

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Фундаментальная математика  
и ее приложения в естествознании**

**VII Международная школа-конференция  
для студентов, аспирантов и молодых ученых**

**(Уфа, 12-16 октября 2014 г.)**

**Научные статьи**

**СБОРНИК ТРУДОВ**

**ТОМ II**

**ФИЗИКА. ХИМИЯ**

**У ф а  
РИЦ БашГУ  
2014**

УДК 51+53  
ББК 22.1+22.3  
Ф94

Сборник издан при финансовой поддержке РФФИ  
(проект № 14-31-10131\_мол\_г) и за счет внебюджетных средств БашГУ

***Редакционная коллегия:***

доктор физико-математических наук, профессор **Е.Г. Екомасов**  
(*отв. редактор*);  
кандидат физико-математических наук, доцент **Ф.К. Закирьянов**;  
кандидат химических наук, доцент **М.В. Базунова**;  
кандидат химических наук, ст. преп. **В.В. Чернова**;  
ассистент **Л.А. Габдрахманова**

**Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании:**  
сборник трудов VII Международной школы-конференции для студентов,  
аспирантов и молодых ученых / отв. ред. Е.Г. Екомасов. – Уфа: РИЦ БашГУ,  
2014. -308 с.

ISBN 978-5-7477-3707-5

В сборнике трудов помещены научные статьи участников VII  
Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых  
ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании»  
2014 г. Научные статьи воспроизводятся с представленных авторами  
оригиналов.

УДК 51,53  
ББК 22.1+22.3

ISBN 978-5-7477-3707-5

© БашГУ, 2014 г.

## ФИЗИКА

УДК 53(091)

### **ПЯТИДЕСЯТИЛЕТНИЙ ЮБИЛЕЙ ПОДГОТОВКЕ ФИЗИКОВ ТЕОРЕТИКОВ В БАШГУ**

Е.Г. Екомасов<sup>1</sup>, В.Н. Назаров<sup>2</sup>, А.Т. Харисов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО БашГУ, г. Уфа

<sup>2</sup>ИФМК УНЦ РАН, г. Уфа

В последние годы резко возросло число критических высказываний по поводу качества подготовки специалистов в российских вузах. В настоящее время большое внимание Минобрнауки РФ уделяет развитию взаимоотношений вузов с выпускниками и работодателями в новых условиях построения экономики развитых государств мира основанных на знаниях. Уже сейчас по оценке специалистов доля инновационных отраслей в российской экономике недостаточно большая и, поэтому, она должна быстро расти. Требования к специалистам меняются. Но работодатели зачастую не могут сформулировать для себя кто же им нужен. Предприятия и компании, нацеленные на современное развитие, как правило, ориентированы на вещи которых сегодня еще нет. Тем более нельзя учесть того, чего еще нет, при подготовке кадров. Все чаще работодатели нуждаются не в ответственных грамотных исполнителях, а в талантах, обладающих инновационными навыками. То есть, в специалистах, умеющих ставить новые задачи и находить самостоятельно пути их решения. А это уже похоже на практикуемую уже много лет во многих ведущих российских вузах (в том числе и БашГУ) подготовку специалистов путем интеграции науки и образования. Поэтому возрастает ценность накопленного университетом в этом направлении опыта, необходимость сбора, сохранения и регулярного обновления информации о выпускниках университета. Также важна для университета и возможная помощь, которую могут оказать родной «альма-матер» выпускники как материального, так и морального плана, например, при проведении профориентационной работы, организации практик и трудоустройства нынешних студентов.

Одним из таких многолетних положительных примеров в университете, является специализация теоретическая физика Физико-технического института БашГУ. Становление и развитие подготовки специалистов по теоретической физике в университете напрямую связано с кафедрой теоретической физики (ТФ), организованной в 1957 году. Заведовал кафедрой с 1957 по 1960 гг. к. ф.–м. н., доцент Баженов М.А., выпускник Казахского государственного университета, научные интересы которого были связаны с теоретической астрофизикой и ядерной физикой. Однако его

усилия по открытию специализации теоретическая физика на физическом факультете тогда не увенчались успехом.

Далее становление подготовки специалистов по теоретической физике в университете связано, в первую очередь, с именем к.ф.-м.н., доцента А.И. Резанова, выпускника и преподавателя кафедры теоретической физики УрГУ. Он проработал на кафедре с 1961 по 1968 годы, его научные интересы были связаны с физикой твердого тела. Как представитель уральской школы физиков-теоретиков он понимал, что для подготовки высококвалифицированных специалистов по теоретической физике необходима организация фундаментальных научных исследований и активного привлечения к ним студентов. Под его руководством были разработаны первые учебные планы и программы спецкурсов специализации теоретическая физика. А первым выпускником в 1964 году была, обучавшаяся по индивидуальному плану под руководством А.И. Резанова, С.Д. Мальгинова (к.ф.-м.н., много лет являвшаяся научным сотрудником ИФМК УНЦ РАН).

Таким образом, к середине шестидесятых годов прошлого века был создан определенный кадровый потенциал специалистов занимающихся исследованиями по теоретической физике. С 1964 года на кафедре начали работать к.ф.-м.н., доцент И.Г. Дядькин, выпускник Ленинградского политехнического института, научные интересы которого были связаны с теоретическими вопросами применения методов ядерной физики в геофизике и старший преподаватель О.С. Ахтямов, выпускник УрГУ, научные интересы которого были связаны с теоретическими исследованиями сверхпроводимости. Были оставлены для преподавательской работы недавние выпускники С.Д. Мальгинова и Р.М. Сабитов (ныне к.ф.-м.н., профессор кафедры ТФ). С сентября 1966 года начинает работу на кафедре, тогда еще, к.ф.-м.н., доцент М.М. Фарздинов, выпускник Пермского госуниверситета, научные интересы которого были связаны с теоретическими исследованиями магнитных свойств твердых тел. К чтению курсов по теоретической физике привлекались к.ф.-м.н., доцент И.Е. Ожигов и к.т.н., доцент В.С. Авзянов. В 1966 году в университете открывается аспирантура по подготовке специалистов по теоретической физике. Начиная с 1967 года по специализации выпускаются уже группы студентов в среднем численностью 8-10 человек.

С 1968 года заведующим кафедры и руководителем специализации теоретическая физика становится М.М. Фарздинов, внесший неоценимый вклад в современное состояние подготовки специалистов по теоретической физике в университете. Труден и долог был путь М.М. Фарздинова, деревенского парня, сделавшим его первым доктором наук в Башкортостане в области физики. Он родился 5 сентября 1921 года в деревне Ново-Нагаево Бирского уезда Уфимской губернии, ныне Краснокамского района



Башкортостана, в крестьянской семье. После окончания Ново-Нагаевской начальной школы он заканчивает семь классов в Ново-Актанышбаевской неполной средней школе. Однако смерть отца в 1934 г. и тяжелая болезнь его самого не позволили продолжить образование в обычной школе. В 1940 г. он экстерном заканчивает школу. В 1939-1942 гг. М.М. Фарзтдинов работает учителем начальных классов в своей деревне. В 1942 г. по состоянию здоровья он оставляет работу в школе и устраивается на другую работу. В 1946 г. он снова возвращается в школу уже преподавателем физики и математики в старших классах Ново-Кабаевской средней школы, где работает до 1948 года.

Желание получить высшее образование никогда его не оставляет. Но осуществить его мечты сначала мешает война, а затем смерть матери в 1945 году. В 1946 г. ему удается поступить на первый курс заочного отделения физико-математического факультета Пермского госуниверситета. В 1948 г. он переходит на второй курс очного математического отделения и в 1951 г. с отличием заканчивает физико-математический факультет Пермского государственного университета по специальности «математика». Его оставляют в аспирантуре кафедры теоретической физики университета. Научным руководителем стал известный физик, профессор И.Г. Шапошников, заведующий кафедрой теоретической физики, один из создателей теории парамагнитного резонанса. В 1954 г. М.М. Фарзтдинов заканчивает аспирантуру, успешно защитив кандидатскую диссертацию по специальности «математическая и теоретическая физика».

После окончания аспирантуры М.М. Фарзтдинов едет на работу в Стерлитамакский педагогический институт. Это были годы организации и становления пединститута. С 1954 по 1966 годы он доцент, заведующий кафедрой физики, отдал много сил и времени налаживанию учебного процесса и становлению кафедры физики. Находясь далеко от научных центров, М.М. Фарзтдинов продолжает заниматься научной работой и, конечно, нуждается в контактах с крупными научными центрами. Профессор И.Г. Шапошников представляет его академику С.В. Вонсовскому, главе уральской научной школы физиков теоретиков. С 1961 г. в сотрудничестве с учеными Института физики металлов АН СССР (г. Свердловск) М.М. Фарзтдинов интенсивно начинает заниматься физикой магнитных явлений. С сентября 1966 г. М.М. Фарзтдинов начинает работать доцентом кафедры теоретической и экспериментальной физики Башгосуниверситета, пройдя по конкурсу на эту должность. В 1972 г. в Институте физики металлов АН СССР (г. Свердловск) он защищает диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Он является основателем научной школы физиков-теоретиков, магнитологов в Башкортостане, одним из ведущих специалистов в СССР в области физики магнитных явлений. Полученные им и под его

руководством научные результаты внесли существенный вклад в разработку теории ферро- и антиферромагнетиков с магнитными неоднородностями (статика и динамика доменных границ, теории спиновых волн, ядерный и магнитный резонансы в магнитоупорядоченных кристаллах). Они признаны как в нашей стране, так и за ее пределами и нашли отражение в двух монографиях издательства «Наука»: «Физика магнитных доменов в антиферромагнетиках и ферритах» (М.,1981) и «Теория спиновых волн в ферро- и антиферромагнетиках с доменной структурой» (М.,1988).

Фарзтдинов М.М. способствовал так же и становлению экспериментальных исследований по изучению физики доменной структуры, ядерного магнитного резонанса. Он активно выступал за объединение усилий Башкирского филиала АН СССР и БашГУ для проведения фундаментальных исследований и подготовки кадров. В 1972 г. при поддержке ректора университета Ш.Х. Чанбарисова и председателя президиума БФ АН СССР С.Р. Рафикова под руководством М.М. Фарзтдинова была создана совместная с Башкирским филиалом АН СССР лаборатория антиферромагнетиков и ферритов, которая ведет экспериментальные исследования магнитных, электрических и оптических свойств новых, перспективных магнитных материалов. Он был членом президиума правления республиканского общества «Знание», членом президиума Башкирского филиала АН СССР, членом «Секции физики магнитных пленок» АН СССР. В 1979 году ему присвоено звание «Заслуженный деятель науки БАССР».

Профессор М.М. Фарзтдинов уделял большое внимание подготовке молодой смены. В аспирантуре кафедры, в разные годы, обучались и нынешние ее преподаватели Р.М. Сабитов, Р.М. Вахитов, Е.Г. Екомасов, Харисов А.Т., Юмагузин А.Р. К настоящему времени выпускники кафедры теоретической физики, ученики М.М. Фарзтдинова, ученики его учеников, по неполным данным, защитили 21 докторскую и более 80 кандидатских диссертаций. Кафедра теоретической физики БашГУ укомплектована его учениками. Они работают на других кафедрах ФТИ и университета, на кафедрах ВУЗов РФ и РБ, в ИФМК и других институтах РАН и АН РБ, в системе народного образования и в различных отраслях производства.

Уже в середине семидесятых годов прошлого века коллектив кафедры теоретическая физика, в основном, состоял из своих выпускников и проводил научные исследования по широкому кругу задач. М.Х. Харрасов (направленный кафедрой в аспирантуру Московского университета) совместно с сотрудниками кафедры квантовой статистики и теории поля МГУ проводил исследования ряда актуальных проблем статистической механики, связанных со спонтанным нарушением симметрии. В области астрофизики, с 1975 по 1978 год работал А.Е. Дудоров (направленный кафедрой в аспирантуру Казанского университета), ныне д.ф.-м.н.,

профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ЧелГУ. Проблемами обратной задачи теории рассеяния занимался доцент С.А. Ниязгулов. Существенно вырос и круг задач по физике магнитных явлений, разрабатываемых под руководством М.М. Фарзтдинова. Поэтому пересматривается учебный план специализации и разрабатываются новые спецкурсы, соответствующие выросшему научному потенциалу и современным в то время направлениям развития науки. Такой политики кафедра старается придерживаться и до сих пор.

Сотрудниками кафедры ТФ многие годы поддерживаются тесные научные и дружественные связи с коллегами из подразделений УНЦ РАН (особенно с ИФМК), ведущих вузов РБ и научных центров страны, в том числе, и благодаря распределению туда своих выпускников. Традицией специализации стала свобода для студентов в выборе руководителя научной работы не только из преподавателей кафедры и факультета, а также предоставление возможности желающим заниматься экспериментом или сочетать экспериментальную и теоретическую работу. Для этого их прикрепляют к соответствующим научным лабораториям, вносятся корректировки в перечень изучаемых спецкурсов. Такие выпускники получают уникальную подготовку, позволяющую им успешно работать в области экспериментальной физики, технических, химических и некоторых других наук.

Проблемы, вставшие перед страной в девяностые годы прошлого века, не обошли и кафедру ТФ, неоценимый вклад в сохранение специализации теоретической физики в БашГУ внес, возглавлявший кафедру ТФ с 1993 года по 2010 год, д.ф.-м.н., профессор М.А. Шамсутдинов. Миниахат Асгатович родился 13 августа 1946 года в деревне Сатыево Миякинского района в крестьянской семье. Родители работали в колхозе, семья была многодетная – восемь детей, он был старшим ребенком в семье. В 1953 году поступает в первый класс Сатыевской семилетней школы. В 1964 году заканчивает Ново- Омельскую среднюю школу и поступает на физическое отделение физико-математического факультета БашГУ. После окончания университета (1969 г.) был оставлен ассистентом кафедры. После службы в армии Шамсутдинов М.А. в 1970 году возвращается на кафедру теоретической физики физического факультета и начинает заниматься научной работой в должности младшего научного сотрудника. В 1975 году он поступает в аспирантуру кафедры теоретической физики, его научным руководителем становится М.М. Фарзтдинов. Кандидатскую диссертацию он защитил в 1979 году по специальности «Физика магнитных явлений» в Красноярском институте физики СО АН СССР. После аспирантуры М.А. Шамсутдинов работал младшим научным сотрудником, старшим научным сотрудником, ассистентом кафедры. В 1983 г. он избирается старшим преподавателем, а в 1988 г. – доцентом кафедры ТФ. С 1991 по 1993 годы он

являлся докторантом. Диссертацию на соискание степени доктора физико-математических наук он защитил в 1994 году в Институте физики металлов УРО РАН в г. Екатеринбурге, с 1996 г. профессор кафедры теоретической физики.

М.А. Шамсутдинов был известным специалистом в области физики магнитных и нелинейных явлений. Его научная деятельность была посвящена теоретическим исследованиям нелинейных статических и динамических явлений в магнитоупорядоченных кристаллах, связанных с существованием доменных границ, нелинейных магнитных, магнитоупругих волн и солитонов, а результаты работ высоко оцениваются научной общественностью. В своих работах он показал, что особенности в поведении доменной структуры ферро- и антиферромагнетиков обусловлены не только внутренней структурой доменных границ, но и спонтанными неоднородными магнитострикционными напряжениями, имеющими дальнедействующий характер; развил солитонную модель зародышеобразования и перемагничивания, теорию авторезонансной генерации высокоамплитудных нелинейных колебаний намагниченности в магнитных пленках и малых частицах; рассмотрел динамику топологического магнитного солитона в обменно-связанных магнитных слоях, используя новое в магнитодинамике граничное условие. Профессор М.А. Шамсутдинов неоднократно являлся членом Оргкомитетов всероссийских и международных конференций по физике конденсированного состояния и магнитных явлений, неоднократно выступал на них с пленарными докладами. Был членом секции Магнетизм научного совета РАН по физике конденсированного состояния. Миниахат Асгатович опубликовал более 270 научных и методических работ, в том числе монографию (в соавторстве) «Ферро- и антиферромагнитодинамика. Нелинейные колебания, волны и солитоны», изданную в 2009 году в Москве в издательстве «Наука». За время своей преподавательской деятельности М.А. Шамсутдинов подготовил 2 докторов и 10 кандидатов физико-математических наук, являлся членом двух докторских диссертационных советов.

