;  $v$  – скорость течения жидкости;  $S$  – площадь вертикального поперечного сечения гирлянды с ершами;  $C_x$  – коэффициент сопротивления, зависящий от числа Рейнольдса, определяется по графику, приведенному в [5].

Число Рейнольдса в нашем случае будет таким

$$Re = \frac{vd}{\nu}, \quad (6)$$

где  $d$  – диаметр гирлянды с ершами;  $\nu$  – кинематическая вязкость жидкости.

Перепад высот камеры на входе и выходе определим из равенства потенциальной энергии на входе величине потерь энергии на трение жидкого потока о волосы ершей:

$$\rho a^2 b g h = C_x \frac{\rho v^2}{2} a^2 b, \quad (7)$$

где  $a = 2d$  – представляет собой сторону прямоугольного параллелепипеда, пересекающего гирлянду с ершами;  $b$  – длина гирлянды;  $g$  – ускорение свободного падения;  $h$  – перепад высот.

Из формулы (7), получим для высоты перепада, компенсирующей гидродинамические потери следующее выражение:

$$h = C_x \frac{v^2}{2g}. \quad (8)$$

Значения высоты перепада и углов наклона камеры для различных значений скоростей потока при расстоянии между рамками  $l = 0,08$  м приведены в табл. 1. Величина  $H$  обозначает высоту наклона дна камеры реактора при её длине  $L$  в 10 м.

Таблица 1

№ п/п	$v$ , м/с	Re	$C_x$	$h$ , м	$\alpha$ , °	$h/l$	$H$ , м
1	$8 \cdot 10^{-3}$	320	1,5	$5 \cdot 10^{-6}$	0,003	0,00006	0,0006
2	$5 \cdot 10^{-2}$	2000	1	$1,27 \cdot 10^{-4}$	0,09	0,0016	0,016
3	$8 \cdot 10^{-2}$	3200	1	$3,26 \cdot 10^{-4}$	0,23	0,004	0,04
4	$1,2 \cdot 10^{-1}$	4800	1	$0,73 \cdot 10^{-3}$	0,52	0,009	0,09
5	$1,5 \cdot 10^{-1}$	6000	1	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,8	0,014	0,14
6	$2 \cdot 10^{-1}$	8000	1,2	$0,24 \cdot 10^{-2}$	0,72	0,03	0,3
7	$5 \cdot 10^{-1}$	20000	1,3	$0,17 \cdot 10^{-1}$	11,5	0,2	2

Из табл. 1 видно, что при малых скоростях течения жидкого потока ерши оказывают небольшое сопротивление и его можно не учитывать при расчете камер очистки, но при скоростях больших 0,2 м/с сопротивление ершей потоку становится заметным и его влияние нужно учитывать при строительстве очистных сооружений. Таким образом, помимо формул (1) – (4), рассчитывающих плотность ершей, обеспечивающих заданную степень очистки жидкого потока, нужно учитывать гидродинамические потери при пересечении потоком ершей и компенсировать эти потери соответствующим наклоном камеры (8).

#### РЕЗЮМЕ

У пропонованій роботі, що розглядає гідродинамічні втрати рідкого потоку, що протікає через камеру з йоржами, оцінюється величина цих втрат залежно від швидкості течії і приводиться методика розрахунку кута нахилу камери, що компенсує ці втрати.

*Ключові слова:* камера очищення, волосяні йоржі, гірлянди, рідкий потік, коефіцієнт опору, нахил камери.

#### SUMMARY

In this paper, considering the hydrodynamic losses of liquid flow through the chamber with ershami. Estimated the value of these losses Depending on the flow rate and provides a method of calculating the angle of the camera. Compensating for those losses.

*Keywords:* chamber cleaning, hair ruffs, garlands, a liquid stream, the drag coefficient, tilt the camera.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Куликов Н.И. Теоретические основы очистки воды / Н.И. Куликов, А.Я. Найманов, Н.П. Омельченко. – Макеевка: ДГАСА, 1999. – 277 с.
2. А.С.1450173 СССР, СКИ, ВО1Д 29/08, 35/10. Устройство для очистки воды / Н.И. Куликов, Н.П. Омельченко, В.Р. Пудвиль. – Опубликовано в БИ. – 1989. – № 48.
3. Математическая модель явления очистки сточных вод ершами и аэрацией / В.В. Дрёмов, Ф.В. Недопекин, Н.И. Куликов, Т.И. Чубарь // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А. Природн. науки– 2009. – № 2. – С. 335-337.
4. Дрёмов В.В. Расчет эффективного удаления примесей в биореакторах с волосяными ершами / В.В. Дрёмов, Н.И. Куликов, Ф.В. Недопекин // Вестник Национального техн. ун-та «ХПИ». – 2004. – № 37. – С. 108-113.
5. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя / Г. Шлихтинг. – М. Наука, 1974. – 712 с.

*Поступила в редакцию 07.11.2012 г.*

УДК 544.971

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТСТОЙНИКА ПОЛИГОНА ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

*В.В. Шавкун, А.Е. Капустин, Э.О. Бутенко*

*ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь*

Статья посвящена исследованию процессов нейтрализации отстойника, расположенного на полигоне твердых бытовых отходов города Мариуполя. Изучены кинетические закономерности процесса нейтрализации компонентов отстойника. Показана зависимость скорости процесса от основности нейтрализующего компонента, фракционного состава твердой фазы, содержания нейтрального твердого компонента.

*Ключевые слова:* отстойник, полигон твердых бытовых отходов, осаждение, нейтрализация.

**Введение.** Исследуемый отстойник расположен на территории полигона твердых бытовых отходов г. Мариуполя, между существующей свалкой и строящимся полигоном (рис. 1) и служит для сбора образующегося на полигоне фильтрата. Отстойник оказывает негативное воздействие на грунтовые и поверхностные воды, поскольку расположен на левом берегу р. Кальмиус, в 6700 м от ее впадения в Азовское море.

Предварительный химический анализ воды [1] отстойника показал, что наибольшие превышения ПДК наблюдаются для фенолов (в 41 раз – для жидкой фазы отстойника и 684 раза – для воды пробуренных непосредственно возле отстойника скважин). Кроме фенолов обнаружены превышения ПДК содержания железа (в 3346,3 раза – в жидкой фазе отстойника и в 4934,3 раза – в воде скважин).



Рис. 1. Расположение отстойника на полигоне твердых бытовых отходов

В связи с полученными данными, необходимой является нейтрализация загрязнителей осаждением неорганических компонентов и адсорбцией органики. Главной технологической задачей является проведение процесса дезактивации органических и неорганических соединений с использованием доступных, недорогих и нетоксичных компонентов.

Целью данной работы явились исследования кинетических закономерностей протекания процессов нейтрализации содержащихся в отстойнике фенолов и железа.

**Материалы и методы исследований.** Исследования кинетики осаждения твердой фазы проводили в стеклянных цилиндрах емкостью 50 мл, диаметром около 1 см [2]. Скорость процесса изучали наблюдением за двумя параметрами – изменением мутности раствора и изменением цвета раствора. Изменения мутности и цвета раствора определяли фотоколориметром с длиной кювет 20 мм.

Кинетические закономерности в зависимости от основности изучали по времени, необходимому для 50% осаждения твердой фазы ( $\tau_{1/2}$ ). Исследования проводили с фракциями оксида кальция и металлургического шлака 1-2 мм.

Исследования влияния основности на скорость образования осадка проводили в стеклянных цилиндрах емкостью 50 мл, диаметром около 1 см. Образование первичного слоя принимали за начало процесса слоеобразования и фиксировали время уменьшения его толщины в два раза ( $\tau_{1/2}$ ). То есть, фактически фиксировали скорость изменения структуры осадка в процессе гидротермальных превращений. Исследования проводили при различных соотношениях оксида кальция к металлургическому шлаку, при размере частиц 1-2 мм. Во всех случаях количество оксида кальция соответствовало стехиометрическому.

Для изучения распределения частиц их вводили через стеклянную трубку диаметром 8 см в заполненную водой емкость с толщиной воды 2 м и измеряли высоту и диаметр образующегося на дне конуса. Принимали, что средняя толщина водного слоя составляет 2 м, плотность жидкой фазы составляет 1 г/мл.

**Результаты и их обсуждение.** Изучали зависимость скорости протекания процесса нейтрализации от таких параметров, как основность нейтрализующего компонента, фракционный состав твердой фазы, содержание нейтрального твердого компонента.

Кинетические закономерности процессов осаждения, определяемые по мутности раствора, показали, что мутность в начальный момент времени увеличивается (рис. 2). Это объясняется образованием взвешенных частиц гидроксидов двухвалентного и трехвалентного железа. Изменение цвета осадка показывает, что основной процесс окисления двухвалентного железа протекает не в объеме раствора, а в твердой фазе (рис. 3).

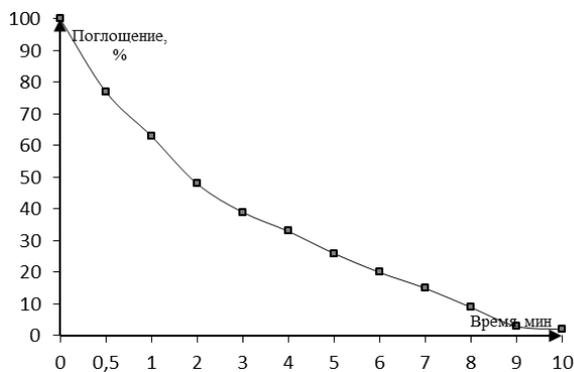


Рис. 2. Изменение мутности раствора

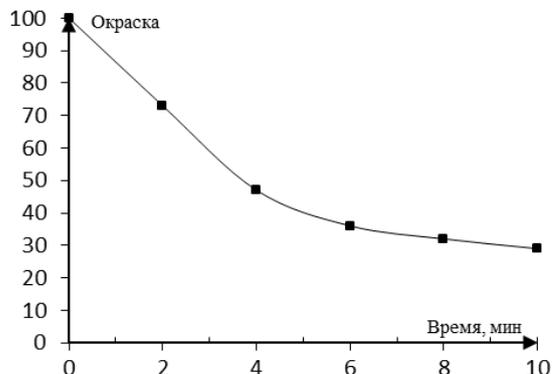


Рис. 3. Изменение цветности раствора

Введение основного вещества в чистом виде в жидкую фазу отстойника является нецелесообразным, поскольку в этом случае скорость нейтрализации будет протекать локально, очень быстро, твердая фаза нейтрализующего не будет успевать полностью вступать в реакцию, из-за блокирования образующимся осадком гидроксидов. Поэтому данный компонент разбавляли нейтральным веществом – металлургическим шлаком.

Изменение времени осаждения показано на рис. 4. Поскольку установлено, что наиболее рациональным использованием оксида кальция и шлака является проведение процесса в кинетической области, то для преодоления внутридиффузионного сопротивления необходимо уменьшать размер частиц шлака с целью увеличения отношения внешней и внутренней поверхностей [3]. С этой целью были проведены эксперименты по изучению влияния фракционного состава осадителя на кинетику процесса нейтрализации. Фракционный состав исследованных смесей представлен в табл. 1.

Изменения времени осаждения показаны на рис. 5. Во всех случаях количество оксида кальция соответствовало стехиометрическим расчетам.

С уменьшением размера частиц увеличивается их удельная внутренняя и внешняя поверхности, что должно вызывать значительное увеличение скорости. Однако, наблюдается снижение эффективной скорости, причем при размере менее 0,1 мм оно становится критическим. Снижение скорости в области мелких частиц оксида кальция и шлака можно объяснить образованием монолитной структуры, что приводит к снижению диффузии между частичками. В этом случае реакция протекает практически на внешней поверхности образовавшегося монолита. При увеличении размера частиц снижается их удельная поверхность, что также приводит к снижению скорости.

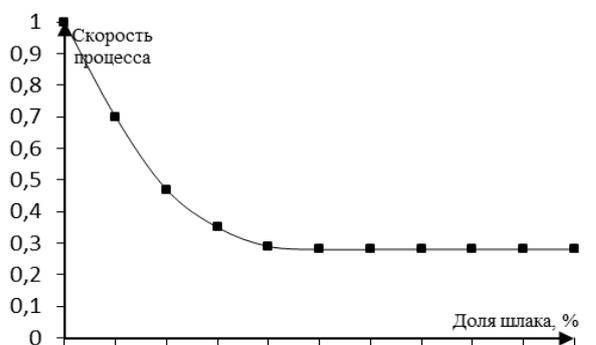


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения от содержания шлака

Таблица 1  
Размер исследованных фракций, мм

Номер	Размер фракций	Номер	Размер фракций
1	0,08-0,2	6	3,0-4,0
2	0,2-0,5	7	3,0-5,0
3	0,5-1,0	8	5,0-10,0
4	1,0-2,0	9	10-50
5	2,0-3,0	10	>50

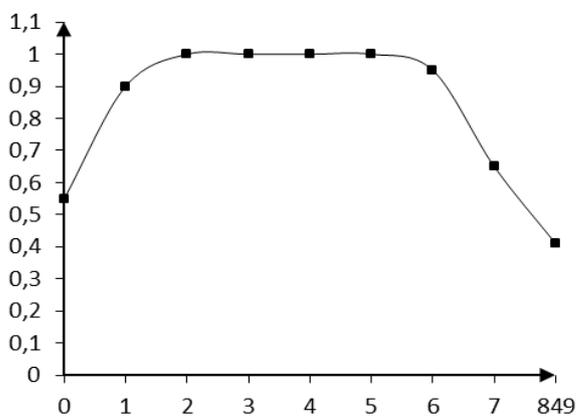


Рис. 5 Зависимость скорости нейтрализации от размера частиц

Таким образом, наблюдаются два противоположных процесса, что и вызывает экстремальную зависимость скорости процесса от эффективного размера частиц. Решить эту проблему возможно перемешиванием субстрата с целью перехода в кинетическую область. При отсутствии такого перемешивания следует работать с определенной фракцией частиц, соответствующей максимуму скорости. Оптимальный размер частиц составляет 1-2,5 мм [4].

Для изучения влияния основности на скорость образования осадка были поставлены следующие эксперименты. После добавления твердого основного компонента, состоящего из оксида кальция и металлургического шлака, наблюдали за образованием осадка на дне цилиндра. На рис. 6 показано изменение скорости уплотнения осадка от основности твердого материала.

Из приведенных на рисунке данных видно, что скорость упрочнения осадка на дне отстойника возрастает симбатно с увеличением основности твердого материала, то есть, с увеличением содержания оксида кальция.

Изучение влияния фракционного состава твердой фазы на скорость созревания осадка показало, что при очень малом размере частиц твердого материала скорость уплотнения осадка мала (рис. 7).

Это объясняется низкой эффективной плотностью частиц, вследствие чего они пребывают во взвешенном слое. При дальнейшем увеличении размеров частиц скорость уплотнения практически не меняется. Наблюдаемая «нулевая» скорость осаждения для частиц размером свыше 5 мм является лишь методическим отклонением из-за того, что размер частиц сопоставим с размером толщины осадка. В действительности, при очень больших размерах частиц скорость будет снижаться, однако крутизна снижения значительно меньше. Увеличение плотности осадка симбатно связано со скоростью уплотнения и достигает максимального значения при размерах частиц от 1 до 5 мм.

Поскольку образующийся на дне отстойника слой представляет собой композитное соединение сложного состава, в основе которого находится твердое пористое тело, то влияние давления на прочность образующегося монолита может быть критическим. Из рис. 8 видно, что наблюдается практически пропорциональная зависимость, т.е. при создании эффективного слоя, обладающего высокой прочностью, следует стремиться к повышению прилагаемого давления.

Поскольку необходимо было получить асфальтоподобный слой на дне отстойника, а загрузка возможна только с поверхности, было проведено исследование распределения частиц при падении через водный слой. Было обнаружено, что для частиц размером более 5 см диаметр конуса и его высота не зависят от размера частиц и определяются только количеством введенной твердой фазы (угол откоса составляет более 30 °). Изменение угла откоса для других фракций показано на рис. 9.

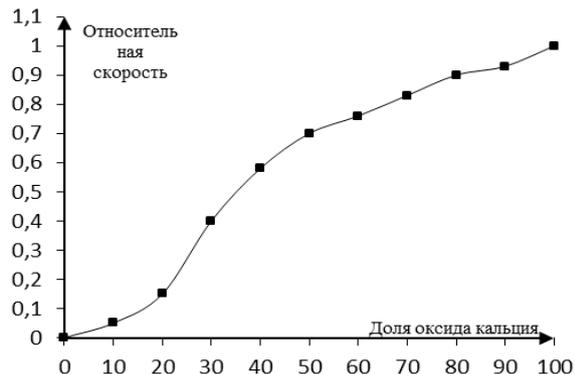


Рис. 6. Зависимость скорости уплотнения осадка от основности твердой смеси

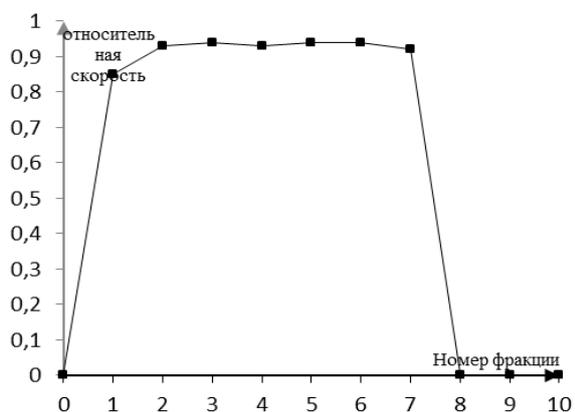


Рис. 7. Влияние размера частиц на скорость уплотнения осадка

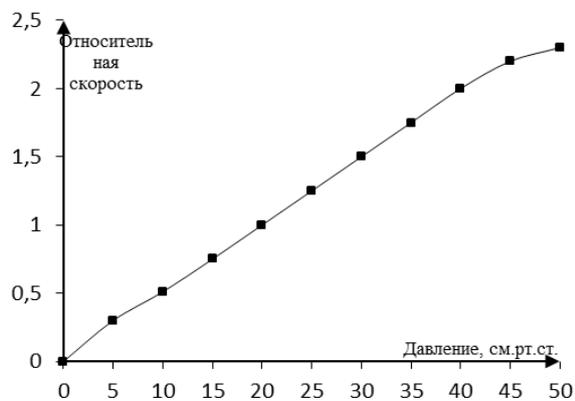


Рис. 8. Зависимость скорости уплотнения осадка от давления

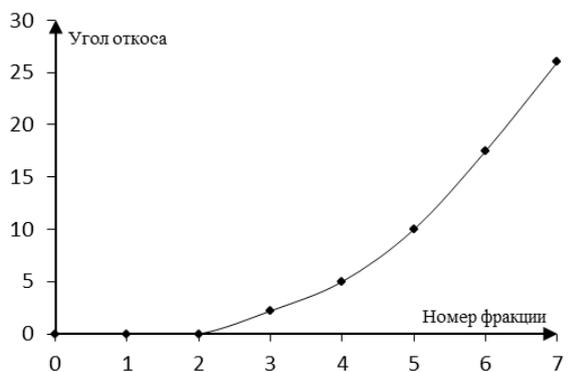


Рис. 9. Изменение угла откоса для различных фракций шлака

При использовании частиц большого размера эффективная толщина слоя уменьшается примерно в 5 раз за счет осыпания частиц.

**Выводы.** При проведении данного процесса нейтрализации отстойника необходимо постоянно контролировать такие параметры, как качественный и количественный состав водной фазы, толщину слоя жидкости, равномерность засыпки, толщину образуемых слоев. Наиболее целесообразным является разбавление основного вещества нейтральным веществом – металлургическим шлаком. Установлено, что для преодоления внутридиффузионного сопротивления необходимо уменьшать размер частиц шлака с целью увеличения отношения внешней и внутренней поверхностей. Определена необходимость перемешивания субстрата с целью перехода в кинетическую область. Изучение влияния фракционного состава твердой фазы на скорость созревания осадка показало, что при очень малом размере частиц твердого материала скорость уплотнения осадка мала.

#### РЕЗЮМЕ

Стаття присвячена дослідженню процесів нейтралізації відстійника, розташованого на полігоні твердих побутових відходів міста Маріуполя. Досліджені кінетичні закономірності процесу нейтралізації компонентів відстійника. Наведена залежність швидкості процесу від основності нейтралізуючого компонента, фракційного складу твердої фази, вмісту нейтрального твердого компонента.

*Ключові слова:* відстійник, полігон твердих побутових відходів, осадження, нейтралізація.

#### SUMMARY

This article is about investigation of the process of neutralization of the liquid phase slurry tank pond in the municipal solid waste landfill in the Mariupol city. Kinetic regularities of process of neutralization of components of a settler were studied. Dependence of speed of process on basicity of a neutralized component, fractional structure of a firm phase, the maintenance of a neutral firm component were shown.

*Keywords:* sump, landfill, sedimentation, neutralization

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Исследование пруда-шламонакопителя на полигоне твердых бытовых отходов: I Межотраслевая научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов: сборник трудов (27-28 марта 2012 г., г. Харьков). – Харьков, 2012. – С. 498-501.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 484 с.
3. Изучение условий активации шлакового сорбента / Э.Б. Хоботова, И.В. Грайворонская, В.В. Даценко, В.Н. Баумер // Вісн. Донецького нац. ун-ту. – 2009. – Вип. 2. – С. 400-406.
4. Касиков А.Г. Очистка промышленных сточных вод с использованием отходов производства / А.Г. Касиков // Экология промышленного производства. – 2006. – № 4. – С. 28-36.

*Поступила в редакцию 14.02.2013 г.*

## ОБҐРУНТУВАННЯ ВИМОГ ТА ВИБІР ЗАСОБІВ ТЕСТУВАННЯ ГЕНЕРАТОРІВ ПСЕВДОВИПАДКОВИХ ПОСЛІДОВНОСТЕЙ

*Д.М. Маковецький*

*Харківський національний університет радіоелектроніки, м. Харків*

Проведено класифікацію та порівняльний аналіз оцінки якості псевдовипадкових послідовностей з довільним алфавітом.

*Ключові слова:* довільний алфавіт, псевдовипадкова послідовність, генератор псевдовипадкових послідовностей, методика тестування, статистичні тести, функціональні класи.

**Вступ.** В існуючих криптографічних системах однією з найважливіших складових, яка впливає на криптографічну стійкість і в цілому на безпеку криптографічного захисту інформації, є ключові дані та ключова інформація. На сьогоднішній час загальним підходом до генерування ключів, ключової інформації та параметрів є стандартизація методів, механізмів і практичних (конкретних) алгоритмів їх генерування. Причому, як можна судити із ряду джерел, ці методи, механізми й алгоритми намагаються захистити від розповсюдження особливо в частині генерування випадкових послідовностей. Були розроблені та прийняті спочатку регіональні, а потім і міжнародні стандарти, у яких були визначені вимоги, методи, механізми та алгоритми реалізації генераторів. (ISO/IEC 18031 [1], ANSI X9.82-3 [2], NIST SP 800-90 [3], NIST SP 800-22 [4]), згідно яких до генераторів ключів та ключової інформації висуваються жорсткі вимоги по критеріям нерозрізнуваності, необоротності, швидкодії тощо. Для оцінки вказаних властивостей і характеристик в технічно розвинених державах розроблено ряд нормативних документів та стандартів [1–3], що названі вище. Генератори випадкових послідовностей (чисел) є одними з основних компонентів криптографічних систем. Тільки при використанні ключових даних, сформованих із застосуванням надійних генераторів випадкових чисел (ГВЧ), можуть досягатися заявлені рівні стійкості криптографічного захисту інформації. Такі генератори також формують необхідну для функціонування криптографічних систем ключову інформацію, від якості якої залежить стійкість криптографічних перетворень.

В технологічно розвинених державах питанню обґрунтування вимог до засобів криптографічного захисту інформації приділяється особлива увага. В США починаючи з 90-х років було розроблено та прийнято 3 федеральних стандарти: FIPS 140-1 [5], FIPS 140-2 [6] та FIPS 140-3 [7], у Німеччині прийняті нормативні документи (директиви) відповідно для оцінювання ГПВЧ AIS 20 [8] та ГВЧ – AIS 31 [9].

Метою цієї статті є класифікація, порівняльний аналіз, обґрунтування та вибір основних нормативних документів та стандартів для оцінки якості псевдовипадкових та випадкових послідовностей. Особливістю постановки цієї задачі є те, що в існуючій базі використовуються методики оцінки, як правило, псевдовипадкових бітів.