Миниахат Асгатович удостоен званий «Почетный работник высшего профессионального образования РФ» (2000 год) и «Заслуженный деятель науки Республики Башкортостан» (2003 год), является лауреатом премии по физике имени К.П. Краузе Академии наук Республики Башкортостан (2002 год) и премии Международной издательской компании «Наука/INTERPERIODICA» (2008 год) за лучшую публикацию в журналах Российской академии наук за цикл работ «Исследование структуры и нелинейной динамики зародышей перемагничивания в магнетиках».

В тяжелые для российского образования годы ему и коллективу кафедры удалось сохранить качество подготовки физиков-теоретиков. Большую роль

в этом также сыграли Р.М. Сабитов (старейшина среди преподавателей кафедры), руководитель специализации теоретическая физика и профессор Р.М. Вахитов, возглавляющий кафедру ТФ в настоящее время. Коллектив кафедры постоянно, в соответствии с велениями времени, работает над усовершенствованием учебного процесса, пересматриваются программы курсов, укрепляется за счет грантов кафедры и помощи ректората материальная база. В последние годы, в связи с большим развитием вычислительной физики, разработаны новые спецкурсы по численным методам и моделированию различных физических процессов, освоению и применению современной вычислительной техники для научных и инженерных расчетов.

За время своего существования специализация внесла заметный вклад в развитие научного и образовательного потенциала РБ. Получили диплом специалиста и магистра более 500 человек, из которых уже свыше 100 стали кандидатами, а 43 – докторами наук. Мы гордимся, что наши выпускники публикуются в лучших и высокорейтинговых физических отечественных и зарубежных журналах. О качестве и уникальности образования, полученного выпускниками специализации теоретическая физика, говорит еще и то, что среди ее выпускников доктора наук не только физико-математических, но и технических, химических и философских. А кандидаты наук есть по физико-математическим, техническим, химическим, сельскохозяйственным, экономическим, историческим, психологическим, филологическим, философским наукам. Также весьма эффективной все эти годы была работа аспирантуры кафедры ТФ, в ней подготовлено 29 кандидатов наук (из 35 окончивших), среди них докторами физико-математических наук стали уже шесть человек.

#### Литература

1. Шамсутдинов, М.А. Миркашир Минигалиевич Фарзтдинов (1921-1991) / М.А. Шамсутдинов // Уфа: РИЦ БашГУ, 1997. – 24 с.
2. Сабитов, Р.М. Теоретическая физика в Башгосуниверситете / Р.М. Сабитов // Вестник Башкирского университета. – 1997. – №3 (I, II). – С. 27-32.
3. Екомасов, Е.Г. Специализация теоретическая физика 1964-2007 / Е.Г. Екомасов, В.В. Плавский // Уфа: РИО БашГУ, 2007. – 24 с.
4. Авзянов, В.С. Работы в области физики / В.С. Авзянов, И.Ц. Ляст, Н.М. Поздеев, В.И. Хвостенко / В кн. «Наука в Советской Башкирии за 50 лет». Уфа, 1969. – с. 25–37.
5. Шамсутдинов, М.А. Профессор М.М. Фарзтдинов – основоположник школы магнитологов в Башкортостане (к 75 – летию со дня рождения) / М.А. Шамсутдинов, Р.М. Сабитов // Вестник Башкирского университета. – 1996. – № 31 (I). – С. 3–4.

6. Шамсутдинов, М.А. Съезд российских физиков-преподавателей «Физическое образование в XXI веке» / М.А. Шамсутдинов, Р.М. Сабитов // Тез. док., М., 2000. С. 127.

7. Сабитов, Р.М. К 90-летию со дня рождения Миркашира Минигалиевича Фарзтдинова (1921–1991) / Р.М. Сабитов // Межвузовский сборник научных трудов «Структурные и динамические эффекты в упорядоченных средах», Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. С. 4–12.



М.М. Фарзтдинов



М.А. Шамсутдинов



Сабитов Р.М., Шапошников И.Г., Фарзтдинов М.А. (1970)



Выпускники кафедры разных лет на субботнике в 1982 г. (Слева направо: Плавский В.В., Екомасов Е.Г., Вахитов Р.М., Лукьянов А.В., Жилиев А.П., Латыпов Д.Г.)



Выпускники 2006 года с преподавателями кафедры (Закирьянов Ф.К., Ниязгулов С.А., Екомасов Е.Г.)



Выпускники кафедры на вручении грантов Правительства РБ молодым ученым в 2007 г. (слева – направо: Назаров В.Н., Харрасов М.Х., Ломакина И.Ю., Харисов А.Т.)



Выпускники кафедры Назаров В.Н. и Харисов А.Т. с Нобелевским лауреатом Новоселовым К.С. на международном симпозиуме MISM-2011



**ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВОЙ  
СИСТЕМЫ ОБУЧЕНИЯ И ОЦЕНКИ УСПЕВАЕМОСТИ  
СТУДЕНТОВ В КУРСАХ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ «МЕХАНИКА» И  
«ОПТИКА»**

А.У.Абдуллин, Г.Р. Акманова

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Целью данной статьи является оценка опыта применения модульно-рейтинговой системы (МРС) в преподавании курсов общей физики и выработка предложений по ее совершенствованию. Авторы оставляют вне рамок статьи целесообразность применения данной системы и ограничиваются только предложениями по ее улучшению. Ситуация сходна с внедрением системы ЕГЭ: многие ее ругают, некоторые хвалят, но все смирились с тем, что ЕГЭ – это «всерьез и надолго» и надеются только на улучшение системы ЕГЭ и практики применения.

В нашем университете МРС начала применяться в 2011-2012 учебном году. Поскольку курс механики является первым курсом общей физики, читаемым в физико-техническом институте (ФТИ), впервые она была применена в преподавании механики в сентябре-декабре 2011 года. По опыту внедрения этой системы одним из авторов этой статьи было сделано сообщение на Совете института в январе 2012 года. Предложения Совета ФТИ, внесенные в учебно-методическое управление (УМУ) вуза, были частично использованы для новой редакции Положения.

Здесь мы перечислим плюсы и минусы используемой системы и аргументируем наши доводы опытом применения в преподавании указанных курсов. В заключении статьи мы постараемся сформулировать рекомендации преподавателям по использованию МРС и просьбы-рекомендации УМУ по совершенствованию системы.

К числу несомненных плюсов обсуждаемой системы можно отнести следующее: 1) повышение мотивации студентов к работе в семестре; 2) четкая структуризация изучаемого материала, жесткая привязка к срокам и датам, что дисциплинирует и преподавателя, и студента; 3) повышение объективности оценки; 4) знание студентом текущего рейтингового балла, прозрачность выведения итоговой оценки; 5) возможность «добора» баллов через значительный отрезок времени; 6) снижение давления на преподавателя (текущий балл студента известен всем, и нет возможности резко его увеличить); 7) большое количество проверочных письменных работ, создание своеобразного «портфолио» на студента. Так, в 2011 году за семестр преподавания курса механики у каждого студента накопилась 21 письменная работа (10 лекционных тестов, 3 контрольных работы (КР), 8 мини-КР текущего контроля по решению задач).

Последний пункт, пожалуй, является определяющим: с ним в какой-то степени связаны все остальные. Думаю, каждый преподаватель хотя бы раз сталкивался на экзамене с ситуацией, когда сомневался в оценке студента, а опыта общения с ним в семестре нет (не ведешь занятия по решению задач или лабораторным работам). Поэтому авторы обычно не стеснялись просить у ведущих занятия по решению задач их рекомендации по оценкам студентов. Теперь же есть большое количество результатов проверочных работ, которые исключают явную необъективность. Старательный студент может использовать такой аттестационный набор по всем темам курса для ликвидации явных «провалов». Пятый пункт важен для студентов, которые восстанавливаются или пересдают экзамен через значительный промежуток времени. За каждым студентом даже через несколько лет тянется его «портфолио» - список его достижений и неудач.

Перейдем к минусам МРС. Главным минусом для преподавателя было огромное число материалов для текущего и рубежного контроля и огромный объем проверки. И здесь как в известной поговорке: «недостатки – продолжения наших достоинств». Большой объем проверочных работ хорош для объективности оценки, но плох из-за чрезмерной загрузки преподавателя. По курсу механики в 2011 году было составлено 10 тестов по 5 вариантов, что составляло около 1000 вопросов. Для максимального соответствия тестов содержанию лекций использовались только оригинальные тесты. Соответственно почти в десяток раз (!) увеличился объем проверки. Если в 2010 году он составил только 240 работ (три контрольные работы - КР), то в 2011 году за семестр было проверено около 2000 работ (10 тестов, 3 КР, 8 мини-КР). Впору вводить, как в школе, доплату «за проверку тетрадей». Разумеется, для проведения всех этих проверочных работ потребовалось большое количество времени: до 15% лекционного времени и до 20% практических занятий. Примерно такой же относительный объем проверочных заданий был использован и в преподавании курса оптики (с учетом того, что объем аудиторных занятий по оптике примерно на четверть меньше, чем по механике). Тем, кто готов скоропалительно предложить вынести лекционные тесты в компьютерные классы и даже в сеть, предлагаю вспомнить, что этими тестами студенты фактически зарабатывают семестровую оценку в зачетке. Поэтому очень важно, чтобы они выполняли эти задания самостоятельно. Методички с показательными тестами? Да. И авторы уже подготовили их по своим курсам. Банк тестов по всем темам курса? Да. И этим авторы сейчас занимаются. Но только в качестве тренинга. Зарабатывать оценку за курс студент должен все-таки под присмотром лектора!

Подбор видов и количества проверочных материалов фактически диктуется Положением о МРС. Судите сами. В курсе механики в качестве рубежного контроля проводились два коллоквиума и большой тест.

Редакцией Положения, действовавшей в 2011 году, предусматривались отдельные рейтинг-планы по практическим занятиям (решению задач), по лабораторным занятиям и в целом по курсу (условно – лекциям). Количество тестов определялось распределением баллов между текущим и рубежным контролем и приоритетом коллоквиума (рубежного контроля) по сравнению с текущим тестированием. По общему рейтингу вес текущего контроля – 40 баллов, рубежного – 30 баллов. Использовать КР по решению задач в общем рейтинге нельзя. Можно только учитывать результат по решению задач как небольшой вклад рубежного контроля – не более 30%. То есть из 30 баллов рубежного контроля 9 баллов набирается за счет решения задач. На два коллоквиума и большой тест остается 21 балл, то есть по 7 баллов за коллоквиум. Поскольку коллоквиум – более объективное средство контроля по сравнению с тестом, то тест должен весить меньше. Например, наполовину. Значит, за тест текущего контроля можно начислить, скажем, 4 балла. Если исключить 6 баллов за посещаемость (которые тогда начислялись, а не вычитались), то и получается, что за семестр надо провести 9-10 тестов.

Еще раз подчеркнем два основных недостатка такого разделения и непересечения рейтинг-планов по видам работы студентов: невозможность учета результатов рубежного контроля по практическим занятиям (КР) увеличивает количество необходимых лекционных тестов и напрочь снижает вклад умения решения задач в общий рейтинг.

Эти недостатки были почти устранены пунктом 4.3 Положения о МРС в редакции от апреля 2012 года. В нем отмечалось, что по дисциплинам, где основным видом итогового контроля является экзамен, текущий контроль по другим видам работ отменяется. Кроме того, разрешалось использование результатов рубежного контроля практических занятий (КР) в общем рейтинге. И мы можем с удовлетворением отметить, что именно это предлагал институт в обращении в УМУ в январе 2012 года.

После этого нововведения острота по количеству проверочных материалов частично была снята. В курсе механики количество проверочных заданий сократилось с 21 до 9 (6 лекционных тестов плюс три КР). Сопоставимо уменьшилось количество проверочных мероприятий по курсу оптики: 6 письменных работ, 4 теста. Интересно, что с учетом уменьшения количества часов на решение задач относительные затраты на проведение проверочных работ по практическим занятиям почти не уменьшились: были – 20%, стали (только 3 КР) – 17%. А с учетом пропадающих занятий – те же 20%. Вот кстати о сокращении часов. Страшное слово «сокращение» сменилось нейтральным словом «оптимизация», но от этого смысл не изменился. С точки зрения показателей удобнее сокращать именно лекционные часы и практические занятия (решение задач). Лабораторные занятия сокращать факультету и

кафедре невыгодно, поскольку каждая группа делится на две подгруппы и фактически сокращается вдвое больше часов. Но такая простая логика с некоторых пор стала давать явные сбои. Сейчас, когда поступающие абитуриенты с трудом решают даже самые простые школьные задачи, сокращать объем часов по решению задач просто смерти подобно. В этих условиях, по-нашему, не стоит так уж держаться за неизменный объем лабораторных занятий. Изначальную задачу – выполнение лабораторных работ по всем основным темам курса – лабораторный практикум уже не выполняет. Как из-за подбора лабораторных работ, так и из-за того же сокращения количества часов. Поэтому задача должна быть изменена: не выполнение работ по всем основным явлениям, а знакомство со всеми основными приборами и овладение аппаратом расчета погрешностей.

Второй важный недостаток МРС – невозможность переноса занятий. Для такой методики исключительна важна регулярность проведения занятий, что создает неустранимые сложности с выездами и командировками. Сейчас от каждого научно-педагогического работника вуза вполне справедливо требуют научной отдачи. Но уменьшают наши возможности как в плане занятости, так и в плане мобильности. Когда плановое количество часов фактически подобралось к максимальному 900-часовому барьеру, а выбраться в командировку на конференцию загруженному МРС преподавателю даже за свой счет практически невозможно – как двигать науку вперед, а не вбок?

Третьим проблемным пунктом является проведение лабораторных работ. Положением о МРС для лабораторных занятий предусмотрен только рубежный контроль. Как известно, рубежный контроль предполагает проверку знаний и умений студента после освоения какого-либо модуля курса. В отношении физического практикума такой подход совершенно неприменим. Выполнение всякой лабораторной работы состоит из а) сдачи допуска к работе, б) выполнения работы, в) расчетов физических величин и погрешностей измерений, г) сдачи работы, которая предполагает отчет по расчетам и теории. И главное, студенты выполняют работы, соответствующие разным модулям курса. Очевидно, что вписать это в рамки рубежного контроля невозможно.

Четвертым недостатком мы упомянули бы завышенный уровень допуска к экзамену. С одной стороны, 35 баллов оказываются непреодолимым препятствием для слишком многих. В 2011 году к началу сессии не было допущено 35% студентов. С другой стороны, для тех, кто преодолел этот пресловутый барьер, экзамен «до тройки» превращается просто в формальность: недостающие до тройки 10 баллов составляют всего треть от максимальных 30 баллов экзамена. То есть почти полтора балла в старой пятибалльной шкале.

Пятым недостатком является трудность набора 60-80 баллов по итогам семестра для получения хорошей и отличной оценок для основной массы студентов. Это подтверждается статистикой сдачи экзамена по механике. Если в 2010 году качество по предмету «механика» составляло 46%, то в 2011-м учебном году оно упало до 40%. Еще сильнее падение количества отличников: оно уменьшилось в 3 раза - с 17 в 2010 году до 6 в 2011 году. К сожалению, примерно такая же статистика и по 2012-му году. Причем, такая картина почти не зависит от уровня проверочных заданий (если исключить совсем примитивные). Полагаем, здесь причина больше психологическая – даже старательным студентам необходимо время на адаптацию. А всем остальным – просто время «на раскачку». А рейтинг-планом оно не предусмотрено.

Шестым недостатком мы бы отметили недооценку работы преподавателя. Прошло уже три года внедрения МРС, а в карточку поручений преподавателя не включено ни одного дополнительного часа на реализацию текущего и рубежного контроля. А нужны часы для вынесения хотя бы части работ за рамки лекционных часов, для проверки контрольных заданий (с их увеличением в 5 раз) и элементарной «бухгалтерии» (расчетам) по модулям. Но в условиях оптимизации возможность учета такого предложения весьма эфемерна.

В качестве седьмого недостатка выделим отсутствие регламентации количества проверочных заданий. Для преподавателя-практика такое предложение звучит довольно странно, ведь чем меньше указаний УМУ, тем свободнее чувствует себя лектор. Но, с другой стороны, один проводит десяток оригинальных тестов за семестр, а другой ограничивается только парочкой. Но оба «успешно» реализуют модульно-рейтинговую систему, а уважение студентов – не в счет.

«В сухом остатке» попытаемся сформулировать предложения коллегам-преподавателям и специалистам УМУ.

Коллегам рекомендуем: 1) практиковать тренировочные тесты в форме методических разработок и базы тестов в университетской сети, но зачетные тесты проводить самим либо в лекционные часы, либо в часы КСР (контроль самостоятельной работы); 2) для уменьшения времени «раскачки» студентов обязательно знакомить их с ведомостями рейтинговых баллов прошлого года (без фамилий).

УМУ предлагаем: 1) сократить количество баллов для допуска к экзамену с 35 до 30 баллов; 2) внести в Положение о МРС отдельный пункт 4.3.1 о проведении практикума для естественных факультетов, в котором закрепить только текущий контроль; 3) регламентировать минимальное количество проверочных заданий за семестр исходя из количества часов согласно учебного плана; 4) предусмотреть учет в карточке поручений лектора реальных (по объему) дополнительных часов на проведение тестов

вне рамок лекционных занятий, а деканатам продумать выделение аудиторий (не в ночное время) для проведения этой работы; 5) прекратить сокращать часы на решение задач, при настоятельной потребности сокращения в разумных пределах сокращать объем лабораторных занятий.

УДК 534

## **ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ФОРМЫ ВОЗМУЩЕНИЙ ВОЗДУШНОГО ПУЗЫРЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ ВБЛИЗИ СТЕНКИ**

Альмухаметова А.Р., Саметов С.П.

Башкирский государственный университет,  
Центр микро-и наномасштабной динамики дисперсных систем,  
г. Уфа, Россия

### **Введение**

Кавитирующие пузырьки используются таких технологических процессах, как очистка компьютерных микросхем, а также очитка поверхностей от микрочастичек. Кавитация-это образование в жидкости пульсирующих пузырьков (каверн, полостей), заполненных паром, газом или их смесью. Одна из видов кавитации- акустическая, возникающая при прохождении через жидкость звуковой волны большой интенсивности. В кавитационный области возникают мощные гидродинамические возмущения в виде сильных импульсов сжатия (микроударных волн) и микропотоков, порождаемых пульсирующими пузырьками [1]. Все наблюдаемые при ультразвуковой кавитации явления связаны с существованием и характерным поведением пузырьков в поле ультразвука. Поэтому изучение движения пузырьков – одна из основных задач исследования ультразвуковой кавитации. Многочисленные исследования проводились в области кавитации и динамики пузырьков в ультразвуке [2, 3], тем не менее, данный вопрос актуален и в настоящее время.

### **Описание экспериментальной установки**

Для решения поставленной задачи была собрана экспериментальная установка (рис. 1а, 1б). Из оргстекла был изготовлен куб размерами 3х3х3 см, толщина стенок 5 мм, к верхней стенке приклеен пьезокерамический элемент. Ультразвуковое поле в экспериментальной ячейке – кубе – создавалось путем приложенного напряжения на пьезоэлемент от генератора сигналов Agilent 33522A (AgilentTechnologies) частотой, соответствующей резонансной частоте исследуемого пузырька 85 кГц, амплитуда давления усиливалась с помощью усилителя сигнала AG 1021 (T&C Power Conversion Inc) в диапазоне 3 – 11 кПа. Экспериментальная ячейка полностью заполнялась дистиллированной водой, с помощью шприцевого насоса Cole Parmer через иглу в сосуд выдувался маленький

пузырь воздуха диаметром приблизительно 100-150 мкм. Всплывая, пузырь поднимался к той стороне сосуда, на которой установлен пьезоэлемент. Процессы записывались с помощью высокоскоростной камеры Fastcam SA5 (Photron) с кадровой частотой до 350 000 кадров в секунду, которая была синхронизирована с генератором сигналов, таким образом, во время включения поля начиналась видеозапись. Для того чтобы «увидеть» пузырьки подобных размеров к камере был приставлен длиннофокусный микроскоп Infinity K2-SC, что позволило достичь разрешения 1 пикс. = 5 мкм ( $\pm 0,3$  мкм). Для измерения амплитуды давления, создаваемого керамическим элементом, использовался гидрофон HNR-1000 (Onda), соединенный с осциллографом Wave Runner HRO 66Zi (LeCroy).

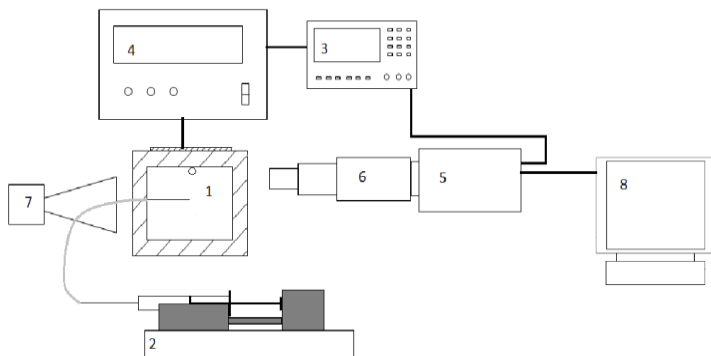


Рис. 1а. Установка для исследования пузырька под действием ультразвукового поля.(1-сосуд, 2-шприцевой насос, 3-генератор сигналов, 4-усилитель сигналов, 5-высокоскоростная камера, 6-микроскоп, 7-источник света, 8-компьютер)

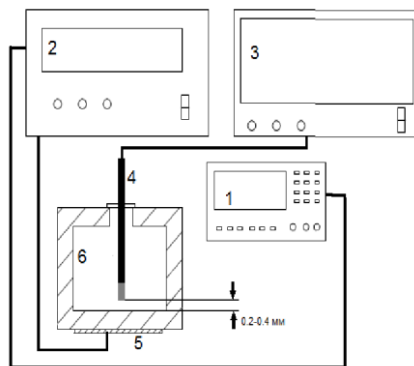


Рис. 1б. Установка для измерения амплитуды акустического поля. (1-генератор сигналов, 2-усилитель сигналов, 3-осциллограф, 4-гидрофон, 5-пьезоэлемент, 6-сосуд)

### Обработка экспериментальных данных

В работе исследован характер колебаний поверхности пузырька под действием ультразвукового поля, измерена амплитуда акустического поля вблизи стенки (рис.2а), проведен анализ Фурье по полученному сигналу (рис.2б). С помощью высокоскоростной видеосъемки обнаружены колебания поверхности пузырька размером около 100–150 мкм при резонансной частоте 85,7 кГц и различных амплитудах давления 3-11 кПа.

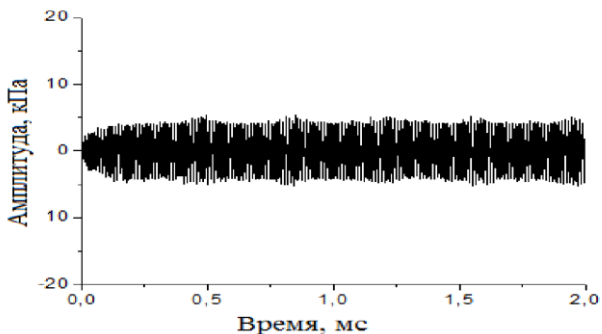


Рис. 2а. Исходный сигнал, полученный на расстоянии около 3 мм от верхней поверхности сосуда с помощью гидрофона. Ультразвуковое поле частотой 85,7 кГц, пузырек диаметром 120 мкм, амплитуда давления, создаваемого пьезоэлементом 8,8 кПа

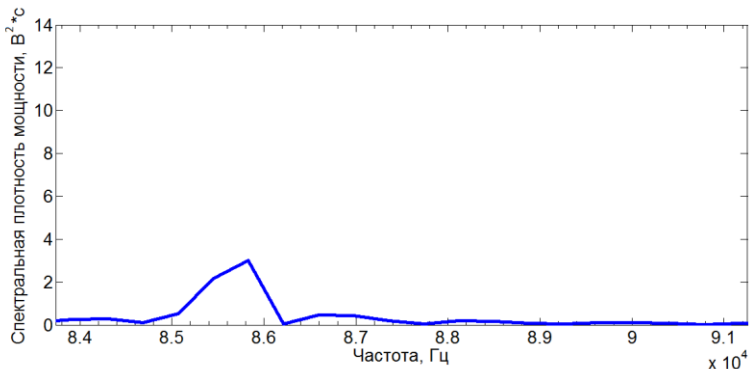


Рис. 2б. Исходный сигнал, преобразованный по преобразованию Фурье

### Результаты

Представлены фотографии процесса колебаний воздушного пузырька в дистиллированной воде (рис. 3). Частота поля 85,7 кГц, давление, которое оказывает колеблющийся пузырёк на среду не измерено, однако известно давление, воздействующее на пузырек со стороны пьезоэлемента, равно 8,8 кПа, размер пузырька 120 мкм.



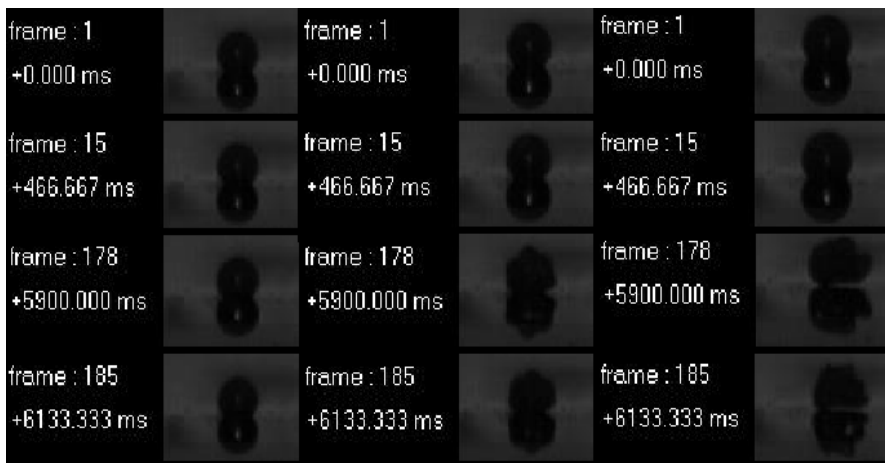


Рис. 2. Три режима колебания пузырька под действием ультразвукового поля частотой 85,7 кГц, пузырек диаметром 120 мкм прикреплен к верхней стенке ячейки-куба, амплитуда давления, создаваемого пьезоэлементом, в первом режиме 3 кПа, во втором-4 кПа, в третьем-11 кПа

Обнаружены три режима колебания пузырька: 1) пузырек совершает радиальные колебания 2) возмущения на поверхности становятся более активными, появляются моды 3) возмущения становятся хаотическими, пузырек начинает двигаться. Результаты представлены в виде фотографий процесса колебаний воздушного пузырька в дистиллированной воде. Результаты, а именно, характер поведения пузырька в процессе воздействия, получают сравнение с результатами численного моделирования лаборатории центра «Микро- и наномасштабной динамики дисперсных систем». Детальное изучение действия ультразвукового поля на пузырь поможет составить схему действия для очищения загрязнений с различных поверхностей. В дальнейшем планируется исследовать колебания пузырька в различных средах, что может найти применение в исследованиях очистки поверхностей с помощью осциллирующих пузырьков.

*Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (11.G34.31.0040).*

### Литература

- [1] Голямина И.П., Ультразвук. Маленькая энциклопедия. 1979 год. 156, 159 с.
- [2] CherynPisciottaEngebrecht. Bubble Dynamics in Ultrasound. 2009. 84 p.
- [3] Christopher Earls Brennen. Cavitationsandbubble dynamics. Oxford University Press 1995.254p.

**СТРУКТУРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ГРАФИНОВЫХ СЛОЕВ**

Беленкова Т.Е., Чернов В.М.

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Исследования гибридных соединений углерода, состоящих из атомов в состояниях с различной гибридизацией, представляют большой научный и практический интерес, так как, меняя соотношение атомов в различных состояниях можно изменять свойства материалов без изменения их химического состава [1-3]. Одной из разновидностей таких углеродных материалов являются материалы, состоящие из  $sp$  и  $sp^2$  гибридизированных атомов получивших название графиты (*graphyne*), потому что в их структуре имеются фрагменты полииновых (*polyne*) цепочек. Теоретические исследования таких материалов продолжаются уже несколько десятилетий, однако экспериментально синтезировать первую из структурных разновидностей графиты – графидин удалось только в 2010 году [4-10]. В данной работе разработана структурная классификация графитовых слоев, на основе которых описан ряд новых структурных разновидностей не известных ранее.

В основу классификации графитов необходимо положить соотношение атомов в двух- и трехкоординированных состояниях, т.е. соотношение атомов в структуре образующих ковалентные связи с двумя или тремя соседними атомами. При нормальных условиях термодинамически равновесной структурой углеродного слоя является графеновый слой, состоящий из углеродных атомов, каждый из которых образует связи с тремя соседними атомами (рис.1.а). Поэтому наиболее вероятным должно быть формирование графитовых слоев с минимальным количеством двухкоординированных атомов, находящихся в состоянии  $sp$  гибридизации. Следовательно, рассмотрение структуры графитовых слоев необходимо провести с точки зрения их постепенной трансформации из графенового слоя, не содержащего двухкоординированных атомов до графитовых с максимальным содержанием таких атомов.

Все разнообразие графитовых слоев необходимо разделить на группы отличающиеся по числу атомов в различных кристаллографически неэквивалентных состояниях. Это связано с тем, что в одинаковых условиях синтеза наиболее вероятно образование именно таких углеродных наноструктур и/или фаз которые содержат минимальное число разных позиций. Например, наибольшую вероятность формирования из фуллеренов имеет фуллерен  $C_{60}$ , в котором все атомные позиции структурно эквивалентны [11]. Таким образом, первой основной структурной группой графитовых слоев будет группа, содержащая минимальное число – две неэквивалентных атомных позиции. В одной из таких позиций находятся

атомы в двухкоординированных состояниях, в другой позиции трехкоординированные атомы. Следующая структурная группа графитовых слоев должна содержать структурные разновидности с тремя разными позициями и т.д. Наибольший интерес представляет основная структурная группа. Число структурных разновидностей в этой группе должно быть конечным и все их необходимо и возможно описать.