**Аналіз вимог NIST STS.** Набір тестів NIST STS був запропонований у ході проведення конкурсу на новий національний стандарт США блокового шифрування. Цей набір використався для досліджень статистичних властивостей кандидатів на новий блоковий шифр. На сьогодні методика тестування, що запропонована NIST є найбільш поширеною у розробників криптографічних засобів захисту інформації. Порядок тестування окремої двійкової послідовності  $S$  згідно NIST STS має такий вигляд [4]: Висувається нульова гіпотеза  $H_0$  – припущення про те, що дана двійкова послідовність  $S$  випадкова. За послідовності  $S$  розраховується статистика тесту  $c(S)$ . З використанням спеціальної функції і статистики тесту розраховується значення імовірності  $P = f(c(S))$ ,  $P \in [0,1]$ . Значення імовірності  $P$  порівнюється із рівнем значущості  $\alpha$ ,  $\alpha \in [0.001, 0.01]$ . Якщо  $P \geq \alpha$ , то гіпотеза  $H_0$  приймається. У противному випадку приймається альтернативна гіпотеза.

Пакет містить у собі 16 статистичних тестів. Але фактично, в залежності від вхідних параметрів обчислюється 189 значень імовірності  $P$ , які можна розглядати як результат роботи окремих тестів (у новій версії 188 значень, необхідно врахувати). Таким чином у результаті тестування двійкової послідовності формується вектор значень імовірності  $P = \{P_1, P_2, \dots, P_{189}\}$ . Аналіз складових  $P_i$  даного вектору дозволяє вказати на конкретні дефекти випадковості послідовності, що тестується.

Методика тестування NIST STS має такий вигляд.

1. Для кожного апаратного модуля (АМ) необхідно оцінити та прийняти рішення про те, що він формує випадкові двійкові послідовності. Генератор повинен формувати двійкову послідовність  $S = \{s_1, s_2, \dots, s_n\}$ ,  $s_i \in \{0,1\}$  довільної довжини  $n$ .

2. Для фіксованого значення  $n$  формують множину з  $m$  двійкових послідовностей:

$$\begin{aligned} S_1 &= \{s_1, s_2, \dots, s_n\}; \\ S_2 &= \{s_1, s_2, \dots, s_n\}; \\ &\dots\dots\dots \\ S_m &= \{s_1, s_2, \dots, s_n\}. \end{aligned}$$

Таким чином, для тестування необхідно сформулювати вибірку об'ємом  $N = m \times n$ .

3. Кожну послідовність перевіряють з використанням пакету NIST STS. У результаті формується статистичний портрет генератора виду

№ теста $j$	1	2	...	$q$
№ пос-ті $i$				
$S_1$	$P_{1,1}$	$P_{1,2}$	...	$P_{1,q}$
$S_2$	$P_{2,1}$	$P_{2,2}$	...	$P_{2,q}$
...	...	...	...	...
$S_m$	$P_{m,1}$	$P_{m,2}$	...	$P_{m,q}$

 $\Rightarrow$ 

$$\begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1q} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{m1} & P_{m2} & \dots & P_{mq} \end{pmatrix}$$

Статистичний портрет генератора задається матрицею розмірністю  $m \times q$ , де  $m$  – кількість двійкових послідовностей, що перевіряються, а  $q$  – кількість статистичних тестів, що використовуються для тестування кожної послідовності. Елементи матриці  $P_{ij} \in [0,1]$ , де  $i = \overline{1, m}, j = \overline{1, q}$ , представляють собою значення ймовірності, яка отримана у результаті тестування  $i$ -ої послідовності  $j$ -им тестом.

4. За отриманим статистичним портретом визначають долю послідовностей, що пройшли кожний статистичний тест. Для цього задають рівень значимості  $\alpha \in [0.001, 0.01]$  та здійснюють підрахунок значень ймовірностей  $P$ -value, що перевищують встановлений рівень  $\alpha$  для кожного з  $q$  тестів, тобто визначають коефіцієнт

$$r_j = \frac{\#\{P_{ij} \geq \alpha \mid i = 1, 2, \dots, m\}}{m}. \tag{1}$$

У результаті формується вектор коефіцієнтів  $R = \{r_1, r_2, \dots, r_q\}$ , елементи якого характеризують, у відсотках, проходження послідовності  $S_i$  всіх статистичних тестів.

*Правило 1.* Вважається, що генератор  $G$  пройшов тестування по  $j$ -му тесту, якщо значення коефіцієнту  $r_j$  знаходиться в межах довірчого інтервалу  $[r_{\max}, r_{\min}]$ . Границі довірчого інтервалу визначаються відповідно виразу

$$r_{\max(\min)} = \hat{p} \pm 3\sqrt{\frac{\hat{p}(1 - \hat{p})}{m}}, \tag{2}$$

де  $\hat{p} = 1 - \alpha$ .

5. Здійснюється статистичний аналіз статистичного портрету. Отримані значення  $P_{ij}$  повинні підкорятися рівно ймовірному закону розподілу на інтервалі  $[0,1]$ . Для кожного вектору-стовпцю статистичного портрету будується гістограма частотей  $F_k$  попадання значень  $P_{ij}$  у кожний з  $k = 1, 2, \dots, 10$  під інтервалів, на які розбитий інтервал  $[0,1]$ . Рівномірність розподілу значень ймовірностей  $P_{ij}$  перевіряється з використанням критерію  $\chi^2$ . Для цього розраховується статистика виду:

$$\chi_j^2 = \sum_{k=1}^{10} \frac{(F_k - m/10)^2}{m/10}, \tag{3}$$

яка підкоряється розподілу  $\chi^2$  с дев'ятьма ступенями волі.

*Правило 2.* Вважається, що генератор  $G$  пройшов тестування за  $j$ -им тестом, якщо виконується умова  $\chi_j^2 > 0.0001$ .

6. Прикінцеве рішення приймають у відповідності з правилом: вважається, що генератор  $G$  пройшов статистичне тестування пакетом NIST STS, якщо значення коефіцієнтів  $r_j$  для всіх  $j = \overline{1, q}$  знаходяться в межах довірчого інтервалу  $[r_{\min}, r_{\max}]$  та виконується умова  $\chi_j^2 > 0.0001$  для всіх  $j = \overline{1, q}$ .

В табл. 1 наведено перелік тестів та інтерпретація результату, який було отримано в ході виконання кожного з тестів, які по суті містять вимоги, що висуваються методикою до випадкових та псевдовипадкових послідовностей.

Таблиця 1

Статистичні тести NIST STS

Статистичний тест	Дефект, що виявляється тестом
Частотний (монобітний тест)	Надто багато нулів або одиниць у послідовності.
Частотний тест (в середині блоку)	Локалізовані відхилення частоти появи одиниць в блоці від ідеального значення 1/2.
Перевірка накопичених сум	Велика кількість одиниць або нулів на початку або наприкінці двійкової послідовності.
Перевірка серій	Надто швидка або надто повільна зміна знака у ході генерації послідовності.
Перевірка максимальної довжини серії у блоці	Відхилення від теоретичного закону розподілення максимальних довжин серій одиниць.
Перевірка рангу двійкової матриці	Відхилення емпіричного закону розподілення значень рангів матриць від теоретичного, що вказує на залежність символів у послідовності.
Спектральний аналіз на основі дискретного перетворення Фур'є	Виявлення періодичних складових (трендів) у двійковій послідовності.
Перевірка шаблонів, що перекриваються	Велика кількість m-бітних серій із одиниць у послідовності.
Універсальний тест Маурера	Залежність та нерівно ймовірність появи символів.
Ентропійний тест	Нерівномірність розподілення m-бітних слів у послідовності (регулярність властивостей джерела).
Перевірка випадкових відхилень	Відхилення від теоретичного закону розподілення "візитів" у конкретний стан при випадковому блуканні.
Перевірка випадкових відхилень (варіант)	Відхилення від теоретично очікуваної загальної кількості "візитів" при випадковому блуканні у заданий стан.
Послідовний тест	Нерівномірність розподілення m-бітних слів у послідовності.
Перевірка стиснення згідно з алгоритмом Лемпеля-Зива	Великий ступінь стиснення послідовності, що тестується за зрівнянням із ступенем стиснення, що очікується у випадковій послідовності.
Перевірка шаблонів, що не перекриваються	Велика кількість заданих неперіодичних "шаблонів" у послідовності.
Перевірка лінійної складності	Відхилення емпіричного розподілу довжин еквівалентних лінійних рекурентних реєстрів для послідовностей фіксованої довжини від теоретичного закону розподілення для випадкової послідовності, що вказує на недостатню складність послідовності, що тестується.

Основним недоліком NIST STS є велика складність методики тестування, що не уможливило його використання в реальному часі (наприклад, на ПЕВМ з тактовою частотою процесора 750 Мгц проведення комплексного контролю за NIST STS проводиться на протязі 2 годин), тому він рекомендується для використання в наукових дослідженнях та випробуваннях. Але в різних практичних додатках не обов'язково використовувати всі 189 тестів. Окремі тести можуть використовуватися і в реальному часі.

**Аналіз вимог FIPS 140.** Дана методика використовується для технологічного (у процесі функціонування) аналізу вихідних послідовностей генераторів випадкових чисел. У стандартах FIPS PUB 140-1 [5], FIPS PUB 140-2 [6] використовуються чотири основних статистичних тести:

1. *Монобітний тест.* Ціль цього тесту полягає в тому, щоб визначити, чи є число одиничних і нульових біт у послідовності приблизно таким, як очікується для випадкової послідовності. Нехай  $X$  і  $Y$  позначає кількість нулів і одиниць у послідовності  $b$ , відповідно

$$X(Y) = \sum_{j=1}^{20000} b_j. \quad (4)$$

Якщо послідовність  $b_1, \dots, b_{20000}$  випадкова, то значення  $X$  повинно задовольняти умові  $9,725 < X < 10,275$ . Якщо тест не пройдений, можна зробити висновок, що в послідовності занадто багато нулів або одиниць.

2. *Покер тест.* Для виконання тесту необхідно розділити 20 000-бітовий потік на 5 000 безперервних 4-бітових сегменти. Підрахувати і зберегти число появ 16 можливих 4-бітових значень. Позначити  $f(i)$  як число всіх 4-бітових значень  $i$ , де  $0 < i < 15$ . Далі оцінити:

$$X - \left( \frac{16}{5000} \right) * \left( \sum_{i=0}^{15} [f(i)]^2 \right) - 5000. \quad (5)$$

Тест вважається пройденим, якщо  $2.16 < X < 46.17$ .

3. *Тест серій*. Під серією розуміється послідовність однакових символів, тобто послідовність, що складається з послідовних одиниць або нулів. Суть тесту полягає в тому, що на заданій довжині послідовності, яка тестується, здійснюється підрахунок серій довжиною 1, 2, 3, 4, 5, 6 елементів (серії довжиною більш ніж 6 елементів розглядаються як серії довжиною 6).

Метою тесту серій є визначення, чи буде кількість серій одиниць (або нулів) різної довжини у двійковій послідовності такою же, як очікувана у випадкової послідовності. Якщо послідовність випадкова, то кількість серій кожної довжини повинна перебувати в інтервалах, наведених у табл. 2.

Таблиця 2  
Допустимі значення для тесту серій  
залежно від довжини серії

Довжина серії	Необхідний інтервал
1	2,315–2,685
2	1,114–1,386
3	527–723
4	240–384
5	103–209
$\geq 6$	103–209

4. *Тест довжин серій*. Суть тесту полягає в перевірці максимальної довжини серії з однакових елементів. Якщо послідовність випадкова, то максимальна довжина серії не повинна перевищувати значення 26. (Імовірність події, що полягає в появі серії такої довжини, дуже мала).

Практично перші два стандарти, тобто FIPS PUB 140-1 [5], FIPS PUB 140-2 [6] уже не використовуються. Перспективним є стандарт FIPS 140-3 [7] в якому збільшено число рівнів захисту криптографічних модулів.

В FIPS 140-3, на відміну від FIPS 140-2, врахована необхідність захисту інформації підвищеної конфіденційності, здійснено удосконалення та підсилення вимог, внесені уточнення і виправлення. Також він легко застосовується з новими технологіями. FIPS 140-3 [7] є базовим елементом специфікацій в галузі інформаційної безпеки, включаючи профілі захисту сервісів безпеки та їх комбінацій. В ньому передбачено чотири рівні захисту криптографічних модулів, що дозволяють економічно цілеспрямованим способом захищати дані різної ступені критичності в різних умовах. Ці рівні захисту можна розглядати як вимоги до ВП та ПВП.

Сутність вимог зводиться до наступного: використання і безпечна реалізація затверджених функцій безпеки для захисту інформації з обмеженим доступом; забезпечення захисту модуля від несанкціонованого розкриття криптографічних ключів та інших даних, критичних для безпеки; забезпечення захисту модуля від несанкціонованого використання; запобігання несанкціонованій модифікації модуля і криптографічних алгоритмів, в тому числі несанкціонованій модифікації, підміні, вставки та видалення криптографічних ключів та інших даних, критичних для безпеки; забезпечення довіри в тому, що модуль функціонує необхідним чином при роботі в затвердженому режимі; виявлення помилок в функціонуванні модуля і запобігання компрометації інформації з обмеженим доступом і даних модуля, критичних для безпеки внаслідок подібних помилок.

**Аналіз вимог AIS 20.** У зв'язку з необхідністю використання при розробці технічних рішень спеціальних методів оцінки генераторів псевдо випадкових послідовностей (чисел), які базуються на ряді керівних принципів, у Німеччині прийняті нормативні документи відповідно для оцінки ГВЧ AIS 20 [8] і AIS 31 [9]. При їхній розробці були враховані основні положення й досвід застосування федеральних стандартів США FIPS PUB 140-1 [5] і FIPS PUB 140-2 [6].

В AIS 20 подано критерії, які є вимогами для оцінки детермінованих генераторів випадкових чисел (ДГВЧ). Основна ідея полягає в тому, що придатність ДГВЧ повинна бути оцінена з урахуванням криптографічних додатків, у яких вони використовуються. В AIS 20 вводяться чотири функціональних класи K1, K2, K3, K4, які наведені в табл. 3. Класи функціональності K1–K4 описують набір ієрархічних вимог до ДГВЧ, які виражені на рівні технічних властивостей.

ГВЧ (предмет експертизи) визначається 5-тма параметрами  $(S, R, \varphi, \psi, p_A)$ , де S – кінцевий набір можливих внутрішніх станів генератора випадкових чисел; R – набір можливих вихідних значень (випадкові числа);  $\varphi(S, S_0)$  – функція стану;  $\psi(S, R)$  – функція виходу;  $p_A$  – імовірнісна міра, що описує розподіл випадкової величини, яка використовується як початкове число.

Оцінка процесу генерації початкового стану, тобто практичної реалізації розподілу  $p_A$ , не є частиною фактичної оцінки ДГВЧ і не входить в оцінні критерії. Однак заявник повинен указати спосіб генерації початкового стану.

Функціональні класи AIS 20 [8]

Функціональний клас	Вимоги до ДГВЧ		Криптографічні додатки, у яких застосовуються ДГВЧ (ДГВБ) відповідного класу
K1	K1(i)	K1 вимагає, щоб послідовність випадкових векторів, що утворена з випадкових чисел з великою ймовірністю була попарно різною	Інтерактивні крипто протоколи встановлення ключів, автентифікації, розподілу таємниці
K2	K1(i)+ K2(ii)	ДГВЧ повинен належати класу K1. K2 d(ii) вимагає, щоб випадкові числа, які згенеровані ДГВЧ, мали статистичні властивості, подібні до статистичних властивостей випадкових чисел, які згенеровані ідеальним ГВЧ	Симетричні потокові шифри
K3	K1(i)+ K2(ii)+ K3(iii)+ K3(iv)	ДГВЧ повинен належати класу K2. Повинно бути фактично неможливо обчислити або вгадати попереднє $r_{i-1}$ або наступне $r_{i+j+1}$ з відомої підпослідовності $r_i, r_{i+1}, \dots, r_{i+j}$ , ( $i + j \leq M$ ), а також обчислити або вгадати внутрішній стан	Генерація ключів сеансу цифрового підпису чи направленою шифрування (секретний ключ $x$ або випадкове число $k$ DSS, EC DSS), генерація паролів. тощо.
K4	K1(i)+ K2(ii)+ K3(iii)+ K3(iv)+ K4(v)	ДГВЧ повинен належати класу K3. K4 d(v) Повинно бути фактично неможливо виробити попереднє випадкове число $g_{i-1}$ знаючи внутрішній стан $s_i$	Генерація ключів сеансу цифрового підпису чи направленою шифрування (секретний ключ $x$ або випадкове число $k$ DSS, EC DSS), генерація паролів, генерація ключів сеансу для симетричних криптографічних механізмів тощо.

Заявник повинен надати експертові такі данні: призначення функціонального класу (K1, K2, K3, K4) і призначення стійкості механізму (“висока”, “середня”, “низька”); закінчений і ясний неофіційний опис ДГВЧ; визначальні параметри  $(S, R, \phi, \psi, p_A)$ ; верхню границю M для максимального числа випадкових чисел, які можуть бути згенеровані ДГВЧ за його повний експлуатаційний цикл або поки він заново не буде ініційований з новим початковим станом  $s_0 \in S$ ; чіткий опис способу генерації початкового стану; додаткову інформацію (при необхідності).

В AIS 20 [8] для верифікації вимог використовуються п’ять основних статистичних тестів T1–T5:

- 1) монобітний тест – метою цього тесту полягає в тому, щоб визначити, чи є число одиничних і нульових біт у послідовності приблизно таким, як очікується для випадкової послідовності;
- 2) покер тест – метою покер тесту є визначення, чи будуть блоки довжиною m зустрічатися в послідовності b з такою же частотою, як у випадковій послідовності;
- 3) тест серій – метою тесту серій є визначення, чи буде кількість серій одиниць (або нулів) різної довжини у двійковій послідовності такою же, як очікувана у випадкової послідовності;
- 4) тест довжин серій – суть тесту полягає в перевірці максимальної довжини серії з однакових елементів;
- 5) автокореляційний тест – тест розраховує кореляцію між бітами послідовності та її зсувами (метою тесту є перевірка кореляції між послідовністю та її не циклічними зсувами).

Для проведення технологічного тестування необхідно згенерувати випадкову послідовність b довжиною  $n=20000$  бітів. В якості нульової гіпотези  $H_0$  передбачається, що послідовність випадкових чисел, яка тестується, видається ідеальним джерелом шуму. Якщо припустити, що послідовності  $b_1, \dots, b_{20000}$  або  $w_1, \dots, w_{2^{16}}$  – вихід ідеального джерела шуму, то ймовірність відхилення нульової гіпотези для кожного з тестів T1–T5  $\approx 10^{-6}$ .

Методика, що визначена в AIS 20 [8] використовується для тестування детермінованих псевдовипадкових послідовностей. В залежності від вимог, що висуваються до ДГВЧ, можуть застосовуватися чотири рівні вимог перевіряння псевдовипадкових чисел на випадковість K1–K2. Методика тестування AIS 20 може застосовуватись як в реальному часі, так і в процесі досліджень, та для технологічного тестування.

**Аналіз вимог AIS 31.** В AIS 31 [9] представлені критерії оцінки криптографічних властивостей генераторів випадкових чисел. Аналіз показав, що AIS 31 базується на математично-технічній основі BSI AIS 20 [8]. Оцінка фізичних генераторів випадкових чисел (ФГВЧ) ґрунтується в основному на статистичних тестах. На основі різних можливих сценаріїв атак можна розробити вимоги до властивостей зовнішніх і відповідно внутрішніх випадкових чисел. Беручи до уваги ці обставини в AIS 31 уведені 2 класи функціональності (P1, P2) [9]. Що стосується застосування, то класи P1 і P2 власне кажучи відпо-

відають класам K1–K2 і K3–K4 AIS 20 [8]. В AIS 31 враховані вимоги якісного перевіряння на випадковість та можливості оперативного тестування. Перевірка здійснюється на відповідність функціональним класам P1 та P2. При перевірці на відповідність P1 використовуються тести, що були взяті в FIPS 140-1 [5], але додатково введено автокореляційний тест, що дозволяє перевірити кореляції між послідовністю та зсувами цієї ж послідовності. При перевірці на відповідність до P2 додатково використовуються три тести: тест перевірки рівномірного закону розподілу, порівняльний тест для поліноміальних розподілів та ентропійний тест [9]. Властивість P1 вимагає статистичної відмінності внутрішніх випадкових чисел. P2 клас вимагає, щоб було практично неможливо визначити випадкове число, навіть якщо його попередні або наступні елементи відомі. Клас P2 є найвищим можливим класом у межах технічних вимог BSI AIS 31 [9].

Для відповідності класу P1 повинні виконуватися вимоги P.1d(i)-P.1d(vi) відповідно до механізмів і функцій стійкості [9].

P.1d(i) вимагає, щоб послідовність випадкових векторів, утворена із внутрішніх випадкових чисел  $r_1, r_2, \dots$  із великою ймовірністю була попарно різною (тест T0).

Для верифікації вимоги P.1d(ii) внутрішні послідовності ВЧ  $r_1, r_2, \dots$  й їхні проекції на окремі біти повинні задовольняти статистичним тестам T1–T5, що наведені нижче.

P.1d(iii) (якщо стійкість механізмів або функцій "середня" або "висока"). Якщо при включенні ФГВЧ відбувається загальна зупинка джерела шуму, то ця зупинка повинна бути негайно ж розпізнана, і після зупинки випадкові числа не можуть видаватись на зовні.

P.1d(iv) (якщо стійкість механізмів або функцій "середня" або "висока"). Якщо під час роботи ФГВЧ виникає загальна зупинка джерела шуму, то після неї припиняється виробка випадкових чисел. В якості заміни досить, щоб після загальної зупинки джерела шуму ФГВЧ функціонував для кожної однакової послідовності сигналів шуму згідно вимог K2-ДГВЧ AIS 20, вихідні послідовності якого відповідають передбаченій меті застосування.

P.1d(v) (якщо стійкість механізмів або функцій повинна бути "висока"). Необхідні в P.1d(i) і P.1d(ii) властивості повинні бути верифіковані при передбачених зовнішніх впливах ( $t_0$ , електропостачання й т.д.), тому що вони можуть впливати на функціонування джерела шуму.

P.1d(vi) (якщо стійкість механізмів або функцій "середня" або "висока"). ФГВЧ повинен містити online-тест, який по зовнішньому виклику перевіряє якість внутрішніх випадкових чисел [9].

Вимоги на відповідність ФГВЧ класу P2 [9].

ФГВЧ повинен належати класу P1 як мінімум з такими ж механізмами і функціями стійкості.

P.2.d(i)-P.2.d(vi). Верифікація властивостей P1.

P.2.d(vii). Дискретизовані послідовності шумових сигналів (ДПШС), що задовольняють певним критеріям, повинні проходити статистичні тести, які крім усього іншого повинні виключити багатокровні залежності. Крім того, повинен бути пройдений ентропійний тест T8.

P.2.d(viii). Додаткова математична обробка не повинна зменшувати ентропію на біт.

P.2.d(ix) (якщо стійкість механізмів або функцій "середня" або "висока"). При кожному включенні ФГВЧ повинні бути засвідчені мінімальні статистичні властивості ДПШС. Доти, поки не закінчиться статистичне тестування, випадкові числа не можуть бути видані.

P.2.d(x) (якщо стійкість механізмів або функцій "середня" або "висока"). Якщо під час роботи ФГВЧ відбувся загальний останов джерела шуму, повинна виключатися видача випадкових чисел, тому що відповідні внутрішні випадкові послідовності були генеровані після зупинки.

P.2.d(xi) (якщо стійкість механізмів або функцій "середня" або "висока"). У роботу ФГВЧ повинен бути імплементовано online-тест, за допомогою якого може бути перевірена статистична якість дискретизованої послідовності шумового сигналу. Online-тест повинен бути викликаним ззовні або ж ФГВЧ повинен сам викликати його. Останнє повинне здійснюватися постійно або принаймні через регулярні проміжки. Online-тест повинен розпізнати в погоджений час незначні статистичні дефекти або погіршення статистичних властивостей дискретизованої шумової послідовності.

P.2.d(xii) (якщо стійкість механізмів або функцій "висока"). Необхідні в P.2.d(vii) властивості повинні бути верифіковані для передбачених зовнішніх умов застосування ( $t^0$ , енергопостачання й т.д.), тому що вони можуть впливати на функціонування джерела шуму.

P.2.d(xiii) (якщо стійкість механізмів або функцій "висока"). ФГВЧ повинен сам викликати online-тест.