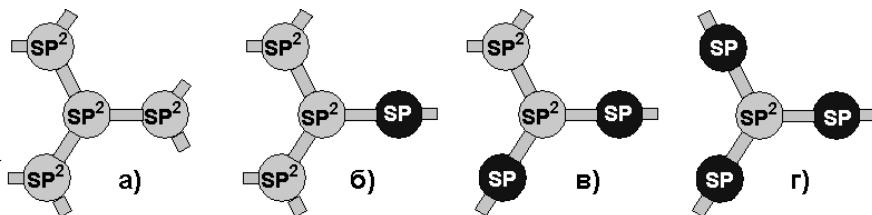


Рис. 1. Модельный механизм формирования графитовых слоев из гексагонального графенового слоя  $L_6$  (а) путем замены связей с соседними атомами у каждого трехкоординированного атома в состоянии  $sp^2$  гибридизации на одну (б), две (в) и три (г) карбиновых цепочки, состоящих из  $sp$ -гибридизованных атомов

Получить структурные разновидности графита можно по следующей схеме. В качестве исходной структуры для получения графитовых слоев возьмем слой гексагонального графена, в котором все  $sp^2$  гибридизованные углеродные атомы находятся в кристаллографически эквивалентных трехкоординированных состояниях. Получить графитовые слои возможно заменяя связи между трехкоординированными атомами слоя на карбиновые цепочки. Для основной структурной группы слоев графита двухкоординированные атомы в цепочке должны находиться в эквивалентных состояниях и, кроме того, графитовая структура должна быть слоистой. Этим требованиям удовлетворяют только карбиновые цепочки из пары атомов. Возможно три варианта вставки карбиновых цепочек вместо углеродных связей в графеновый слой.

Первый способ замены – когда происходит вставка карбиновой цепочки вместо связей с одним соседним атомом (рис.1.б). В результате каждый трехкоординированный атом оказывается связанным с двумя такими же трехкоординированными и одним двухкоординированным. В результате могут быть получены две структурные разновидности такого типа (рис.2.а,б). Такие структурные разновидности графита должны содержать наибольшую долю  $sp^2$  гибридизованных атомов и по этому признаку именно они наиболее близки к графену, синтез именно таких слоев наиболее вероятен, и именно их необходимо было бы назвать  $\alpha$ -графитом. Но ранее для обозначения структуры одного из таких слоев было предложено обозначение  $\gamma$ -графит [12], поэтому не будем нарушать уже сложившуюся схему обозначений и также будем считать полученные структурные

разновидности  $\gamma$ -графиновыми. Однако вместо одной разновидности  $\gamma$ -графина может существовать три: 1)  $\gamma_1$ -графин (рис.2.а), обозначенный ранее в работе [4] как 6,6,6-графин или как  $\gamma$ -графин в работе [12]; 2)  $\gamma_2$ -графин (рис.2.б) и  $\gamma_3$ -графин новые структурные разновидности графина.

Второй способ замены это замена двух связей у каждого трехкоординированного атома графенового слоя на карбиновые цепочки (рис.1.в). Всего при такой замене получаются три структурные разновидности, обозначаемые как  $\beta_1$ -графин (рис.2.в),  $\beta_2$ -графин (рис.2.в) и  $\beta_3$ -графин. Первая из этих полиморфных разновидностей слоев графина обозначалась ранее как 12,12,12-графин [4] или как  $\beta$ -графин [12]. Вторая структурная разновидность обозначалась ранее как 14,14,14-графин [4]. Третья разновидность графина  $\beta_3$ -графин описана впервые.

Наконец, третий способ замены, когда все связи с соседними атомами у трехкоординированного атома в графеновом слое заменяются на карбиновые цепочки. В результате получается структура так называемого  $\alpha$ -графина (рис. 2.д) [15]. Такая структурная разновидность графина может быть всего одна.

Таким образом, теоретический анализ показал, что в первой основной структурной группе графинов имеется всего семь структурных слоевых разновидностей, состоящих из атомов в двух кристаллографически различных состояниях:  $\alpha$ -,  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ -,  $\beta_3$ -,  $\gamma_1$ -,  $\gamma_2$ - и  $\gamma_3$ -графин. Из пяти структурных разновидностей четыре исследовались ранее [4,12], а  $\beta_3$ -,  $\gamma_2$ - и  $\gamma_3$ -графин изучены нами впервые.

Следующая структурная группа графинов должна состоять из атомов трех различных кристаллографически неэквивалентных состояний. Получить их можно из структурных разновидностей первой группы заменой двухатомных карбиновых цепочек на четырехатомные. Получаются структурные разновидности обозначаемые как  $\alpha$ -графин-2,  $\beta_1$ -графин-2,  $\beta_2$ -графин-2,  $\gamma_1$ -графин-2 (называемый в ряде работ графдиеном) и  $\gamma_2$ -графин-2.

Возможна замена двухатомных карбиновых цепочек на карбиновые цепочки содержащие любое четное число атомов. В результате получатся различные графиновые слои обозначаемые как X-графин-n, где X =  $\alpha$ ,  $\beta$  или  $\gamma$ , n = 1, 2, 3, ... – число пар двухкоординированных атомов в карбиновых цепочках, при n=1 индекс 1 в обозначении графинов не указывается. Для получаемых таким образом графиновых слоев число кристаллографически неэквивалентных состояний составляет n+1, т.е. в каждой карбиновой цепочке имеется n неэквивалентных состояний и еще одно уникальное состояние соответствует позициям трехкоординированных атомов.

Еще одна возможность получения огромного разнообразия графиновых слоев, состоящих из атомов в более чем двух различных

кристаллографически неэквивалентных позициях, это получение их как в виде комбинаций из пяти основных структурных разновидностей графина.

Из всего многообразия графиновых структур наибольший интерес, конечно же, представляют семь структур основной группы и ближайшие к ним структуры второй группы, состоящие из атомов в трех различных неэквивалентных состояниях. Это связано с высокой вероятностью экспериментального синтеза именно этих структур.

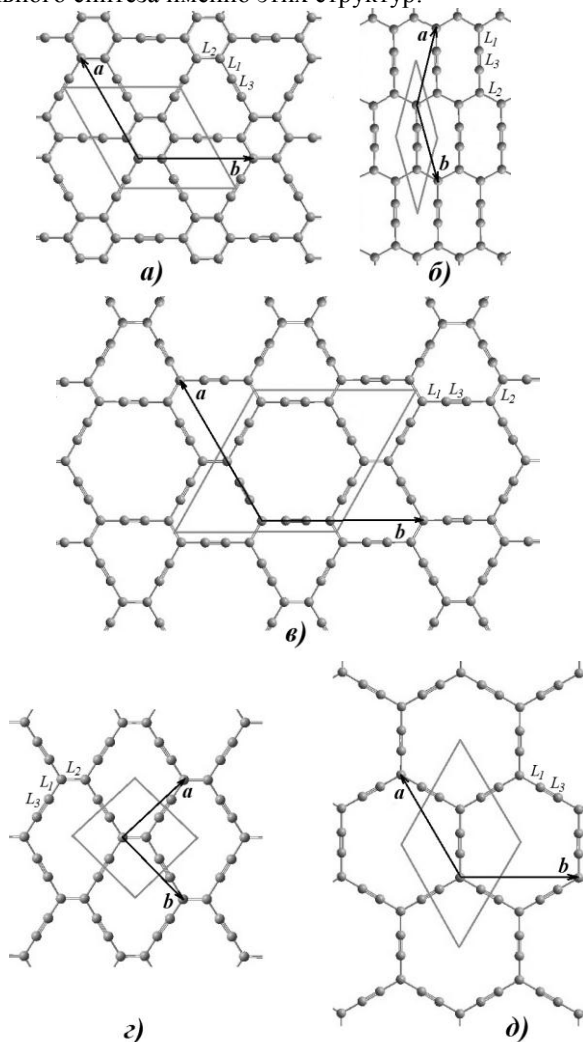


Рис. 2. Структура слоев  $\gamma_1$ -графина (а),  $\gamma_2$ -графина (б),  $\beta_1$ -графина (в),  $\beta_2$ -графина (г) и  $\alpha$ -графина (д) и изображения их элементарных ячеек

Расчеты геометрически оптимизированной структуры слоев  $\gamma_1$ -графина,  $\gamma_2$ -графина,  $\gamma_3$ -графина,  $\beta_1$ -графина,  $\beta_2$ -графина,  $\beta_3$ -графина и  $\alpha$ -графина были выполнены полуэмпирическими квантово-механическими методами MNDO, AM1, PM3 и ab initio расчетами в базе STO6-31G. Выбор методов расчетов обусловлен тем, что, как установлено ранее, численные значения структурных и энергетических параметров, вычисляемые именно этими методами наилучшим образом соответствуют экспериментально измеренным величинам для различных углеродных материалов.

В качестве структурных параметров в геометрически оптимизированных графиновых слоях рассчитывали длины межатомных связей. Измеренные значения длин связей в геометрически оптимизированных слоях были использованы для определения длин векторов элементарных трансляций  $a$  и  $b$ . Элементарные ячейки слоев  $\gamma_1$ -графина,  $\beta_1$ -графина и  $\alpha$ -графина гексагональные (углы между векторами элементарных трансляций  $120^\circ$ ) и содержат 12, 18 и 8 атомов соответственно. Слои  $\gamma_2$ -графина и  $\beta_2$ -графина имеют косоугольные элементарные ячейки, для которых длины векторов элементарных трансляций  $a$  и  $b$  равны, а углы между ними составляют около  $149$  и  $91^\circ$  соответственно. В элементарной ячейке  $\gamma_2$ -графина содержится 4 атома, а в ячейке  $\beta_2$ -графина – 6 атомов.

Расчет удельных энергий связей, приходящихся на один атом графиновых слоев, соответствующих энергиям сублимации, показал, что для всех графиновых слоев значения энергий сублимаций меньше чем для слоев гексагонального графена ( $L_6$ ) (табл.1). Это указывает на меньшую термодинамическую устойчивость слоев графина, по сравнению с графеновым слоем. Из структурных разновидностей графина, как показывают расчеты, максимальная энергия сублимации около 150 ккал/моль наблюдается для  $\gamma_2$ -графина. Наименее устойчивой разновидностью графина должен быть  $\alpha$ -графин, энергия сублимации которого минимальна (табл.1).

Таблица 1. Энергии сублимации (ккал/моль) углеродных слоев, состоящих из атомов в двух- и трехкоординированных состояниях основных структурных разновидностей

Структура	Метод расчета		
	MNDO	AM1	PM3
$\alpha$ -графин	146.81	143.88	144.80
$\beta_1$ -графин	148.40	145.48	146.46
$\beta_2$ -графин	147.01	144.64	146.02
$\beta_3$ -графин	148.37	147.11	147.23
$\gamma_1$ -графин	148.58	147.23	148.95
$\gamma_2$ -графин	150.89	150.30	150.31
$\gamma_3$ -графин	148.23	147.23	147.59
графен $L_6$	167.00	165.82	166.86
$C_{20}$	129.64	127.10	133.40

Таким образом, анализ, выполненный на основе разработанной схемы классификации структурных разновидностей графина, позволил установить возможность устойчивого существования семи основных структурных разновидностей графина:  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ . Основные полиморфы графина состоят из атомов в двух кристаллографически эквивалентных состояниях. Другие разновидности графина можно построить варьируя длины карбиновых цепочек полииновой разновидности или в результате комбинации семи основных полиморфов графина, получая структуры  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\gamma$ ,  $\alpha$ - $\gamma$ -графитов и др. Энергий сублимации у графитовых слоев меньше чем у слоя гексагонального графена, однако выше энергии сублимации фуллерена  $C_{20}$ , который экспериментально синтезирован и устойчив при нормальных условиях.

### Литература

1. Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. Классификация структурных разновидностей углерода // ФТТ. 2013. Т. 55, № 8. С. 1640-1650.
2. E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. Classification schemes of carbon phases and nanostructures // New Carbon Materials. 2013. V. 28, № 4. PP. 273-283.
3. Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы // Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 169 с.
4. R.H. Vaughman, H. Eckhardt, M. Kertesz. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing  $sp^2$  and  $sp$  atoms // J. Chem. Phys. 1987. V.87. P. 6687-6699.
5. Е.А. Беленков Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 1. Структура графанофуллеренов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2002. №1. С.12-16.
6. Е.А. Беленков Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 2. Структура графитовых нанотрубок // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2002. №1. С.17-21.
7. Е.А. Беленков, В.В. Мавринский Трехмерная структура углеродных фаз, состоящих из  $sp$ - $sp^2$  гибридных атомов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. 2006. №2(32). С.13-18.
8. Е.А. Беленков, И.В. Шахова Структура карбиноидных нанотрубок и карбинофуллеренов // Физика твердого тела, 2011. Т.53, №11, С. 2265-2272.
9. G. Li, Y. Li, H. Liu, Y. Guo, Y. Lia and D. Zhua Architecture of graphdiyne nanoscale films // Chem. Commun. 2010. V.46. P. 3256–3258.
10. Y. Li, X. Qian, H. Liu, H. Lin, N. Chen, Y. Li Construction of tubular molecule aggregations of graphdiyne for highly efficient field emission // J. Phys. Chem. C. 2011. V.115. P. 2611–2615.

11. H.W. Kroto The stability of the fullerenes  $C_n$ , with  $n = 24, 28, 32, 36, 50, 60$  and  $70$  // Nature. 1987. V.329. P. 529-531.

12. V.R. Coluci, S.F. Braga, S.B. Legoas, D.S. Galva, R.H. Baughman Families of carbon nanotubes: Graphyne-based nanotubes // Phys. Rev. B. 2003. V.68. P. 35430 (1-6).

© Беленкова Т.Е., Чернов В.М., 2014 г.

УДК 669.018.6

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КОБАЛЬТЕ**

Габдрахманова Л.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Из-за необычных физических свойств нанокристаллические (НК) материалы представляют большой научный и практический интерес [1,2]. В НК состоянии коэффициент диффузии повышается на несколько порядков, увеличиваются твердость и износостойкость, повышается химическая активность, наблюдается аномальное смещение температуры Кюри, намагнитченности насыщения и других свойств [3-5]. Однако взаимосвязь структурных особенностей НК материалов и их физических свойств изучена недостаточно.

Выбор кобальта в качестве объекта исследования в данной работе обусловлен тем, что он является основным компонентом сплавов, используемых в устройствах магнитной записи. Кобальт широко применяется в качестве катализатора химических реакций, а также в качестве материала для термоэлектрических устройств. Изучению НК кобальта посвящено много отечественных и зарубежных работ [6-13]. Установлено, что в НК кобальте может реализоваться как ГПУ, так и ГЦК структура. От соотношения ГЦК и ГПУ фаз меняются физические свойства НК кобальта. Однако вопросы стабильности фаз НК кобальта изучены в литературе не достаточно. Имеющиеся в литературе результаты исследований часто носят противоречивый характер. Соотношение ГЦК и ГПУ фаз зависит от метода получения НК кобальта, степени деформации, размеров кристаллитов и ряда других факторов. Поэтому, вопросы стабильности ГЦК и ГПУ фаз в НК кобальте требуют более детального изучения.

В данной работе приведены результаты исследований фазовых и структурных превращений в НК кобальте, полученном интенсивной пластической деформацией (ИПД), при его отжиге.



### **Образцы и методика исследований**

Для получения НК структуры образцы пластически деформировали на наковальнях Бриджмена под давлением  $\sim 7$  ГПа при комнатной температуре поворотом бойка на 5 оборотов. Для получения образцов в разных структурных состояниях и для изучения структурных превращений пластически деформированные образцы отжигали при разных температурах в муфельной печи в потоке аргона. Для исследований использовали образцы в форме дисков с диаметром 10 мм и толщиной около 0,3 мм, полученные после пластической деформации. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-7 на Co-излучении. Рентгенограммы снимали с плоской поверхности образца при комнатной температуре.