В AIS 31 для верифікації вимог P.1.d(i), (ii), (v) і P.2.d(vii) і (xii) використовуються тести T0–T8, що наведені нижче [9]:

T0 – диз'юнктивний тест – при його виконанні здійснюється перевірка, що в множині, що формується з слів не існує жодного послідовного однакового слова;

T1 – монобітний тест – мета цього тесту полягає в тому, щоб визначити, чи є число одиничних і нульових біт у послідовності приблизно таким, як очікується для випадкової послідовності;

- T2 – покер тест – метою тесту серій є визначення, чи буде кількість серій одиниць (або нулів) різної довжини у двійковій послідовності такою ж, як очікувана у випадковій послідовності;
- T3 – тест серій – метою тесту серій є визначення, чи буде кількість серій одиниць (або нулів) різної довжини у двійковій послідовності такою ж, як очікувана у випадковій послідовності;
- T4 – тест довжин серій – суть тесту полягає в перевірці максимальної довжини серії з однакових елементів;
- T5 – автокореляційний тест – при виконанні цього тесту розраховується кореляція між бітами послідовності та її зсувами. Метою тесту є перевірка кореляції між послідовністю та її не циклічними зсувами;
- T6 – тест перевірки рівномірного закону розподілу – тест дозволяє перевірити чи виконується монобітний тест на послідовностях  $k \leq n$  ;
- T7 – порівняльний тест для поліноміальних розподілів – для кожного  $i \in \{1, \dots, h\}$  беруть  $n$ -елементну вибірку значень  $w_{i1}, \dots, w_{in}$  з множини  $\{0, 1, \dots, s-1\}$ . Нульова гіпотеза говорить про те, що поліноміальний розподіл окремих вибірок, що лежать в основі, ідентичний;
- T8 – ентропійний тест – ентропійний тест проводиться згідно Согон. Статистика ентропійного тесту – міра погодженості спостережуваного значення ентропії джерела з тим, що теоретично очікується для випадкового джерела.

Для верифікації P1 застосовуються тести T0–T5 [7]. Властивості P1.d(i) і (ii) є відносно слабкими й повинні бути задоволені майже для всіх фізичних джерел шуму. В якості нульової гіпотези  $H_0$  передбачається, що послідовність випадкових чисел, що тестується, видається ідеальним джерелом шуму. Тести T0–T5 застосовуються для внутрішніх випадкових чисел. Якщо припустити, що послідовності  $w_1, \dots, w_{2^{16}}$  або  $b_1, \dots, b_{20000}$  – вихід ідеального джерела шуму, то ймовірність відхилення нульової гіпотези для тесту T0  $\approx 2^{-17}$  і для тестів T1–T5  $\approx 10^{-6}$ .

З метою верифікації P2 застосовуються додатково тести T6–T8 [9]. Тести T6–T8 застосовуються до дискретних значень послідовностей шумових сигналів. Припускаючи, що послідовності  $w_1, \dots, w_n$  або  $b_1, \dots, b_{(Q+K)L}$  видаються ідеальним джерелом шуму, ймовірності відхилення при обраних у P2.i) параметрах зневажаючи малі. Це пов'язано з тим, що дискретизовані послідовності шумових сигналів реального ФГВЧ завжди мають статистичні дефекти (залежності й т.д.), границі відхилень вибирають так, щоб ФГВЧ із припустимими слабостями пройшли б ці тести. Для проведення технологічного тестування необхідно згенерувати апаратним ГВЧ випадкову послідовність  $b$  довжиною  $n = 20000$  біт. Попередні дослідження та тестування підтвердили, що AIS 31 [9] є надійним механізмом тестування і по своїй ефективності забезпечує практично ті ж результати, що і NIST STS [4]. Перевагою AIS 31 є те, що він забезпечує тестування в реальному часі.

**Аналіз вимог ДСТУ ISO/IEC 19790.** Особливістю ДСТУ ISO/IEC 19790 є те що якщо в криптографічному модулі застосовуються затверджені механізми генерування випадкових бітів та в затвердженому режимі операцій, то модуль повинен виконувати наступне суцільне тестування генератора випадкових бітів [10].

1. Якщо кожний виклик до ГВЧ створює  $n$ -бітові блоки (де  $n > 15$ ), то перший  $n$ -бітовий блок, що генерується після включення або ініціалізації, не повинен використовуватися, а повинен зберігатися для порівняння з наступним  $n$ -бітовим блоком, що генерується. Кожна наступна генерація  $n$ -бітового блоку повинна порівнюватися з блоком, згенерованим раніше. Тестування вважається невдалим, якщо будь-які два порівнювані  $n$ -бітових блоки рівні.

2. Якщо кожний виклик до ГВЧ створює менше 16 бітів, то перші  $n$  бітів, що генеруються після включення або ініціалізації (для деякого  $n > 15$ ) не повинні використовуватися, а повинні зберігатися для порівняння з наступними  $n$  бітами, що генеруються. Кожна подальша генерація  $n$  бітів повинна порівнюватися з  $n$  бітами, які були згенеровані раніше. Тестування вважається невдалим, якщо рівні будь-які дві порівнювані  $n$ -бітові послідовності. Слід зазначити, що це тестування призначено тільки для тестування мінімальної функціональності генератора випадкових бітів і не пов'язано з якістю випадкової генерації.

**Висновки.** Із наведеного вище можна зробити висновок, що від якості випадковості формування ключів, ключової інформації та системних параметрів суттєво залежить криптографічна стійкість. ГВП та ГПВП є важливішими складовими елементами криптографічних систем ключових даних і ключової інформації, від якості якої залежить стійкість криптографічних перетворень. Одним із важливих і необхідних напрямків досліджень і створення ефективних ГВП та ГПВП є розробка методів і оцінок статистичних властивостей випадкових послідовностей. Статистичні показники мають вагомий вплив на загальну оцінку ефективності ГВЧ. По суті, статистичні показники та побудовані на їх основі критерії оцінки є інструментом перевірки правильності технічних рішень щодо побудови ГВП [4–10].

1. Результатом проведеного аналізу існуючих методик статистичного тестування генераторів випадкових послідовностей показали, що на цей час найбільш доведеними та практичними до використання методиками є методики NIST STS, FIPS PUB 140 – 3, AIS 20 та AIS 31.

2. Методика FIPS PUB 140-3 може застосовуватись як засіб оперативного контролю, що обумовлено високою швидкістю виконання статистичного тестування. Використання цієї методики дозволяє здійснювати статистичний контроль під час функціонування ГВЧ. Додатковою причиною використання цієї методики є те, що вона є стандартом для контролю криптографічних модулів.

3. Методика NIST STS може застосовуватись як засіб комплексного контролю. Обрання методики обумовлено тим, що вона містить необхідний набір статистичних тестів, сукупність яких обґрунтована, пропонує критерії прийняття рішення відносно не тільки окремої послідовності, але і відносно всього ГВЧ. Додатковим фактором обрання методики є позитивний досвід її використання при дослідженні статистичних властивостей алгоритмів блочного та поточного шифрування, що висувувались на національний стандарт США та держав ЕС.

4. Методика, що визначена в AIS 20 використовується для тестування детермінованих псевдовипадкових послідовностей. Може застосовуватись як в реальному часі, так і в процесі досліджень, та для технологічного тестування.

5. Попередні дослідження та тестування підтвердили, що AIS 31 є надійною методикою тестування і по своїй ефективності забезпечує результати, що і NIST STS. Перевагою AIS 31 є те, що він забезпечує тестування в реальному часі. Методика, що визначена в AIS 31, може застосовуватись як в реальному часі, так і в процесі досліджень, та для технологічного тестування. В AIS 31 враховані вимоги якісного перевіряння на випадковість та можливості оперативного тестування.

## РЕЗЮМЕ

Проведена класифікація і сравнительный анализ обоснования и выбора документов и стандартов для оценки качества псевдослучайных последовательностей.

*Ключевые слова:* псевдослучайная последовательность, генератор случайных последовательностей, методика тестирования, статистические тесты, функциональные классы.

## SUMMARY

Classification and comparative analysis was held of the justification and choice of documents and standards for assessing the quality of pseudorandom sequences.

*Keywords:* pseudorandom sequence, generator of random sequences, method of testing, statistical tests, functional classes.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. ISO/IEC 18031 Information technology – Security techniques – Random bit generation. 2005.
2. Стандарт ANSI.X9/17.
3. NIST SP 800-90. Recommendation for Random Number Generation Using Deterministic Random Bit Generators. June 2006.
4. NIST SP 800-22. A Statistical Test Suite for Random and Pseudorandom Number Generators for Cryptographic Applications: [Електронний ресурс]. April 2000. – Режим доступу: <http://csrc.nist.gov/publications/nistpubs//SP800-22rev1a.pdf>.
5. Federal Information Processing Standards Publication (FIPS PUB) 140 – 1. Security requirements for cryptographic modules. NIST, 1994.
6. Federal Information Processing Standards Publication (FIPS PUB) 140 – 2. Security requirements for cryptographic modules. NIST, 1999.
7. National Institute of Standards and Technology, FIPS 140 – 3 (DRAFT), Security requirements for cryptographic modules: [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.nist.gov/cmvp>.
8. Application Notes and Interpretation of the Scheme (AIS) 20. Functionality classes and evaluation methodology for Deterministic random number generator. 1999.
9. Application Notes and Interpretation of the Scheme (AIS) 31. Functionality classes and evaluation methodology for physical random number generator. 2001. Certifications body of the BSI in context of certifications scheme. BSI, 2001. – 38 p.
10. ISO/IEC FCD 19790: Information technology – Security requirements for cryptographic modules. Project: 1.27.40.

*Надійшло до редакції 16.09.2013 р.*

УДК 519.832.3+519.711.2

**ЕДИНСТВЕННОЕ РЕШЕНИЕ В ОБЩЕЙ СТРОГОЙ ЗАДАЧЕ УСТРАНЕНИЯ  
ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ТРЁХМОДЕЛЬНОЙ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ С ПРИНЦИПОМ  
ГАРАНТИРОВАНО МИНИМАЛЬНЫХ АБСОЛЮТНЫХ ОТКЛОНЕНИЙ**

*В.В. Романюк*

*Хмельницький національний університет, г. Хмельницький*

Рассматривается обобщённая задача строгого устранения трёхэлементной (трёхмодельной) неопределённости, где критерием такого устранения является применение специального вероятностного распределения на задаваемом трёхэлементном множестве. Это вероятностное распределение является элементом множества оптимальных стратегий второго игрока в матричной  $3 \times 3$ -игре, порождаемой условием полной неопределённости в минимизации абсолютных отклонений принимаемых значений от реального. Доказывается единственность решения задачи определения такого вероятностного распределения по критерию максимального приближения его к равномерному распределению.

*Ключевые слова:* неопределённость, трёхэлементная неопределённость, минимизация максимально возможных отклонений, оптимальная стратегия второго игрока, континуум оптимальных стратегий.

**Введение.** Задачи устранения неопределённостей являются актуальными как с теоретической, так и с практической точек зрения, поскольку неопределённости возникают в любом процессе количественного оценивания. Наиболее простым типом неопределённостей следует считать параметрические неопределённости, где на конечном или бесконечном множестве значений параметра необходимо установить единственное, характеризующее, собственно, данный параметр [1]. Впрочем, существуют и менее строгие требования, где единственное значение параметра необходимо выбрать из континуального множества, границы (граница) которого определены границами (границей) исходного множества возможных (зафиксированных) значений параметра. Что касается наиболее сложных типов неопределённостей и соответствующих им задач, то таковыми являются объектные неопределённости, в которых каждый из объектов представляется своим набором параметров [2]. В качестве объекта может выступать как физическая система или комплекс, так и логическая (то есть математическая модель, критерий, принцип, решающее правило, нейронная сеть).

Главным образом, принцип нестрогого устранения неопределённостей, то есть выбор решения (точки или, возможно, интервала) из континуального множества, границы которого определены границами исходного множества зафиксированных значений параметра, состоит в вычислении ожидаемого значения [3, 4], которым в частном случае выступает среднее арифметическое (СА). Задача строгого устранения неопределённостей, то есть выбор значения параметра из предоставляемого изначально множества, решается с помощью соответствующего критерия такого выбора, коим может послужить [2, 5, 6] минимизация максимально возможных потерь (отклонений). И, конечно же, если устранять объектные неопределённости в форме нескольких математических моделей [7], то в случае с одним их выходным параметром упомянутый критерий предусматривает антагонистическую модель с реализацией наиболее осторожной стратегии второго игрока, персонифицирующего исследователя [5].

**Постановка задачи.** Будем рассматривать строгую задачу устранения неопределённостей с минимальным количеством значений, которые могут быть как значениями некоего параметра  $v$ , так и модельными значениями. Это количество равняется трём, поскольку двухзначная неопределённость устраняется тривиальным равновероятным выбором, если не оговорены дополнительные условия перевеса одного из объектов в неопределённости. Таким образом, задача состоит в выборе одной из трёх однопараметрических математических моделей, которые в каждый момент фиксации значений их выходного параметра дают трёхэлементное множество

$$\{v_i\}_{i=1}^3 = \{v_1, v_1 + a, v_1 + a + b\}, \quad v_1 \in \mathbb{R}, \quad a > 0, \quad b > 0. \quad (1)$$

Естественно, однопараметричность позволяет свести поставленную задачу к строгому выбору

$$\hat{v} \in \{v_1, v_1 + a, v_1 + a + b\} \quad (2)$$

оценки  $\hat{v}$  исследуемого параметра  $v$ .

**Строгая задача устранения однопараметрической трёхмодельной неопределённости по данным (1).** Понятно, что СА в строгом выборе (2) применимо лишь в случае  $a = b$ . Поэтому решим задачу такого выбора, минимизируя максимально возможные отклонения (МВО)

$$u_{kj} = |v_k - v_j| \quad \forall k = \overline{1, 3} \quad \text{и} \quad \forall j = \overline{1, 3} \quad (3)$$

в игре

$$\left\langle \{m_k\}_{k=1}^3, \{s_j\}_{j=1}^3, [u_{kj}]_{3 \times 3} \right\rangle \quad (4)$$

с множеством  $\{m_k\}_{k=1}^3$  чистых стратегий первого игрока, указывающих на соответствующие модельные значения во множестве (1), и с множеством  $\{s_j\}_{j=1}^3$  чистых стратегий второго игрока (исследователя), предписывающих выбор соответствующих модельных значений во множестве (1). Сначала покажем, что в игре (4) при МВО (3) исследователь обладает континуумом оптимальных стратегий (ОС).

**Лемма.** В игре (4)

$$\left\langle \{m_k\}_{k=1}^3, \{s_j\}_{j=1}^3, \begin{bmatrix} 0 & a & a+b \\ a & 0 & b \\ a+b & b & 0 \end{bmatrix} \right\rangle \quad (5)$$

с целью минимизировать МВО (3) исследователь обладает континуумом ОС

$$\check{Q} = [\check{q}_1 \quad \check{q}_2 \quad \check{q}_3] \in \mathcal{Q} \quad (6)$$

в пределах фундаментального двумерного симплекса (равностороннего треугольника)

$$\mathcal{Q} = \{Q = [q_1 \quad q_2 \quad q_3] \in \mathbb{R}^3 : q_j \in [0; 1] \forall j = 1, 2, 3, q_1 + q_2 + q_3 = 1\}, \quad (7)$$

причём

$$\begin{aligned} \check{Q} &= [\check{q}_1 \quad \check{q}_2 \quad \check{q}_3] \in \check{\mathcal{Q}} = \\ &= \left\{ \check{Q} = \left[ \frac{b}{2a} \left( \frac{a-b}{b} + \lambda \right) \quad \frac{a+b}{2a} (1-\lambda) \quad \frac{1}{2} \lambda \right] \in \mathbb{R}^3 : \lambda \in [0; 1] \right\} \subset \mathcal{Q} \text{ для } a > b, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\check{Q} = [\check{q}_1 \quad \check{q}_2 \quad \check{q}_3] \in \check{\mathcal{Q}} = \left\{ \check{Q} = \left[ \frac{1}{2} \lambda \quad 1-\lambda \quad \frac{1}{2} \lambda \right] \in \mathbb{R}^3 : \lambda \in [0; 1] \right\} \subset \mathcal{Q} \text{ для } a = b, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \check{Q} &= [\check{q}_1 \quad \check{q}_2 \quad \check{q}_3] \in \check{\mathcal{Q}} = \\ &= \left\{ \check{Q} = \left[ \frac{1}{2} \lambda \quad \frac{a+b}{2b} (1-\lambda) \quad \frac{a}{2b} \left( \frac{b-a}{a} + \lambda \right) \right] \in \mathbb{R}^3 : \lambda \in [0; 1] \right\} \subset \mathcal{Q} \text{ для } a < b. \end{aligned} \quad (10)$$

**Доказательство.** Применяя метод задачи линейного программирования (ЗЛП), построим по отношению к увеличенной на единицу матрице игры (5) расширенную  $4 \times 7$ -матрицу  $[g_{zw}]_{4 \times 7}$ , в которой элементы  $\{g_{z1}\}_{z=1}^3$  являются свободными членами в ограничениях, элементы  $\{g_{4w}\}_{w=2}^4$  равны коэффициентам целевой функции (ЦФ), элементы с пятого по седьмой столбик получаются из введения этих столбиков в качестве базисных, а элемент  $g_{41}$  указывает значение ЦФ, взятое с противоположным знаком. Вводя в базис элемент  $g_{32}$  на первой итерации, последовательно получаем:

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & a_1 & c_1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & a_1 & 1 & b_1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & c_1 & b_1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (11)$$

$$\begin{bmatrix} c_0/c_1 & 0 & ac_2/c_1 & c_0c_2/c_1 & 1 & 0 & -1/c_1 \\ b/c_1 & 0 & -ab/c_1 & bc_2/c_1 & 0 & 1 & -a_1/c_1 \\ 1/c_1 & 1 & b_1/c_1 & 1/c_1 & 0 & 0 & 1/c_1 \\ -1/c_1 & 0 & ac_1 & c_0/c_1 & 0 & 0 & -1/c_1 \end{bmatrix}, \quad (12)$$

$$\begin{bmatrix} 1/c_2 & 0 & a/c_0 & 1 & c_1/(c_0c_2) & 0 & -1/(c_0c_2) \\ 0 & 0 & -2ab/c_0 & 0 & -b/c_0 & 1 & -a/c_0 \\ 1/c_2 & 1 & b/c_0 & 0 & -1/(c_0c_2) & 0 & c_1/(c_0c_2) \\ -2/c_2 & 0 & 0 & 0 & -1/c_2 & 0 & -1/c_2 \end{bmatrix}, \quad (13)$$

где  $a_1 = a + 1$ ,  $b_1 = b + 1$ ,  $c_0 = a + b$ ,  $c_1 = a + b + 1$ ,  $c_2 = a + b + 2$ . На второй итерации в базис был введён элемент  $g_{14}$ . Из (13) выписываем одну из ОС исследователя

$$\check{Q} = [\check{q}_1 \quad \check{q}_2 \quad \check{q}_3] = (1/c_2 + 1/c_2)^{-1} \cdot [1/c_2 \quad 0 \quad 1/c_2] = [1/2 \quad 0 \quad 1/2]. \quad (14)$$

Но после первой итерации в эквивалентных преобразованиях (11) – (13) в базис можно вводить и элемент  $g_{24}$ : имеем (11), (12),

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 2a & 0 & 1 & -c_0/b & a/b \\ 1/c_2 & 0 & -a/c_2 & 1 & 0 & c_1/(bc_2) & -a_1/(bc_2) \\ 1/c_2 & 1 & (b+2)/c_2 & 0 & 0 & -1/(bc_2) & b_1/(bc_2) \\ -2/c_2 & 0 & 2a/c_2 & 0 & 0 & -c_0/(bc_2) & (a-b)/(bc_2) \end{bmatrix}, \quad (15)$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 1/(2a) & -c_0/(2ab) & 1/(2b) \\ 1/c_2 & 0 & 0 & 1 & 1/(2c_2) & 1/(2b) & -(a+2)/(2bc_2) \\ 1/c_2 & 1 & 0 & 0 & -(b+2)/(2ac_2) & 1/(2a) & 1/(2c_2) \\ -2/c_2 & 0 & 0 & 0 & -1/c_2 & 0 & -1/c_2 \end{bmatrix}, \quad (16)$$

где введение в базис элемента  $g_{13}$  на третьей итерации очевидно для условия  $2a/c_2 \geq (a-b)/(bc_2)$ , а из (16) опять получаем (14). ОС исследователя (14) выплывает и при условии  $2a/c_2 < (a-b)/(bc_2)$ , так как будет (11), (12), (15), после чего в базис вводится элемент  $g_{17}$  и окончательно получают матрицы

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 2b & 0 & b/a & -c_0/a & 1 \\ 1/c_2 & 0 & (a+2)/c_2 & 1 & a_1/(ac_2) & -1/(ac_2) & 0 \\ 1/c_2 & 1 & -b/c_2 & 0 & -b_1/(ac_2) & c_1/(ac_2) & 0 \\ -2/c_2 & 0 & 2b/c_2 & 0 & (b-a)/(ac_2) & -c_0/(ac_2) & 0 \end{bmatrix} \quad (17)$$

и (16) благодаря тому, что  $(b-a)/(ac_2) < 0$  при оговоренном условии, а на последней итерации в базис вводится элемент  $g_{13}$ . Далее, допустим, что  $a > b$ . Тогда на первой итерации в базис можно вводить элемент  $g_{13}$ . Из (11) имеем

$$\begin{bmatrix} 1/a_1 & 1/a_1 & 1 & c_1/a_1 & 1/a_1 & 0 & 0 \\ a/a_1 & a(a+2)/a_1 & 0 & ab/a_1 & -1/a_1 & 1 & 0 \\ (a-b)/a_1 & ac_2/a_1 & 0 & -bc_2/a_1 & -b_1/a_1 & 0 & 1 \\ -1/a_1 & a/a_1 & 0 & -b/a_1 & -1/a_1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (18)$$

$$\begin{bmatrix} c_0/(ac_2) & 0 & 1 & c_0/a & c_1/(ac_2) & 0 & -1/(ac_2) \\ 2b/c_2 & 0 & 0 & 2b & b/c_2 & 1 & -(a+2)/c_2 \\ (a-b)/(ac_2) & 1 & 0 & -b/a & -b_1/(ac_2) & 0 & a_1/(ac_2) \\ -2/c_2 & 0 & 0 & 0 & -1/c_2 & 0 & -1/c_2 \end{bmatrix}, \quad (19)$$

где при введении в базис элемента  $g_{32}$  на второй итерации использовано то, что

$$\frac{a}{a_1} \cdot \left( \frac{a(a+2)}{a_1} \right)^{-1} = \frac{1}{a+2}, \quad \frac{a-b}{a_1} \cdot \left( \frac{ac_2}{a_1} \right)^{-1} = \frac{a-b}{ac_2}, \quad \frac{1}{a+2} - \frac{a-b}{ac_2} = \frac{2ba_1}{a(a+2)c_2} > 0.$$

На основании (19) выписываем ещё одну из ОС исследователя

$$\check{Q} = [\check{q}_1 \quad \check{q}_2 \quad \check{q}_3] = \begin{bmatrix} \frac{a-b}{2a} & \frac{a+b}{2a} & 0 \end{bmatrix}. \quad (20)$$

Пятым вариантом решения ЗЛП является первоначальное введение в базис элемента  $g_{14}$ . Из (11) имеем

$$\begin{bmatrix} 1/c_1 & 1/c_1 & a_1/c_1 & 1 & 1/c_1 & 0 & 0 \\ a/c_1 & ac_2/c_1 & -ab/c_1 & 0 & -b_1/c_1 & 1 & 0 \\ c_0/c_1 & c_0c_2/c_1 & bc_2/c_1 & 0 & -1/c_1 & 0 & 1 \\ -1/c_1 & c_0/c_1 & b/c_1 & 0 & -1/c_1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (21)$$

$$\begin{bmatrix} 1/c_2 & 0 & (a+2)/c_2 & 1 & a_1/(ac_2) & -1/(ac_2) & 0 \\ 1/c_2 & 1 & -b/(c_2) & 0 & -b_1/(ac_2) & c_1/(ac_2) & 0 \\ 0 & 0 & 2b & 0 & b/a & -c_0/a & 1 \\ -2/c_2 & 0 & 2b/c_2 & 0 & (b-a)/(ac_2) & -c_0/(ac_2) & 0 \end{bmatrix}, \quad (22)$$

$$\begin{bmatrix} 1/c_2 & 0 & 0 & 1 & 1/(2c_2) & 1/(2b) & -(a+2)/(2bc_2) \\ 1/c_2 & 1 & 0 & 0 & -(b+2)/(2ac_2) & 1/(2a) & 1/(2c_2) \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1/(2a) & -c_0/(2ab) & 1/(2b) \\ -2/c_2 & 0 & 0 & 0 & -1/c_2 & 0 & -1/c_2 \end{bmatrix}. \quad (23)$$

Здесь в базис после первой итерации введён элемент  $g_{22}$ , а введение в базис элемента  $g_{33}$  на третьей итерации очевидно. Из (23) получается та же стратегия (14). Но после первой итерации в эквивалентных преобразованиях (11), (21) – (23) в базис можно вводить и элемент  $g_{32}$ . Тогда последовательно преобразовываем (11) в (21) и (13), откуда опять получаем (14). Очевидно, континуум ОС (8) получается линейной комбинацией точек (14) и (20) на равностороннем треугольнике (7).