### **Результаты исследований и их обсуждение**

Согласно результатам наших рентгеноструктурных исследований НК кобальт, полученный ИПД кручением, при комнатной температуре сохраняет ГПУ структуру [14,15]. После отжига при температурах до  $T=450^{\circ}\text{C}$  НК кобальт также имеет ГПУ структуру. Но, после отжига при температурах выше температуры ГЦК-ГПУ перехода ( $\sim 450^{\circ}\text{C}$ ) и охлаждения ниже этой температуры в НК кобальте сохраняется высокотемпературная ГЦК структура. Следовательно, НК структура препятствует переходу высокотемпературной ГЦК модификации кобальта в низкотемпературную ГПУ модификацию при охлаждении. В цитируемых выше работах также наблюдали при комнатной температуре высокотемпературную ГЦК фазу в ультрамелкозернистом и НК кобальте. Однако влияние размеров кристаллитов и напряженного состояния решетки на стабильность фаз и на ГЦК-ГПУ фазовый переход в этих работах не изучалось. Мы полагаем, что задержка ГЦК-ГПУ фазового перехода в НК кобальте может быть обусловлена малыми размерами кристаллитов и напряженным состоянием кристаллической решетки. При пластической деформации размеры кристаллитов уменьшаются, в кристаллической решетке возникают сильные искажения. Искажения приводят к уменьшению плотности упаковки и к увеличению упругой энергии ГПУ решетки по сравнению с плотностью упаковки и энергией идеальной решетки. Относительный вклад искаженных областей в энергию кристалла растет с уменьшением размеров кристаллитов. В кобальте с размерами кристаллитов меньше критического, энергетически выгоднее сохранение ГЦК структуры с более плотной упаковкой [16]. При отжиге некоторые кристаллиты ГЦК фазы вырастают до критического размера и при охлаждении переходят в ГПУ структуру. Существование критического размера кристаллитов, ниже которого блокируется мартенситное превращение, обсуждалось также ранее в литературе [17].

Для подтверждения наших предположений о стабильности ГПУ и ГЦК фаз НК кобальта на рис. 1 приведена зависимость отношения параметров  $c/a$  от температуры отжига. Для неотожженного НК кобальта отношение  $c/a=1.621$ , что заметно меньше значения этого параметра для крупнокристаллического недеформированного кобальта  $(c/a)_{\text{КК}}=1.632$  и теоретического значения этого параметра  $(c/a)_T=1.633$ , соответствующего наиболее стабильному состоянию ГПУ структуры.

Следовательно, ГПУ фаза НК кобальта, полученного ИПД кручением, менее стабильна, чем ГПУ-фаза крупнокристаллического недеформированного кобальта. С повышением температуры отжига для НК

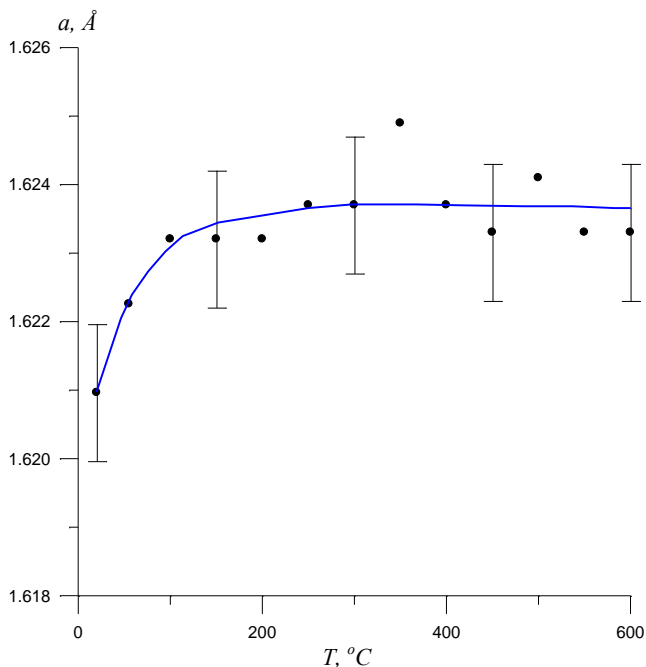


Рис. 1. Зависимость отношения параметров  $c/a$  НК кобальта от температуры отжига

кобальта отношение параметров  $(c/a)$  растет до значения  $(c/a)=1.6233$ . Следовательно, ГПУ-фаза НК кобальта с повышением температуры отжига становится более стабильной. Для идеальных ГПУ и ГЦК структур плотности упаковки одинаковы и энергии кристалла близки, а для НК кобальта, полученного ИПД кручением, плотность упаковки ниже, чем для идеальной ГПУ структуры. Поэтому в НК кобальте должна реализоваться наиболее плотноупакованная ГЦК структура с меньшей энергией кристалла. При отжиге НК кобальта плотность дефектов уменьшается, плотность

упаковки стремится к плотности идеальной ГПУ структуры. Это приводит к снижению энергии ГПУ решетки и переходу ГЦК структуры в ГПУ структуру.

Для подтверждения полученных выше результатов и наших предположений нами проводились исследования размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажений решетки в зависимости от длительности и температуры отжига.

Известно, что вклад микродеформаций и размеров ОКР в уширение рентгеновских линий меняется в зависимости от угла дифракции  $\theta$ . В области малых углов  $\theta$  уширение рентгеновских линий определяется в основном размерами ОКР. В области больших углов  $\theta$  вклады микродеформаций и размеров ОКР в уширение линий сравнимы. Поэтому размеры ОКР мы определяли по формуле Шеррера

$$L = \frac{\lambda}{W \cos \theta} \quad (1)$$

с использованием линий, расположенных под малыми углами. Величину микродеформаций определяли по линиям под большими углами по формулам:

$$W = 4 \varepsilon \operatorname{tg} \theta \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{\left( W - \frac{\lambda}{L \cos \theta} \right)}{4 \operatorname{tg} \theta} \quad (3)$$

без учета вклада размеров блоков и с учетом размеров блоков в уширение рентгеновских линий [18]. Здесь  $L$  - размер ОКР;  $\lambda$  - длина волны используемого рентгеновского излучения;  $\theta$  - дифракционный угол;  $W$  - физическое уширение дифракционной линии. Кроме этого средние размеры ОКР и микродеформации  $\varepsilon$  были также определены из зависимостей Вильямсона-Холла  $W \times \cos(\theta) = f(\sin(\theta))$  методом Ритвельда с помощью компьютерной программы.

На рис. 2 приведены размеры ОКР, определенные по формуле Шеррера для линии (002) ( $2\theta=52^\circ$ ) и из кривых Вильямсона-Холла, в зависимости от температуры отжига. Размеры ОКР, определенные двумя методами, близки, что свидетельствует о справедливости наших предположений. Из рис. 2 видно также, что размеры ОКР до температуры отжига  $T \sim 450^\circ\text{C}$  меняются незначительно и составляют примерно 250-500 Å. При температурах отжига выше  $450^\circ\text{C}$  наблюдается скачкообразный рост размеров ОКР. Таким образом, полученные результаты подтверждают наши предположения о том, что задержка перехода ГЦК-фазы пластически деформированного кобальта в ГПУ-фазу при охлаждении связана с малостью размеров ОКР. При отжиге некоторые кристаллиты вырастают до критического размера. Поэтому,

образцы, отожженные при температурах выше 450°C, содержат смесь ГПУ-ГЦК фаз.

Согласно рис. 2 величина критического размера, которая достигается при температуре отжига  $T \sim 500^\circ\text{C}$ , составляет примерно  $L_{кр} \sim 1000 \text{ \AA}$ .

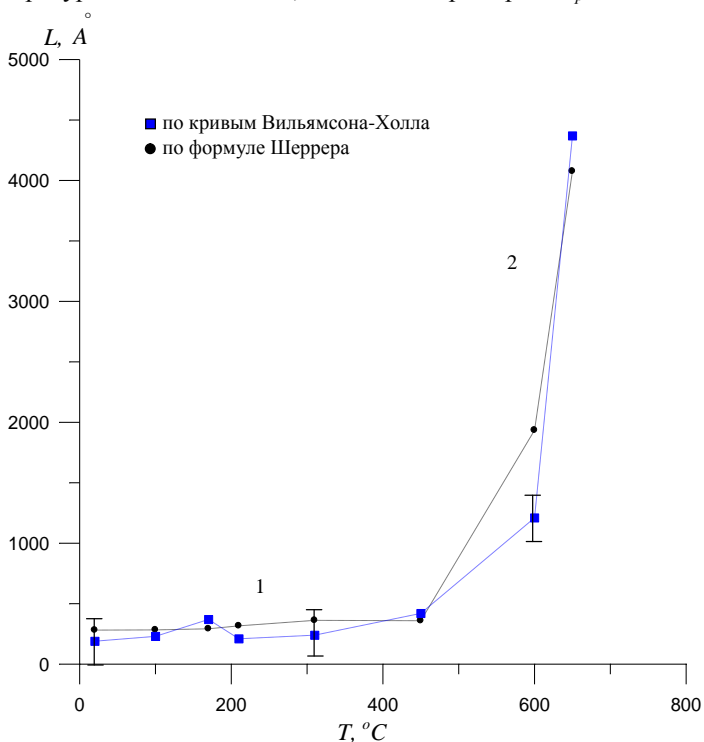


Рис. 2. Зависимость размеров ОКР НК кобальта от температуры отжига, определенная по линии (002),  $2\theta=52^\circ$

На рис. 3 приведена зависимость микродеформаций в кристаллитах, определенных разными методами, от температуры отжига. При расчетах  $\varepsilon$  по формуле (3) использовали значения  $L$ , определенные по линии (100), и учитывали их зависимость от температуры отжига. Значения микродеформаций, определенные разными методами, отличаются только для температур отжига ниже 300°C — для области возврата. Величина микродеформаций, рассчитанная по формуле (2), имеет завышенные значения, так как при этом не учитывается вклад размеров блоков в уширение линий. Величина микродеформаций, определенная из кривых Вильямсона-Холла, имеет заниженные значения. Это связано с тем, что по

данному методу мы находили средние размеры ОКР, которые могут быть меньше размеров ОКР, найденных по линии (112).

В области рекристаллизации размеры кристаллитов возрастают, их относительный вклад в уширение рентгеновских линий уменьшается. Поэтому в этой области температур в уширение рентгеновских линий основной вклад вносят микродеформации в образце, и применяемые методы дают близкие значения  $\varepsilon$ .

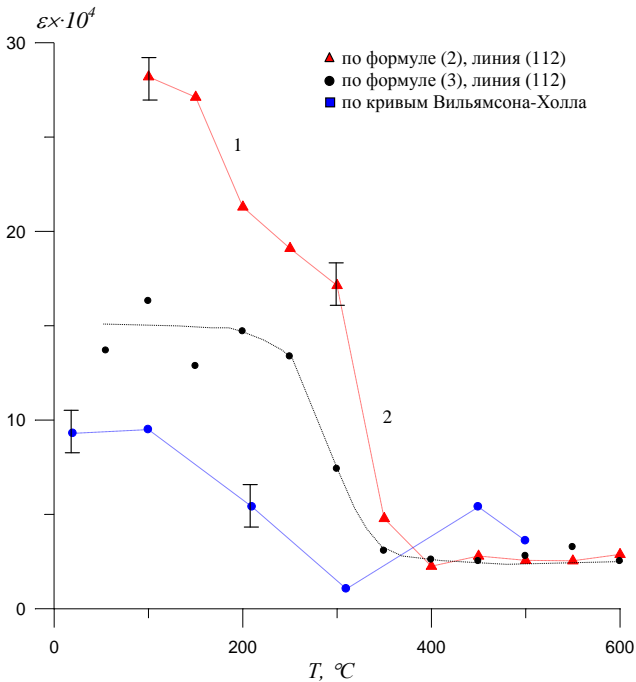


Рис. 5. Зависимость микродеформаций в НК кобальте, определенных разными методами, от температуры отжига

Кривая  $\varepsilon(T)$  хорошо коррелирует с зависимостью размеров ОКР от температуры отжига  $L(T)$ . С повышением температуры отжига величина микродеформаций уменьшается, что связано с аннигиляцией дефектов противоположного знака и с выходом их к границам. На зависимостях  $L(T)$  и  $\varepsilon(T)$  просматриваются две области. В области низких температур 1 размеры ОКР и микродеформации меняются относительно медленно с температурой отжига. Эту область мы связываем с процессом возврата. В области высоких температур 2 наблюдается резкое уменьшение микродеформаций  $\varepsilon$  и

скачкообразный рост *L*. Мы полагаем, что область 2 соответствует процессу рекристаллизации.

Таким образом, согласно результатам нашим исследований задержка ГЦК-ГПУ фазового перехода в НК кобальте при его охлаждении обусловлена малыми размерами кристаллитов и сильными напряжениями в кристаллической решетке.

### Литература

1. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. - М.: Логос, 2000. - 272 с.
2. Gleiter, H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure / H. Gleiter // *Acta Mater.* - 2000. - V. 48. - P. 1-29.
3. Грабовецкая, Г.П. Сравнительные исследования зернограницной диффузии меди в субмикро- и крупнокристаллическом никеле / Г.П. Грабовецкая, И.В. Раточка, Ю.Р. Колобов, Л.Н. Пушкарева // *ФММ.* - 1997. - Т. 83. - № 3. - С. 112-116.
4. Хомская, И.В. Эволюция структуры при нагреве субмикрокристаллической и нанокристаллической меди, полученной высокоскоростным деформированием / И.В. Хомская, В.И. Зельдович, А.Э. Хейфец, Н.Ю. Фролова, В.П. Дякина, В.А. Казанцев // *ФММ.* - 2011. - Т. 111. - № 4. - С. 383-390.
5. Korznikova, G.F. Structure peculiarities and magnetic properties of submicrocrystalline terbium / G.F. Korznikova, Kh.Ya. Mulyukov, I.Z. Sharipov, L.A. Syutina // *J. of Magnetism and Magnetic Materials.* - 1999. - V. 203. - P. 178-180.
6. Owen, E.A. Effect of Grain Size on the Crystal Structure of Cobalt / E.A. Owen, D.M. Jones // *Proc. Phys. Soc.* - 1954. - V. 67. - P. 456-466.
7. Kajiwaraa, S. A new crystal structure of pure cobalt formed in ultrafine particles / S. Kajiwaraa, S. Ohnoa, K. Honmaa, M. Udaa // *Phil. Mag. Lett.* - 1987. - V. 55. - № 5. - P. 215-219.
8. Cardellinia, F. Thermal and structural study of the h.c.p. to f.c.c. transformation in cobalt / F. Cardellinia, G. Mazzonea // *Phil. Mag. A.* - 1993. - V. 67. - № 6. - P. 1289-1300.
9. Huang, J.Y. Allotropic transformation of cobalt induced by ball milling / J.Y. Huang, Y.K. Wu, H.Q. Lu, K. Ye, // *Nanostr. Mater.* - 1995. - V. 6. - P. 723-726.
10. Karimpoor, Amir A. Mechanical properties of bulk nanocrystalline hexagonal cobalt electrodeposits: a thesis submitted in confoirimity with the requirements for the degree of master of applied science graduate department of materials science and engineering university of Toronto / Amir A. Karimpoor. - Canada, 2001. - 112 p.