При  $a = b$  все шесть вариантов эквивалентных преобразований матрицы (11) сохраняются, после чего, подставляя  $a = b$  в (8), получаем континуум ОС (9).

В случае  $a < b$  имеют место четыре преобразования с расширенной матрицей: (11) – (13); (11), (12), (15), (16); (11), (21) – (23) для условия  $2b/c_2 \geq (b-a)/(ac_2)$ ; (11), (21), (13). Все они дают стратегию (14). Для условия  $2b/c_2 < (b-a)/(ac_2)$  будут матрицы (11), (21), (22), после чего в базис вводится элемент  $g_{35}$  и окончательно получают матрицы

$$\begin{bmatrix} 1/c_2 & 0 & -a/c_2 & 1 & 0 & c_1/(bc_2) & -a_1/(bc_2) \\ 1/c_2 & 1 & (b+2)/c_2 & 0 & 0 & -1/(bc_2) & b_1/(bc_2) \\ 0 & 0 & 2a & 0 & 1 & -c_0/b & a/b \\ -2/c_2 & 0 & 2a/c_2 & 0 & 0 & -c_0/(bc_2) & (a-b)/(bc_2) \end{bmatrix} \quad (24)$$

и (23) благодаря тому, что  $(a-b)/(bc_2) < 0$ , откуда снова получаем ОС (14). Ещё одно преобразование начинается с введения в базис элемента  $g_{33}$ : имеем (11),

$$\begin{bmatrix} (b-a)/b_1 & -ac_2/b_1 & 0 & bc_2/b_1 & 1 & 0 & -a_1/b_1 \\ b/b_1 & ab/b_1 & 0 & b(b+2)/b_1 & 0 & 1 & -1/b_1 \\ 1/b_1 & c_1/b_1 & 1 & 1/b_1 & 0 & 0 & 1/b_1 \\ -1/b_1 & -a/b_1 & 0 & b/b_1 & 0 & 0 & -1/b_1 \end{bmatrix}, \quad (25)$$

$$\begin{bmatrix} (b-a)/(bc_2) & -a/b & 0 & 1 & b_1/(bc_2) & 0 & -a_1/(bc_2) \\ 2a/c_2 & 2a & 0 & 0 & -(b+2)/c_2 & 1 & a/c_2 \\ c_0/(bc_2) & c_0/b & 1 & 0 & -1/(bc_2) & 0 & c_1/(bc_2) \\ -2/c_2 & 0 & 0 & 0 & -1/c_2 & 0 & -1/c_2 \end{bmatrix}, \quad (26)$$

где при введении в базис элемента  $g_{14}$  на второй итерации использовано то, что

$$\frac{b-a}{b+1} \cdot \left(\frac{bc_2}{b+1}\right)^{-1} = \frac{b-a}{bc_2}, \quad \frac{b}{b+1} \cdot \left(\frac{b(b+2)}{b+1}\right)^{-1} = \frac{1}{b+2}, \quad \frac{b-a}{bc_2} - \frac{1}{b+2} = -\frac{2a(b+1)}{b(b+2)c_2} < 0.$$

Из (26) выписываем ещё одну из ОС исследователя

$$\check{Q} = [\check{q}_1 \quad \check{q}_2 \quad \check{q}_3] = \left(\frac{a+b}{bc_2} + \frac{b-a}{bc_2}\right)^{-1} \cdot \begin{bmatrix} a+b & b-a \\ bc_2 & bc_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a+b & b-a \\ 2b & 2b \end{bmatrix}, \quad (27)$$

которая в линейной комбинации с ОС (14) на равностороннем треугольнике (7) порождает континуум ОС (10). Лемма доказана.

Теперь, поскольку в игре (4) при МВО (3) исследователь обладает континуумом ОС, поставит иную задача – выбрать одну из этих стратегий при трёх возможных соотношениях  $a$  и  $b$ . Критерием выбора такой стратегии

$$\check{Q}^* = [\check{q}_1^* \quad \check{q}_2^* \quad \check{q}_3^*] \in \check{Q} \quad (28)$$

является максимальная близость вероятностей  $\{\tilde{q}_j^*\}_{j=1}^3$  к друг другу в пределах отрезка  $\tilde{\mathcal{Q}}$  или максимальная близость вероятностного распределения в (28) к равномерному распределению из равностороннего треугольника (7).

**Теорема.** Задача выбора (28) в смысле максимальной близости вероятностей  $\{\tilde{q}_j^*\}_{j=1}^3$  к друг другу в пределах отрезка  $\tilde{\mathcal{Q}}$  из точек (8) – (10) по квадратичной метрике эквивалентна задаче выбора (28) в смысле максимальной близости элемента  $\tilde{\mathcal{Q}}^*$  к равномерному распределению из равностороннего треугольника (7), содержащего этот отрезок, по этой же метрике, причём

$$\tilde{\mathcal{Q}}^* = \left[ \frac{2a^2 + ab + b^2}{4d} \quad \frac{a^2 + 2ab + b^2}{4d} \quad \frac{a^2 + ab + 2b^2}{4d} \right], \quad (29)$$

где  $d = a^2 + b^2 + ab$ , независимо от соотношения между  $a$  и  $b$ , а соответствующая задача выбора (28) для (9) имеет точное решение.

**Доказательство.** Решим задачу

$$\arg \min_{\tilde{\mathcal{Q}} \subset \mathcal{Q}} \left( \sum_{j=1}^3 \sum_{p=1}^{j-1} (\tilde{q}_p - \tilde{q}_j)^2 \right) = \arg \min_{[\tilde{q}_1 \quad \tilde{q}_2 \quad \tilde{q}_3] \in \tilde{\mathcal{Q}} \subset \mathcal{Q}} \left( \sum_{j=1}^3 \sum_{p=1}^{j-1} (\tilde{q}_p - \tilde{q}_j)^2 \right) \quad (30)$$

определения вероятностей  $\{\tilde{q}_j^*\}_{j=1}^3$  в максимальном сближении их к друг другу в смысле квадратичной метрики и задачу

$$\arg \min_{\tilde{\mathcal{Q}} \subset \mathcal{Q}} \left( \sum_{j=1}^3 \left( \tilde{q}_j - \frac{1}{3} \right)^2 \right) = \arg \min_{[\tilde{q}_1 \quad \tilde{q}_2 \quad \tilde{q}_3] \in \tilde{\mathcal{Q}} \subset \mathcal{Q}} \left( \sum_{j=1}^3 \left( \tilde{q}_j - \frac{1}{3} \right)^2 \right) \quad (31)$$

определения элемента  $\tilde{\mathcal{Q}}^*$  в максимальном сближении его к равномерному распределению  $[1/3 \quad 1/3 \quad 1/3]$ . Если  $a > b$ , то необходимо решить задачу выбора

$$\tilde{\mathcal{Q}}^* = [\tilde{q}_1^* \quad \tilde{q}_2^* \quad \tilde{q}_3^*] \in \tilde{\mathcal{Q}} = \left\{ \tilde{\mathcal{Q}} = \left[ \frac{b}{2a} \left( \frac{a-b}{b} + \lambda \right) \quad \frac{a+b}{2a} (1-\lambda) \quad \frac{1}{2} \lambda \right] \in \mathbb{R}^3 : \lambda \in [0; 1] \right\} \subset \mathcal{Q}. \quad (32)$$

Для задачи (30) имеем:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^3 \sum_{p=1}^{j-1} (\tilde{q}_p - \tilde{q}_j)^2 &= (\tilde{q}_1 - \tilde{q}_2)^2 + (\tilde{q}_1 - \tilde{q}_3)^2 + (\tilde{q}_2 - \tilde{q}_3)^2 = \\ &= \frac{((2b+a)\lambda - 2b)^2 + (a-b)^2(1-\lambda)^2 + (a+b-\lambda(2a+b))^2}{4a^2} = h_1(\lambda), \end{aligned} \quad (33)$$

$$\frac{dh_1}{d\lambda} = \frac{3}{2a^2} \left[ 2\lambda(a^2 + b^2 + ab) - (a^2 + 2b^2 + ab) \right]. \quad (34)$$

Первая производная (34) функции (33) имеет единственный нуль

$$\lambda = \lambda^* = \frac{a^2 + 2b^2 + ab}{2d} \quad (35)$$

и, поскольку

$$\frac{d^2 h_1}{d\lambda^2} = \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{3}{2a^2} \left[ 2\lambda(a^2 + b^2 + ab) - (a^2 + 2b^2 + ab) \right] \right) = \frac{3d}{a^2} > 0,$$

точка (35) является точкой минимума функции (33). В свою очередь, для задачи (31) получаем

$$\sum_{j=1}^3 \left( \tilde{q}_j - \frac{1}{3} \right)^2 = \left( \frac{b}{2a} \left( \frac{a-b}{b} + \lambda \right) - \frac{1}{3} \right)^2 + \left( \frac{a+b}{2a} (1-\lambda) - \frac{1}{3} \right)^2 + \left( \frac{1}{2} \lambda - \frac{1}{3} \right)^2 = f_1(\lambda), \quad (36)$$

$$\frac{df_1}{d\lambda} = \frac{a^2 + b^2 + ab}{a^2} \lambda - \frac{a^2 + 2b^2 + ab}{2a^2}, \quad (37)$$

где первая производная (37) функции (36) имеет единственный нуль (35), который в силу

$$\frac{d^2 f_1}{d\lambda^2} = \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{a^2 + b^2 + ab}{a^2} \lambda - \frac{a^2 + 2b^2 + ab}{2a^2} \right) = \frac{d}{a^2} > 0$$

является точкой минимума функции (36). Подставляя (35) в (32), получаем

$$\tilde{q}_1^* = \frac{2a^2 + ab + b^2}{4d}, \quad \tilde{q}_2^* = \frac{a^2 + 2ab + b^2}{4d}, \quad \tilde{q}_3^* = \frac{a^2 + ab + 2b^2}{4d}$$

и однозначное решение (29).

Если  $a < b$ , то необходимо решить задачу выбора

$$\tilde{Q}^* = [\tilde{q}_1^* \quad \tilde{q}_2^* \quad \tilde{q}_3^*] \in \tilde{Q} = \left\{ \tilde{Q} = \left[ \frac{1}{2} \lambda \quad \frac{a+b}{2b} (1-\lambda) \quad \frac{a}{2b} \left( \frac{b-a}{a} + \lambda \right) \right] \in \mathbb{R}^3 : \lambda \in [0; 1] \right\} \subset \tilde{Q}. \quad (38)$$

Для задачи (30) имеем:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^3 \sum_{p=1}^{j-1} (\tilde{q}_p - \tilde{q}_j)^2 &= (\tilde{q}_1 - \tilde{q}_2)^2 + (\tilde{q}_1 - \tilde{q}_3)^2 + (\tilde{q}_2 - \tilde{q}_3)^2 = \\ &= \frac{(\lambda(2b+a) - a - b)^2 + (a-b)^2(1-\lambda)^2 + (2a - \lambda(2a+b))^2}{4b^2} = h_2(\lambda), \end{aligned} \quad (39)$$

$$\frac{dh_2}{d\lambda} = \frac{3}{2b^2} \left[ 2\lambda(a^2 + b^2 + ab) - (2a^2 + b^2 + ab) \right]. \quad (40)$$

Первая производная (40) функции (39) имеет единственный нуль

$$\lambda = \lambda^* = \frac{2a^2 + b^2 + ab}{2d} \quad (41)$$

и, поскольку

$$\frac{d^2 h_2}{d\lambda^2} = \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{3}{2b^2} \left[ 2\lambda(a^2 + b^2 + ab) - (2a^2 + b^2 + ab) \right] \right) = 3b^{-2}d > 0,$$

точка (41) является точкой минимума функции (39). В свою очередь, для задачи (31) получаем

$$\sum_{j=1}^3 \left( \tilde{q}_j - \frac{1}{3} \right)^2 = \left( \frac{1}{2} \lambda - \frac{1}{3} \right)^2 + \left( \frac{a+b}{2b} (1-\lambda) - \frac{1}{3} \right)^2 + \left( \frac{a}{2b} \left( \frac{b-a}{a} + \lambda \right) - \frac{1}{3} \right)^2 = f_2(\lambda), \quad (42)$$

$$\frac{df_2}{d\lambda} = \frac{a^2 + b^2 + ab}{b^2} \lambda - \frac{2a^2 + b^2 + ab}{2b^2}, \quad (43)$$

где первая производная (43) функции (42) имеет единственный нуль (41), который в силу

$$\frac{d^2 f_2}{d\lambda^2} = \frac{d}{d\lambda} \left( \frac{a^2 + b^2 + ab}{b^2} \lambda - \frac{2a^2 + b^2 + ab}{2b^2} \right) = \frac{a^2 + b^2 + ab}{b^2} > 0$$

является точкой минимума функции (42). Подставляя (41) в (38), получаем

$$\tilde{q}_1^* = \frac{2a^2 + ab + b^2}{4d}, \quad \tilde{q}_2^* = \frac{a^2 + 2ab + b^2}{4d}, \quad \tilde{q}_3^* = \frac{a^2 + ab + 2b^2}{4d}$$

и однозначное решение (29).

Наконец, однозначное решение (29) для случая с  $a = b$  очевидным образом вытекает из эквивалентности континуума ОС в (8) и континуума ОС в (10) континууму ОС в (9) для такого случая. И легко видеть, что

$$\tilde{Q}^* = [1/3 \quad 1/3 \quad 1/3] \quad \text{для} \quad a = b, \quad (44)$$

то есть задача выбора (28) для (9) в смысле максимального сближения вероятностей в  $\tilde{Q}^*$  к друг другу имеет точное решение. Теорема доказана.

Итак, задача строгого выбора (2) решается применением вероятностного распределения (29) на трёхэлементном множестве (1). Таким способом, минимизировав МВО (3), устраняется любая однопараметрическая трёхмодельная (трёхэлементная) неопределённость по данным (1).

**Выводы.** Само по себе устранение неопределённости невозможно, поэтому его следует понимать только в смысле применения определённого отображения по отношению к множеству, индуцирующего

данную неопределённость. В настоящей статье таким отображением послужило вероятностное распределение (29) на множестве (1), однако его практическое применение в полном объёме возможно при достаточно большом количестве реализаций выбора (2). К тому же, вероятностное распределение (29) получено из континуума ОС  $\mathcal{Q}$  по критерию максимального приближения этого распределения к равномерному (один из критериев супероптимальности [8, 9]), а множество  $\mathcal{Q}$  является результатом минимизации МВО (3) в соответствующей игре (5). Другими словами, результат так называемого строгого устранения однопараметрической трёхмодельной неопределённости по данным (1) зависит от двух факторов: способа минимизации соотношений между элементами множества (1) и способа получения стратегии (28) из множества  $\mathcal{Q}$  (если только оно содержит больше одного элемента). Исследование же результата выбора (2) по распределению (29) за ограниченное количество обращений (повторов) к строгой задаче устранения однопараметрической трёхмодельной неопределённости по данным (1) опирается на модель практической реализации смешанной стратегии [6, 10], учитывающей предысторию [2, 4, 6, 10 – 13] процесса.

## РЕЗЮМЕ

Розглядається узагальнена задача строгого усунення трьохелементної (тримодельної) невизначеності, де критерієм такого усунення є застосування спеціального імовірнісного розподілу на трьохелементній множині, що задається. Цей імовірнісний розподіл є елементом множини оптимальних стратегій другого гравця у матричній  $3 \times 3$ -грі, породжуваній умовою повної невизначеності в мінімізації абсолютних відхилень прийнятих значень від реального. Доводиться одиничність розв'язку задачі визначення такого імовірнісного розподілу за критерієм максимального наближення його до рівномірного розподілу.

*Ключові слова:* невизначеність, трьохелементна невизначеність, мінімізація максимально можливих відхилень, оптимальна стратегія другого гравця, континуум оптимальних стратегій.

## SUMMARY

There is considered a generalized problem of strict convergence in three-element (three-model) uncertainty, where a criterion of such convergence is the application of a specified probabilistic distribution on the being given three-element set. This probabilistic distribution is an element of the set of optimal strategies of the second player in the matrix  $3 \times 3$  game, being generated with the total uncertainty condition in minimizing absolute deviations of the being assumed values from the real one. There is proved the solution uniqueness in the problem of determining such probabilistic distribution for the criterion of drawing it nearest to the uniform distribution.

*Keywords:* uncertainty, three-element uncertainty, minimizing maximum possible deviations, second player optimal strategy, optimal strategies continuum.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Черноуцкий И.Г. Методы принятия решений / И.Г. Черноуцкий. – СПб.: БХВ-Петербург, 2005. – 416 с.
2. Трухаев Р.И. Модели принятия решений в условиях неопределённости / Р.И. Трухаев. – М.: Наука, 1981. – 258 с.
3. Тоценко В.Г. Методы и системы поддержки принятия решений. Алгоритмический аспект / В.Г. Тоценко. – К.: Наукова думка, 2002. – 381 с.
4. Волошин О.Ф. Модели та методи прийняття рішень / О.Ф. Волошин, С.О. Машенко. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2010. – 336 с.
5. Воробьев Н.Н. Теория игр для экономистов-кибернетиков / Н.Н. Воробьев. – М.: Наука, 1985. – 272 с.
6. Александров В.В. Смешанные стратегии тестирования в задачах проверки качества работы алгоритмов стабилизации / В.В. Александров, А.В. Лебедев, С.С. Лемак // Вестник Московского университета. Серия 1. Математика, механика. – 2009. – № 3. – С. 50-53.
7. Nilsen T. Models and model uncertainty in the context of risk analysis / T. Nilsen, T. Aven // Reliability Engineering & System Safety. – 2003. – Vol. 79, Iss. 3. – P. 309-317.
8. Romanuke V.V. Superoptimal mixed strategies in antagonistic games as the advantaged subset of the optimal mixed strategies set / V.V. Romanuke // Bulletin of Donetsk National University. Series A. Natural Sciences. – 2010. – No 2. – P. 289-298.
9. Harsanyi J.C. A General Theory of Equilibrium Selection in Games / J.C. Harsanyi, R. Selten. – Cambridge Mass.: The MIT Press, 1988. – 396 p.
10. Романюк В.В. Метод реалізації оптимальних змішаних стратегій у матричній грі з порожньою множиною сідлових точок у чистих стратегіях з відомою кількістю партій гри / В.В. Романюк // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2009. – № 2. – С. 45-52.
11. Горбань И. И. Теория гиперслучайных явлений / И. И. Горбань. – К.: ИПММС НАН Украины, ГП «УкрНИИЦ», 2007. – 184 с.
12. Горбань И.И. Теория гиперслучайных явлений: физические и математические основы / И.И. Горбань. – К.: Наукова думка, 2011. – 318 с.
13. Горбань И.И. Теория ймовірностей і математична статистика для наукових працівників та інженерів / І.І. Горбань. – К.: ИПММС НАН України, 2003. – 244 с.

*Поступила в редакцію 22.12.2012 г.*

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

1. Для публікації у «Віснику Донецького університету. Сер. А: Природничі науки» приймаються не опубліковані раніше наукові роботи.

2. Рукопис подається в 2-х примірниках (українською, російською або англійською мовами), надрукованих з одного боку аркуша паперу формату А4 (другий примірник підписується авторами). Обсяг рукопису, як правило, не повинен перевищувати 8 сторінок, включаючи малюнки, таблиці, список літератури. Разом із рукописом подається CD-диск з повним текстом статті й окремими додатковими електронними файлами зазначеними нижче (в форматі WORD, Office 97-2010). Основний текст статті – шрифт Times New Roman, розмір 10 пт., з вирівнюванням по ширині; резюме, список літератури, таблиці, підрисуночні підписи – шрифт Times New Roman, розмір 9. Формули, їх компоненти і усі змінні в тексті та окремо в рядках набираються лише за допомогою редактора формул Microsoft Equation 3.0 або MathType 5.0–6.0; текст та змінна – курсивом, матриця і вектор – полужирним курсивом; розмір: 11 пт., 9 пт., 7 пт., 18 пт., 12 пт. (звичайний, крупний індекс, дрібний індекс, крупний символ, дрібний символ – відповідно); поля дзеркальні: верхнє – 28 мм, нижнє – 27 мм, зсередини – 30 мм, зовні – 20 мм. Міжрядковий інтервал – одинарний. Абзацний відступ – 1 см.

3. Рукопис починається з індексу УДК у верхньому лівому кутку сторінки. Текст рукопису повинен відповідати структурній схемі: **назва** – жирний, посередині (прописними літерами без перенесення слів); **ініціали та прізвище авторів**, курсив, по лівому краю (для тих, хто не є співробітником університету, наводиться повна назва організації, яку представляє автор); **резюме** обсягом до 100 слів, має коротко відображати предмет статті, застосовані методи досліджень та основні результати, отримані авторами, та закінчуватися **ключовими словами**; **вступ** (постановка проблеми у загальному вигляді та зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями, аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми і на які спирається автор, виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття, формулювання цілей статті); **основний розділ** (можливі підрозділи, де викладаються основні матеріали дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів); **висновки** з даного дослідження (стисло і чітко підсумовуються основні результати, отримані авторами і перспективи подальших розвідкувань у даному напрямку). Прізвища та ініціали авторів (*курсивом*), назва статті (малими літерами, перша – прописна), текст резюме і ключові слова українською, російською і англійською мовами розміщуються у кінці рукопису. Для авторів – не громадян України – надання україномовного перекладу резюме необов'язкове. Сторінки рукопису повинні бути послідовно пронумеровані. Всі значення фізичних величин виражаються в системі СІ. Для текстового матеріалу використовується теперішній час (за виключенням звернення до попередніх статей).

4. Рисунки і таблиці оформляються відповідно ДСТУ 3008-95 та розташовуються по тексту строго в межах друкованого поля книжкової орієнтації сторінок після першої згадки. Уся текстова інформація на рисунках повинна бути чіткою та розбірливою і не мати зайвих деталей (наприклад на графіках не допускаються «вторинні» відмітки на координатних осях та ін.). Необхідно слідкувати за тим, щоб після можливого зменшення до розміру 80 мм висота літер та цифр на рисунку залишалась не меншою 2 мм. Кожний рисунок має підпис (не поєднаний з малюнком), а таблиця – заголовок (вирівнювання по центру). Всі рисунки і таблиці повинні бути послідовно пронумеровані арабськими цифрами. Бажано додавати ілюстративний матеріал в графічному форматі JPG, TIFF, BMP та ін. (графіки – чорно-білі, 300 dpi; фотографії – у відтінках сірого, 300 dpi) у вигляді окремих файлів з назвами *gis1, gis2, ...*. Формули мають наскрізну нумерацію з правого поля (необхідно посилання в тексті на пронумеровану формулу).

5. Перелік літературних джерел (список літератури) подається загальним списком в кінці рукопису *в порядку посилань* у тексті (а не в алфавітному порядку) на мові оригіналу відповідно вимог викладених у Бюлетені ВАК України (2008, №3, с. 9-13). Посилання на джерело дається в квадратних дужках. Необхідне включення у список якомога більш свіжих першоджерел з досліджуваного питання (не більш, як трьох-чотирьохрічної давності). Не слід обмежуватись цитуванням робіт, які належать тільки одному колективу авторів чи дослідницькій групі. Дуже бажаним є посилання на сучасні закордонні публікації. Статті, що не містять посилань на роботи, які вийшли протягом останнього десятиріччя, як правило, автоматично вважаються такими, що не відповідають редакційним вимогам.

6. Стаття супроводжується листом-заявою від організації, відомостями про авторів (ПІБ, місце роботи, посада, поштова адреса, телефон, E-mail).

7. Рукописи що не відповідають редакційним вимогам, та статті, що не відповідають тематиці журналу, до розгляду не приймаються.

8. Редакція залишає за собою право проводити редакційну правку рукописів. У разі відмови в публікації статей редколегія не повертає автору рукопис статті. Коректура статей авторам не надсилається.

Матеріали надсилаються за адресою: 83001, м. Донецьк-1, вул. Університетська, 24.

Контактні тел. (062) 302-92-23, 302-92-93

E-mail: res.pro-rector@donnu.edu.ua