11. Sort, J. Microstructural aspects of the h.c.p.-f.c.c. allotropic phase transformation induced in cobalt by ball milling / J. Sort, J. Nogués, S. Surinach, M.D. Baro // *Phil. Mag.* - 2003. - V. 83. - № 4. - P. 439-455.
10. Sort, J. Microstructural effects and large microhardness in cobalt processed by high pressure torsion consolidation of ball milled powders / J. Sort, A. Zhilyaev, M. Zielinska, J. Nogués, S. Surinach, J. Thibault, M.D. Baro // *Acta Mater.* - 2003. - V. 51. - № 20. - P. 6385-6393.
12. Mulyukov, Kh.Ya. Microstructure and Magnetic Properties of Submicron Grained Cobalt after Large Plastic Deformation and Their Variation during Annealing / Kh.Ya. Mulyukov, G.F. Korznikova, R.Z. Valiev // *Phys. Stat. Sol. (a)*. - 1991. - V. 125. - P. 609-614.
13. Mulyukov, Kh.Ya. The study of domain structure of submicron grained cobalt and its changes during heating / Kh.Ya. Mulyukov, G.F. Korznikova, M.B. Sagdatkireyeva, V.N. Timofeyev, R.Z. Valiev // *JMMM*. - 1992. - V. 110. - P. 73-79.
14. Альмухаметов, Р.Ф. Исследование структурных превращений в пластически деформированном кобальте / Р.Ф. Альмухаметов, Л.А. Габдрахманова // *ФТТ*. - 2013. - Том 55. - № 1. - С. 7-9.
15. Альмухаметов, Р.Ф. Исследование релаксационных процессов в нанокристаллическом кобальте, полученном методом интенсивной пластической деформации / Р.Ф. Альмухаметов, Л.А. Габдрахманова, И.З. Шарипов, Я.А. Абзгильдин // *ФТТ*. - 2014. - Том 56. - № 2. - С. 224-229.
16. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. - М.: Изд-во центр «Академия», 2005. - 192 с.
17. Глезер, А.М. Мартенситное превращение в микрокристаллических сплавах железо-никель / А.М. Глезер, Е.Н. Блинова, В.А. Поздняков // *Известия академия наук. Серия физическая*. - 2002. - Т. 66. - № 9. - С. 1263-1275.
18. Уманский, Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников / Я.С. Уманский. - М.: Изд-во «Металлургия», 1969. - 496 с.

© Габдрахманова Л.А., 2014 г.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК X-ОБРАЗНОГО ОПТИЧЕСКОГО ОТВЕТВИТЕЛЯ С ОБЛАСТЬЮ СУЖЕНИЯ

Гайфуллина А.С., Лопатюк А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Оптоволокно продолжает оставаться одной из самых оптимальных и востребованных сред для передачи данных, сигналов и информации на большие расстояния без ограничения по полосе пропускания и скорости передачи. Для построения волоконно-оптических линий связи (ВОЛС) требуется использование специализированного активного и пассивного оборудования, а также применение специальных инструментов и приборов.

Оптический разветвитель представляет из себя пассивное устройство, разделяющее поток энергии, передаваемый по оптоволокну. Данное устройство является пассивным, поскольку для разделения оптической мощности электропитание не требуется. На рисунке 1 показано разделение оптической мощности  $P_1$  на два потока  $P_2$  и  $P_3$  при помощи оптического разветвителя, имеющего один вход и два выхода.

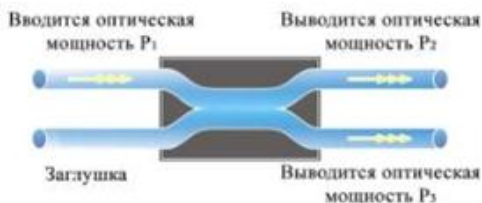


Рис. 1. «Разделение оптической мощности при помощи оптического разветвителя»

Оптические разветвители уже давно и успешно применяются на практике при строительстве магистральных и субмагистральных линий в гибридных волоконно-коаксиальных сетях (Hybrid Fibre and Coaxial), используемых для распределения и передачи телевизионного сигнала в сетях кабельного телевидения. И еще большее применение оптические разветвители нашли с созданием в 90-ых годах и развитием технологии PON (Passive Optical Network), которая в настоящее время стала популярной и доступной.

Мы исследуем: X-образный ответвитель с областью сужения, зависимость распределения мощности излучения ответвителя из одномодового волокна от длины волны

Внешний вид такого разветвителя в формате основной программы САПРа VeamPROP показан на рисунке 2.



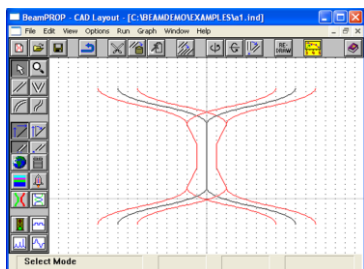


Рис. 2. программы САПРа BeamPROP

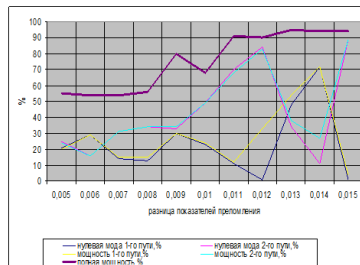


Рис. 3. График зависимости мощности от длины волны

Исследуем разветвитель со следующими характеристиками: показатель преломления оболочки – 1,4537; разница показателей преломления – 0,013; длина ответвителя – 5000мкм; ширина сердцевин волновода средней части разветвителя – 4 мкм; ширина сердцевин волновода на портах разветвителя – 8 мкм; профиль показателя преломления – ступенчатый.

Исследуем, как зависит распределение мощности излучения ответвителя из одномодового волокна от длины волны.

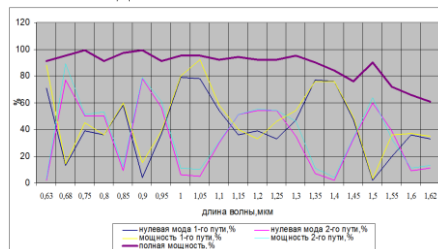


Рис. 4. График зависимости мощности от длины волны

Как видно из графика, общая выходная мощность осциллирует, максимальные значения она принимает на длинах волн равным 0,68; 0,75; 0,85; 0,9; 1,3 мкм.

В диапазоне 1,35 ÷ 1,62 мкм происходят потери, общая мощность достигает своего минимального значения – 61%.

Это объясняется тем, что поток мощности  $P_1(z)$  или  $P_2(z)$  в каждом световоде определяется интегралом от интенсивности  $(n_{co}/2)(\epsilon_0/\mu_0)^{1/2} |E_1|$  или  $(n_{co}/2)(\epsilon_0/\mu_0)^{1/2} |E_2|$  по бесконечному поперечному сечению  $A_\infty$ . Предполагая, что на входе  $P_1(0)=1$  и  $P_2(0)=0$ , получаем:

$$P_1(z) = \cos^2 C * z; P_2(z) = \sin^2 C * z,$$

где  $k=2\pi/\lambda$

$\beta$  – постоянная распространения для решения скалярного волнового уравнения  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  цилиндрического невозмущенного световода,

$\beta_{\pm}$  - постоянная распространения для симметричных и антисимметричных мод, являющихся решением  $\Psi_+$  и  $\Psi_-$  скалярного волнового уравнения оптического волновода, состоящего из двух одинаковых световодов.

$$\Psi_+ = \Psi_1 + \Psi_2 ; \Psi_- = \Psi_1 - \Psi_2 .$$

Полная мощность, переносимая вдоль сложного волновода, которым является направленный ответвитель, остается практически неизменной, начав снижаться лишь в конце. Это падение объясняется вносимыми потерями. Поведение такого волновода аналогично поведению двух связанных одинаковых маятников. Если  $z_b$  – длина биений, т.е. расстояние вдоль оси волновода, на котором мощность перекачивается из одного световода в другой и обратно, то получаем:

$$z_b = \frac{\pi}{C} = \frac{2\pi}{\beta_+ - \beta_-} .$$

При увеличении расстояния между световодами  $\beta_+ \rightarrow \beta_-$  и длина биений возрастает по экспоненциальному закону. Физической причиной перекачки мощности является интерференция, или биения, полей основных мод, определяющих полную поле.

На рисунке 5 приведены результаты исследования зависимости мощности разветвителя от профиля показателя преломления ( $\Delta=0,005 \div 0,015$ ).

$$\Delta=0,01$$

$$\Delta=0,015$$

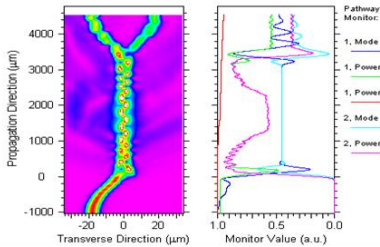


Рис. 5. Результаты исследования мощности от разницы показателей преломления волновода сердцевин и оболочки

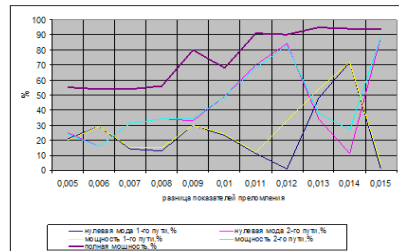


Рис. 6 График зависимости мощности от разницы показателей преломления волновода

Как видно из графика (рис.6.), при маленькой разнице показателя преломления сердцевин и оболочки общая мощность теряется. При  $\Delta =$

0,011 и более потери становятся незначительными, а именно 5 – 6 %. При  $\Delta = 0,013$  общая мощность достигает своего максимального значения – 95%.

При разнице показателей преломления  $\Delta = 0,013$  происходит сочетание максимального уровня полной мощности и равномерного деления мощности между выходными торцами разветвителя. Разветвитель с такими характеристиками можно использовать в тех системах, где требуется равномерное деление выходной мощности.

При разнице показателей преломления  $\Delta = 0,014$  наблюдается максимум выходной мощности в первом порте разветвителя. При разнице показателей преломления  $\Delta = 0,012; 0,015$  наблюдается максимум выходной мощности во втором порте разветвителя

С помощью программы САПР BeamPROP можно смоделировать и исследовать различные образцы ответвителей и спроектировать требуемый. Исследуя все характеристики, такие как:

- показатель преломления оболочки,
- разница показателей преломления,
- длина ответвителя,
- профиль показателя преломления,
- общая выходная мощность и др. данные, и изучив все особенности и

нюансы в дальнейшем можно приступить к изготовлению ответвителей. Это позволит избежать лишних затрат.

УДК 532.529

## **ОБ ОДНОМ ПОДХОДЕ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ О РАЗЛИВЕ ЖИДКОСТИ НАД ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

Гильманов С.А.

Башкирский государственный университет, г. Стерлитамак, Россия

Моделирование движения жидкости представляет прикладной интерес. К таким движениям можно отнести различного рода разливы, возникающие в природе или быту. Примером может служить истечение жидкости из резервуара на поверхность грунта. Поэтому моделирование разлива жидкости над твердой поверхностью (проницаемой или непроницаемой) является одной из актуальных прикладных задач гидромеханики.

В литературе встречаются различные подходы к описанию разливов. Эти подходы могут быть разделены на 3 типа. Первую группу составляют эмпирические формулы для определения основных параметров, полученные без учета физики процесса на основе статистической обработки результатов натуральных экспериментов [1-2]. Вторая группа исследований рассматривает использование трехмерных уравнений Навье-Стокса, неразрывности и энергии [3-4]. В третью группу выделены работы использующие системы квазиодномерных уравнений, полученных на основе использования

фундаментальных законов сохранения и дополненных корректным учетом взаимодействия потока с окружающей средой [5-6].

Физическая модель построена на следующих предположениях: жидкость несжимаема, течение изотермическое, размеры препятствий пренебрежимо малы по сравнению с размерами разлива, испарение жидкости незначительно. С учетом этого математическая модель разлива на горизонтальной поверхности из источника, размеры которого малы по сравнению с диаметром пятна разлитой жидкости, в приближении мелкой воды имеет следующий вид [5]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rhv) = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} = -g \frac{\partial h}{\partial r} - \alpha v^m h^{-n} \quad (1)$$

здесь  $h$  – высота жидкости при координате  $r$  в момент времени  $t$ ,  $v$  – усредненная по высоте потока скорость,  $g$  – ускорение силы тяжести на поверхности Земли,  $\alpha$ ,  $m$ ,  $n$  – эмпирические параметры. При изучении радиальных разливов удобно задавать краевые условия в следующем виде:

$$h(l(t)) = 0, \quad 2\pi rhv|_{r \rightarrow 0} = Q(t), \quad h(r, 0) = 0$$

$$v(r, 0) = 0, \quad v(l(t)) = \frac{dl(t)}{dt} \quad (2)$$

здесь  $l(t)$  – радиальная координата подвижной границы,  $Q(t)$  – интенсивность источника. Первое условие для  $h$  определяет значение высоты на подвижной границе разлива, второе условие фиксирует значение объемного расхода, подающегося в центре разлива, третье указывает, что в начальный момент жидкость отсутствовала. Первое условие для скорости означает, что в начальный момент система неподвижна, второе связывает скорость роста радиуса разлива со скоростью потока на его границе.

Такая система уравнения является нелинейной. Предположение о том, что движение является безинерционным, позволяет выразить скорость растекания как функцию высоты потока и его градиента при помощи уравнения баланса локального импульса (1), тогда получаем

$$v = \left( -\frac{g}{\alpha} h^n \frac{\partial h}{\partial r} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (3)$$

Подстановка (3) в первое уравнение (1) дает следующее нелинейное уравнение относительно высоты потока.

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( rh \left( -\frac{g}{\alpha} h^n \frac{\partial h}{\partial r} \right)^{\frac{1}{m}} \right) = 0 \quad (4)$$

Получим стационарное решение этого уравнения. Отбрасывая первое слагаемое, умножая на  $r$  и интегрируя по  $r$ , получим

$$rh \left( -\frac{g}{\alpha} h^n \frac{\partial h}{\partial r} \right)^{\frac{1}{m}} = C_1 \quad (5)$$

Далее разделим это уравнение на  $r$ , возведем обе части уравнения в  $m$ -ую степень и еще раз проинтегрируем. В результате получаем решение в виде

$$\begin{cases} -\frac{g}{\alpha} \cdot \frac{h^{n+2}}{n+2} = C_1 \ln r + C_2, m=1 \\ -\frac{g}{\alpha} \cdot \frac{h^{m+n+1}}{m+n+1} = \frac{C_1^m r^{1-m}}{1-m} + C_2, m \neq 1 \end{cases} \quad (6)$$

С учетом условий (2) для высоты потока получаем

$$Q = \lim_{r \rightarrow 0} 2\pi r \left( -\frac{g}{\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{h^{m+n+1}}{m+n+1} \right) \right)^{\frac{1}{m}} \quad (7)$$

Отсюда

$$Q = \lim_{r \rightarrow 0} 2\pi r \left( -\frac{g}{\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{h^{m+n+1}}{m+n+1} \right) \right)^{\frac{1}{m}} = \lim_{r \rightarrow 0} 2\pi r \left( \cdot \frac{C_1}{r} \right) = 2\pi C_1 \quad (8)$$

Аналогично для высоты на краю потока

$$\begin{cases} Q \ln l(t) + 2\pi C_2 = 0, m=1 \\ Q^m \frac{l(t)^{1-m}}{1-m} + (2\pi)^m C_2 = 0, m \neq 1 \end{cases} \quad (9)$$

Тогда общий вид решений может быть записан как

$$\begin{cases} h = \left( \frac{Q\alpha(n+2)}{2\pi g} \ln \left( \frac{l(t)}{r} \right) \right)^{\frac{1}{n+2}}, m=1, n \neq -2 \\ h = \left( \left( \frac{Q}{2\pi} \right)^m \left( r^{1-m} - l(t)^{1-m} \right) \frac{\alpha}{g} \cdot \frac{m+n+1}{m-1} \right)^{\frac{1}{m+n+1}}, m \neq 1 \end{cases} \quad (10)$$

Случай, когда  $m=1$ ,  $n=0$ , дает широкоизвестное решение, полученное, например в [7].

Для установления вида функции  $l(t)$  воспользуемся уравнением баланса объема в интегральной форме

$$2\pi \int_0^l h r dr = Qt \quad (11)$$

Тогда в случае, когда  $m \neq 1$  получим следующее выражение

$$l(t) = \left( \left( \frac{Q}{2\pi} \right)^{\frac{n+1}{m+n+1}} \left( \frac{(m-1)g}{(m+n+1)\alpha} \right)^{\frac{1}{m+n+1}} \cdot \frac{t}{J} \right)^{\frac{m+n+1}{m+2n+3}} \quad (12)$$

$$J = \int_0^1 R \left( R^{1-m} - 1 \right)^{\frac{1}{m+n+1}} dR$$

Аналогично получается при  $m=1$ .

$$l(t) = \sqrt[2]{ \left( \left( \frac{Q}{2\pi} \right)^{\frac{n+1}{n+2}} \left( \frac{g}{(n+2)\alpha} \right)^{\frac{1}{n+2}} \cdot \left( \int_0^1 \left( \ln \frac{1}{R} \right)^{\frac{1}{n+2}} R dR \right)^{-1} \right)^{-1} t } \quad (13)$$

Как видно из (13), в случае, когда  $m=1$ , площадь пятна разлива от времени увеличивается пропорционально времени, независимо от остальных параметров. Это можно сформулировать в следующей форме – в случае линейного роста площади пятна от времени в случае постоянной интенсивности источника сила сопротивления прямо пропорциональна скорости разлива. Характер роста площади пятна позволяет судить о степени влияния скорости на учет сил взаимодействия

В работе получены обобщенные аналитические решения, описывающие поведение стационарных разливов с источниками постоянной интенсивности. Полученные аналитические решения могут быть откалиброваны при помощи анализа результатов натуральных разливов. Откалиброванные формулы могут быть использованы при изучении свойств разливов неизвестных жидкостей.

### Литература

1. Buckmaster J. Viscous-gravic spreading of on oil slick // J. Fluid Mech., 1973. vol. 59, part 3.– pp. 481-491.
2. Nepf H. M. Drag, turbulence, and diffusion in flow through emergent vegetation // Water resources research, 1999, – vol. 35, №. 2, P. 479–489.
3. Павлов А. А., Черняев А. В. Моделирование процессов трансформации нефтяных загрязнений при разливах нефтепродуктов на акваторию малых рек // Известия ВолгГТУ, 2007, – Т.6. № 6. – С.23-27.
4. Чикин А. Л., Дацюк В.Н., Дацюк О.В. Двуслойная математическая

модель гидродинамики в водоемах с большой неоднородностью глубин // Труды Всероссийской суперкомпьютерной конференции «Научный сервис в сети интернет: масштабируемость, параллельность, эффективность» в Новороссийске. –М.: Изд-во МГУ, 2009. – С 179-182.

5. Шагапов В.Ш, Гильманов С.А. Растекание жидкости по поверхности, сопровождаемое впитыванием в грунт // ПМТФ.2010. Т.51.№5. С.88-94.

6. Spannuth M. J., Neufeld J. A., Wettlaufer J. S., Grae Worster M. Axisymmetric viscous gravity currents flowing over a porous medium // J. Fluid Mech., 2009. №1. – vol. 622, – pp. 135-144.

7. Полубаринова-Кочина П.Я. Теория движения грунтовых вод. — М.: Наука, 1977. — 664 с.

© Гильманов С.А., 2014 г.

УДК 532.529

## РАСТЕКАНИЕ ЖИДКОСТИ ПО ПАРАБОЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Гильманов С.А., Гараев Р.Р.

Башкирский государственный университет, г. Стерлитамак, Россия

### 1. Уравнение неразрывности.

При моделировании разливов вдоль гладких поверхностей основной вклад обуславливается действием силы тяжести и сил взаимодействия с окружающей средой. Примем следующие допущения: жидкость несжимаемая и невязкая, испарение жидкости с поверхности лужи пренебрежимо мало, рельеф местности представляет собой гладкую параболическую поверхность, размыв грунта отсутствует. Растекание жидкого сброса изучается на основе математической модели, построенной аналогично теории «мелкой воды» [1, 2]. Изменение давления в жидкости подчиняется гидростатическому распределению. При этом принято, что вертикальная составляющая скорости пренебрежимо мала. Схема разлива представлена на рис. 1.

С учетом принятых выше допущений и предположений уравнение неразрывности жидкости при растекании по параболической поверхности будет иметь вид

$$\frac{d}{dt}(h-y) + (h-y)\frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

Здесь  $h$  – толщина слоя жидкости (глубина лужи),  $v$  – средняя по высоте скорость ее течения,  $y = ax^2$  – профиль поверхности разлива.

### 2 Уравнение локального импульса

Уравнение для баланса локального импульса в приближении теории мелкой воды [3, 4] имеет вид

$$\frac{dv}{dt} = -g \frac{\partial h}{\partial x} - f(v) \quad (2)$$

где  $f(v)$  – силы сопротивления со стороны окружающей среды,  $g$  – ускорение силы тяжести.

Для второго слагаемого в правой части (2) примем линейную зависимость от скорости для сил сопротивления в виде.

$$f(v) = \alpha v \quad (3)$$

где  $\alpha$  – эмпирический параметр, зависящий от параметров объектов сопротивления, который может быть установлен на основе обработки экспериментальных данных.

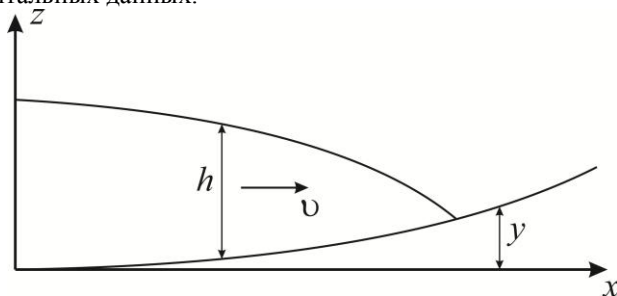


Рис. 1 Схема растекания жидкости над параболической поверхностью

Сопоставляя в уравнении импульсов в правой части слагаемые, отвечающие за инерционный эффект, со слагаемыми, связанными с гидравлическим сопротивлением, можем получить следующую систему оценок для характерного времени, при котором вклад этих слагаемых одного порядка

$$t_* \sim \frac{1}{\alpha} \quad (4)$$

Если в рассматриваемой задаче возникают течения, представляющие интерес при временах  $t \ll t_*$ , то на этом этапе инерционные эффекты будут определяющими.

### 3 Решение по схеме Свиркунова

Решение системы (1)-(2) ищем в лагранжевых координатах в следующем виде [5]:

$$x = X(t)x_0, h = y + \frac{h_0(x_0)}{X(t)^n}, v = \dot{X}(t)x_0 \quad (5)$$

где  $h_0(x_0)$  — функция лагранжевой координаты  $x_0$ , а  $X(t)$  — функция



времени. Установим связь между этими функциями.

Решение (1)-(2) можно выразить в эйлеровых координатах:

$$v = \frac{\dot{X}(t)}{X(t)}x, \quad h = y + \frac{h_0 \left( \frac{x}{X(t)} \right)}{X(t)^n}, \quad (6)$$

Для производных по времени от функций (1)-(2) имеем

$$\frac{dv}{dt} = \ddot{X}(t)x_0, \quad \frac{d}{dt}(h-y) = -\frac{\dot{X}(t)}{X(t)}(h-y) \quad (7)$$

а для производных по координате от функций (1)-(2):

$$\frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{1}{X(t)^2} \frac{dh_0(x_0)}{dx_0}, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\dot{X}(t)}{X(t)} \quad (8)$$

Подстановка полученных выражений в (1) и (2) дает следующие выражения

$$-\frac{\dot{X}(t)}{X(t)}(h-y) + (h-y)\frac{\dot{X}(t)}{X(t)} = 0, 0 = 0 \quad (9)$$

$$\ddot{X}(t)x_0 = -g \left( 2aX(t)x_0 + \frac{1}{X(t)^2} \frac{dh_0(x_0)}{dx_0} \right) - \alpha \dot{X}(t)x_0 \quad (10)$$

Преобразуем (10) так, чтобы слева была функция от  $t$ , а справа – от  $x_0$ .

$$\left( \ddot{X}(t) + \alpha \dot{X}(t) + 2agX(t) \right) X(t)^2 = \frac{-g}{x_0} \frac{dh_0(x_0)}{dx_0} = gN \quad (11)$$

Функции от  $t$  и  $x_0$  тождественно равны и, следовательно, постоянны.

Постоянная величина обозначена через  $N$ .

Левая часть (11) определяет функцию  $X(t)$ .

$$\left( \ddot{X}(t) + \alpha \dot{X}(t) + 2agX(t) \right) X(t)^2 = gN \quad (12)$$

Правая часть (11) определяет функцию  $h_0(x_0)$ .

$$\frac{-g}{x_0} \frac{dh_0(x_0)}{dx_0} = gN \quad (13)$$

Решая (13), получим решение для профиля  $h_0(x_0)$  в виде:

$$h_0(x_0) = C - \frac{N}{2} x^2 \quad (14)$$

Как видно из (14) профиль определяет форму свободной поверхности в начальный момент времени  $t=0$  и в зависимости от знака и величины параметра  $N$ . Глубина жидкости может быть выше по центру при  $N > 0$  по сравнению с краями (безинерционное растекание) или ниже (инерционное

растекание) при  $N < 0$ . Случай  $N = 0$  описывает медленное движение вязкой жидкости с постоянным профилем, не зависящим от лагранжевой координаты.

В случае, когда  $N = 0$ , уравнение (12) распадается на два случая

$$\left(\ddot{X}(t) + \alpha \dot{X}(t) + 2agX(t)\right) = 0 \text{ и } X(t) = 0 \quad (15)$$

Решение  $X(t) = 0$  соответствует случаю отсутствия жидкости и больше не рассматривается.

Первое уравнение есть уравнение свободных колебаний при наличии линейного сопротивления со стороны окружающей среды и имеет общее решение в виде:

$$X(t) = C_1 \exp\left(\left(-\frac{\alpha}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\alpha^2 - 4ag}\right)t\right) + C_2 \exp\left(\left(-\frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{\alpha^2 - 4ag}\right)t\right) \quad (16)$$

В случае отсутствия сопротивления со стороны окружающей среды ( $\alpha = 0$ ) (16) имеет вид

$$X(t) = C_1 \sin(\sqrt{ag}t) + C_2 \cos(\sqrt{ag}t) \quad (17)$$

Физически это означает, что граница разлива колеблется около некоторого положения равновесия, которое определяется с учетом начальных условий для  $X(t)$ .

#### 4. Начальный профиль потока.

Рассмотрим поведение системы для случаев  $N \neq 0$ . Пусть для определенности  $N > 0$ . Тогда профили разлива в начальный момент времени согласно (14) имеют вид

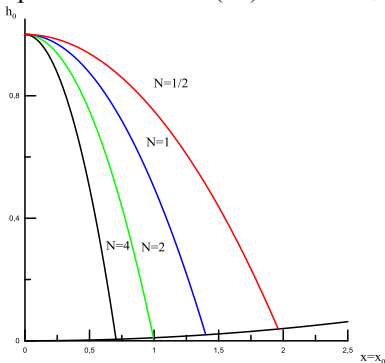


Рис. 2. Профили разлива в начальный момент времени

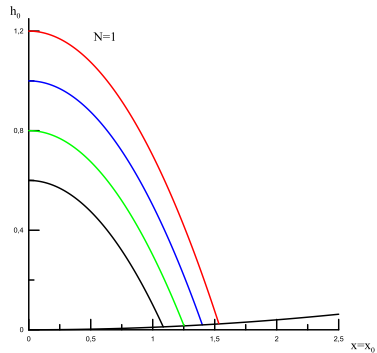


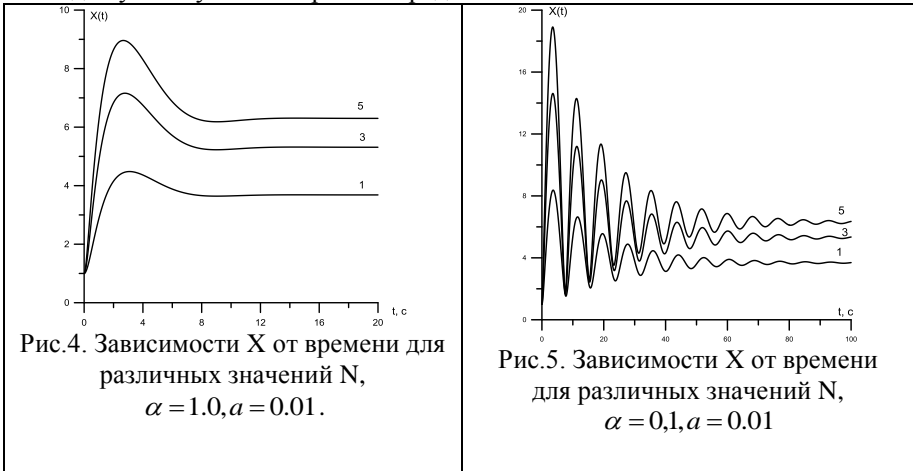
Рис. 3. Профили разлива в начальный момент времени. Параметр  $C$  в (14) меняется от 0.6 до 1.2 с шагом 0.2.  $N=1$

Из профилей следует, что рост параметра  $N$  приводит к увеличению крутизны начального профиля разлива.

Причем при достаточно больших значениях  $N$  можно принять, что профиль является разрывным. В случае же, когда  $N < 0$  получаем профили, при которых высота в начале разлива меньше, чем на переднем фронте. Такие течения могут быть реализованы, когда например жидкость перед растеканием по подстилающей поверхности падает с некоторой высоты. В таком случае для ограничения области разлива необходимо дополнительно использовать, например, уравнение баланса массы в интегральной форме. Далее будем рассматривать только решения с  $N > 0$ .

### 5. Эволюция потока во времени.

Изучение уравнения (12) показывает, что в общем случае, при всех отличных от 0 параметрах не дает аналитического решения. Поэтому дальнейшее исследование уравнения (12) ведется численно на основе метода Рунге-Кутты четвертого порядка точности.



На Рис.4. представлены зависимости  $X(t)$  от времени, числа на кривых отвечают значениям параметра  $N$ .

Анализ кривых показывает, что колебания достаточно быстро затихают. Причем установившиеся значения  $X$  увеличиваются с ростом параметра  $N$ . Однако эта зависимость не является линейной от параметра  $N$ . Это можно увидеть на Рис.4, где расстояние от линии с  $N=1$  до линии с  $N=3$  больше такого же расстояния от линии с  $N=3$  до  $N=5$ . Координаты для фиксированных значений лагранжевых координат будут иметь вид, аналогичный указанным на Рис.4. Уменьшение параметра  $\alpha$  на порядок приведет к увеличению числа колебаний перед установлением состояния

равновесия. На Рис.5. приведены зависимость  $X$  от времени для этого случая. Уменьшение параметра, отвечающего за затухание на порядок приводит к росту времени, необходимого для установления стационарной конфигурации потока. Из графиков также заметно, что увеличение параметра  $N$  влияет только на амплитуду колебаний, а частота остается постоянной. При устремлении  $\alpha$  к 0 уравнение асимптотически стремится к решению:

$$X(t) = \frac{N}{a} - \frac{N-a}{a} \cos(\sqrt{agt}) \quad (18)$$

Анализ последнего выражения показывает, что при отсутствии сопротивления волна будет совершать колебания относительно равновесной координаты  $N/a$  с амплитудой  $(N-a)/a$ .

### Литература

1. Ламб Г. Гидродинамика. – М. – Л.: Гостехиздат, 1947. -928с.
2. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Издание 5-е. – Т. VI. Гидродинамика. – М.: Физматлит, 2006. – 736 с.
3. Шагапов В.Ш., Гильманов С.А. Растекание жидкости по поверхности, сопровождаемое впитыванием в грунт // ПМТФ.2010. – Т.51. №5. – С.88-94.
4. Петров А. Г. Аналитическая гидродинамика. Учеб. Пособ.: Для вузов. –М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. С.203-204.
5. Свиркунов П. Н. Неустановившиеся осесимметричные движения в приближении теории мелкой воды // ПММ.1996. Т.60. Вып. 3. С.520-522.

© Гильманов С.А., Гараев Р.Р., 2014 г.

УДК 532.529

## ПЛОСКО-ОДНОМЕРНЫЙ РАЗЛИВ С УЧЕТОМ ВПИТЫВАНИЯ В ГРУНТ

Гильманов С.А., Мансурова Р.А.

Башкирский государственный университет, г. Стерлитамак, Россия

Наличие в природе, быту и производстве различного рода разливов позволяет считать проблему разливов актуальной задачей с точки зрения гидродинамики и прикладной экологии. Для ряда разливов может быть использован подход, когда описание модели является квазиодномерным. Наиболее простую форму имеют плоско-одномерные потоки

Система уравнений описывающая плоско-одномерный разлив жидкости над горизонтальной поверхностью с учетом впитывания в грунт может быть записана как [1]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(hv) = -u, \quad \frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial x} = -g \frac{\partial h}{\partial x} - f(v) \quad (1)$$

Для мелких потоков, когда длина разлива намного больше высоты потока может быть использовано предположение о линейности функции сопротивления  $f(\square)$  относительно скорости течения и условие безинерционного движения:

$$f(v) = v / \tau, \quad dv / dt = 0 \quad (2)$$

Тогда система (1) может быть записана в виде одного уравнения:

$$\frac{\partial h}{\partial t} - g\tau \frac{\partial}{\partial x} \left( h \frac{\partial h}{\partial x} \right) = -u \quad (3)$$

вид решения (3) будем искать в виде

$$h(x, t) = \sum_{i=1}^n a_i(t) x^i. \quad (4)$$

Подстановка в (3) дает

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^n \frac{da_i(t)}{dt} x^i = g\tau \left( \sum_{i=0}^n i a_i(t) x^{i-1} \right)^2 + \\ g\tau \left( \sum_{i=1}^n a_i(t) x^i \right) \left( \sum_{i=2}^n (i^2 a_i(t) - i a_i(t)) x^{i-2} \right) - u \end{aligned} \quad (5)$$

Раскрывая скобки и приравнявая коэффициенты при одинаковых  $x$  слева и справа, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений. Максимальную степень  $n$ , которая может быть в разложении (4) найдем из следующего соображения. Первая производная имеет максимальную степень  $n-1$ , вторая –  $n-2$ . Максимальная степень квадрата полинома с максимальной степенью  $n-1$  не может превышать  $2(n-1)$ , максимальная степень полинома, образованного перемножением двух полиномов, у которых один имеет степень  $n$ , а второй  $n-2$ , будет равна  $n+(n-2)=2n-2=2(n-1)$  и эта степень не может превосходить  $n$ -ю степень. Тогда имеем  $2n-2=n$ ,  $n=2$ . С учетом этого (5) запишем в виде

$$\begin{aligned} \frac{da_0(t)}{dt} + \frac{da_1(t)}{dt} x + \frac{da_2(t)}{dt} x^2 = g\tau (a_1(t) + 2a_2(t)x)^2 + \\ g\tau (a_0(t) + a_1(t)x + a_2(t)x^2) (2a_2(t)) - u \end{aligned} \quad (6)$$

Раскрывая скобки и приравнявая коэффициенты при одинаковых  $x$  слева и справа, получим

$$\begin{cases} \frac{da_0(t)}{dt} = g\tau(a_1(t))^2 + 2a_0(t)a_2(t) - u \\ \frac{da_1(t)}{dt} = g\tau(4a_1(t)a_2(t)) \\ \frac{da_2(t)}{dt} = g\tau(6a_2(t)^2) \end{cases} \quad (7)$$

Полученная система уравнений имеет аналитическое решение

$$\begin{cases} a_0(t) = \frac{C_0 - \frac{1}{8} \cdot \frac{2g\tau C_1^2 + u}{g\tau C_2}}{\sqrt[3]{1 - 6g\tau C_2}} + \frac{1}{8} \cdot \frac{2g\tau C_1^2 + u(1 - 6g\tau C_2)^2}{g\tau C_2(1 - 6g\tau C_2)} \\ a_1(t) = \frac{C_1}{1 - 6g\tau C_2} \\ a_2(t) = \frac{C_2}{1 - 6g\tau C_2} \end{cases} \quad (8)$$

С учетом (8) решение (4) может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} h(x,t) = & \frac{C_0 - \frac{1}{8} \cdot \frac{2g\tau C_1^2 + u}{g\tau C_2}}{\sqrt[3]{1 - 6g\tau C_2}} + \frac{1}{8} \cdot \frac{2g\tau C_1^2 + u(1 - 6g\tau C_2)^2}{g\tau C_2(1 - 6g\tau C_2)} + \\ & \frac{C_1 x}{1 - 6g\tau C_2} + \frac{C_2 x^2}{1 - 6g\tau C_2} \end{aligned} \quad (9)$$

Так как физически верным является такое поведение потока, при котором его рпавая граница равна 0 при подвижной границе, а высота, например, в начале координат есть величина известная, то начальные и краевые условия могут быть представлены в виде

$$h(l(t)) = 0, h(0,t) = h_0(t) \quad (10)$$

При этом вид  $h_0(t)$  может быть получен, например, из решения задачи об истечении жидкости из резервуара через отверстие в дне. В самом простом случае эта зависимость может быть представлена как

$$h_0(t) = \left( \sqrt{h_0} - \sqrt{\frac{g}{2}} \frac{st}{S} \right)^2 = (a - bt)^2 \quad (11)$$

Тогда подстановка (10) в (9) дает

$$\begin{aligned} & \frac{C_0 - \frac{1}{8} \cdot \frac{2g\tau C_1^2 + u}{g\tau C_2}}{\sqrt[3]{1 - 6g\pi C_2}} + \frac{1}{8} \cdot \frac{2g\tau C_1^2 + u(1 - 6g\pi C_2)^2}{g\tau C_2(1 - 6g\pi C_2)} + \\ & \frac{C_1 l(t)}{1 - 6g\pi C_2} + \frac{C_2 l(t)^2}{1 - 6g\pi C_2} = 0 \quad (12) \\ & \frac{C_0 - \frac{1}{8} \cdot \frac{2g\tau C_1^2 + u}{g\tau C_2}}{\sqrt[3]{1 - 6g\pi C_2}} + \frac{1}{8} \cdot \frac{2C_1}{(1 - 6g\pi C_2)} + \frac{1}{8} \cdot \frac{u(1 - 6g\pi C_2)}{g\tau C_2} = (a - bt)^2 \end{aligned}$$

Так как условий два, а констант интегрирования три, обнулیم одну из постоянных. Это константа  $C_0$ . Так как иначе решение вырождается. Закон движения переднего фронта  $l(t)$  найдем при помощи уравнения баланса объема в интегральной форме

$$\frac{d}{dt} \int_0^{l(t)} h dx + ul(t) = \left( -g \tau h \frac{\partial h}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (13)$$

Использование (12) и (13) дает достаточно громоздкое аналитическое решение, которое будет обладать определенным физическим и практическим смыслом.

В работе рассмотрена задача о движении жидкости по горизонтальной поверхности с учетом впитывания в грунт и взаимодействия с грунтом в линейном приближении. Указан класс точных решений, приведен способ получения решения, представлен один из способов определения констант интегрирования, опирающийся на задание высоты потока в фиксированной точке, а также высоты на границе растекания. Указано одно из уравнений, позволяющих определить вид закона движения границы потока.

### Литература

1. Шагапов В.Ш., Гильманов С.А. Растекание жидкости по поверхности, сопровождаемое впитыванием в грунт // ПМТФ.2010. Т.51.№5. С.88-94.

© Гильманов С.А., Мансурова Р.А., 2014 г.

**АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ, ОБРАЗУЕМЫЕ ИЗ ТРЕХМЕРНЫХ  
ГРАФИТОВ**

Грешняков В.А., Беленков Е.А.

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

**Введение**

Углеродные фазы с алмазоподобными структурами являются объектами интенсивных экспериментальных [1-4] и теоретических [5-20] исследований вследствие возможности их использования в качестве антикоррозионных покрытий, конструкционных, абразивных материалов и материалов для электронных устройств. Механические и электронные свойства алмазоподобных фаз можно варьировать для различных практических приложений, изменяя степень деформации их структуры по сравнению со структурой кубического алмаза [21-25]. Сколько алмазоподобных фаз может существовать и какова их структура можно установить в результате теоретического анализа.

В предшествующих работах были предложены методики модельного получения углеродных фаз с ковалентным типом связей [21, 22], частным случаем которых является хорошо апробированная методика модельного получения алмазоподобных фаз из наноструктур-предшественников [23-25]. Задача описания кристаллических структур может быть сведена к математической задаче заполнения пространства сеткой связанных узлов с различной координацией. Для двумерных правильных сеток из 3-координированных узлов доказано, что может существовать только четыре таких сетки [26]. Число трехмерных правильных сеток из 4-координированных узлов, по-видимому, тоже должно быть конечным, однако строгое доказательство этого отсутствует. Предложенная схема получения алмазоподобных структур позволяет найти все возможные их разновидности. Несмотря на то, что общая схема получения алмазоподобных структур достаточно простая и корректная, однако основная сложность заключается в отсутствии строгой и однозначной методики перебора всех возможных способов упаковки и сшивки предшественников. Поэтому при первичном анализе была установлена возможность существования 21 алмазоподобной фазы [23]. В дальнейшем был найден и описан ряд новых фаз [24, 25]. Анализ, проведенный в ходе последних исследований, позволил обнаружить еще три новые алмазоподобные фазы, описанию структуры и свойств которых посвящена данная статья.

**Методика моделирования**

Углеродные алмазоподобные фазы относятся к структурной группе [3D<sub>c</sub>,4] классификационной схемы, описанной в работах [21, 22]. Получить



эти фазы можно в результате сшивки или совмещения различных углеродных наноструктур, состоящих из 3-координированных атомов, относящихся к структурным группам  $[0D_{c,3}]$  (фуллерены),  $[1D_{c,3}]$  (нанотрубки) и  $[2D_{c,3}]$  (графеновые слои), а также в процессе внутренней сшивки 3D графитов, образующих структурную группу  $[3D_{c,3}]$  (рис. 1).

При завершении операций сшивки или совмещения предшественников для получения структур алмазоподобных фаз необходимо выполнить геометрическую оптимизацию начальных конфигураций их атомных сеток. Для большинства алмазоподобных фаз существует несколько модельных способов получения их структуры из различных предшественников [24]. На рис. 2 и 3 приведены наглядные примеры двух путей формирования структуры алмазоподобной фазы LA10: в результате сшивки графеновых слоев  $L_{4-8}$  (рис. 2) или объемно-центрированного тетрагонального (ОЦТ) 3D графита (рис. 3) с их последующей оптимизацией. В качестве основного предшественника, используемого для индексного обозначения фазы, берется наиболее устойчивый предшественник [24] – поэтому фаза LA10 обозначается как фаза, получаемая из слоевого предшественника.

Структуры углеродных фаз были геометрически оптимизированы при использовании программного пакета Quantum ESPRESSO [27] в рамках теории функционала плотности (DFT) [28], используя приближение локальной плотности с функционалом обменно-корреляционной энергии в форме Педью-Зангера (LDA-PZ) [29]. Вычисления проводились только для электронов незаполненных электронных оболочек, влияние ионных остовов учитывалось по методу псевдопотенциала: был использован сохраняющий норму псевдопотенциал Труллера-Мартинса [30]. Для определения плотности электронных состояний каждой из фаз использовался следующий набор  $k$ -точек:  $16 \times 16 \times 16$ . Волновые функции раскладывались по усеченному базисному набору плоских волн. Для ограничения размерности набора базисных функций значение  $E_{\text{cutoff}}$  было принято равным 1.5 эВ.

Порошковые штрих-рентгенограммы углеродных фаз были рассчитаны согласно стандартной методике, описанной в работе [31].

### **Результаты расчетов**

Структуры трех новых алмазоподобных фаз (LA9, LA10 и CA12) были получены при использовании схемы модельного формирования алмазоподобных структур [21, 22, 32] и геометрической оптимизации методом LDA-DFT. Данные фазы получены в результате тщательного анализа возможных способов сшивки новой группы предшественников  $[3D_{c,3}]$  – трехмерных графитов, которые не были рассмотрены ранее [23, 24].

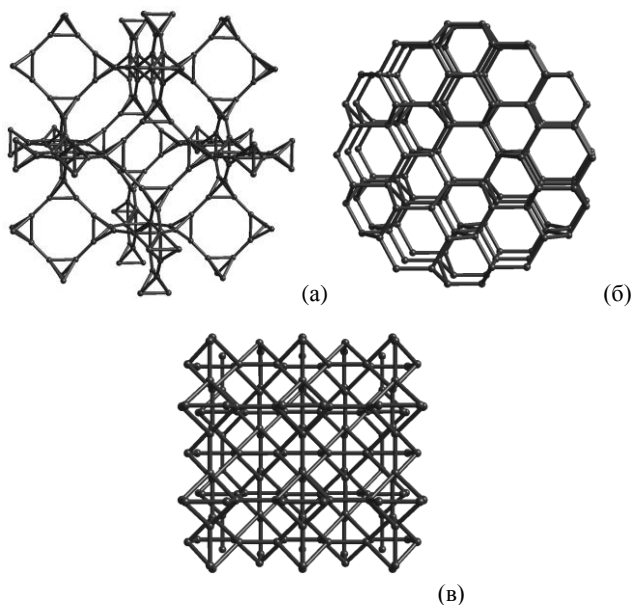


Рис. 1. Кристаллические структуры алмазоподобных фаз: (а) CA12; (б) LA9; (в) LA10

Кристаллическая решетка фазы CA12 (рис. 1а) была получена сшивкой кубического объемно-центрированного 3D графита (рис. 2а). Структура фазы CA12 состоит из сшитых между собой тетраэдрических кластеров, образующих кристаллическую объемно-центрированную решетку, подобную решетке фуллерана-А6 (углеродный содалит) [11, 23, 24]. Структура фазы LA9 (рис. 1б) получена в результате внутренней сшивки тригонального 3D графита (рис. 2б), сшивки графеновых слоев  $L_6$ , а также при сшивке или совмещении нанотрубок (2,1). Третья алмазоподобная фаза – LA10 (рис. 1в) – может быть получена в результате сшивки тетрагонального объемно-центрированного 3D графита (рис. 2в) или графеновых слоев  $L_{4,8}$ .

Пространственные группы, параметры элементарных ячеек и плотности новых алмазоподобных фаз приведены в таблице. Для сопоставления полученных результатов в таблице также представлены структурные параметры и свойства кубического алмаза (LA1). Плотности фаз LA9, LA10 и CA12 меньше плотности кубического алмаза на 6,2, 18 и 65 %, соответственно, причем фаза CA12 имеет самую низкую плотность по сравнению со всеми другими известными алмазоподобными фазами.

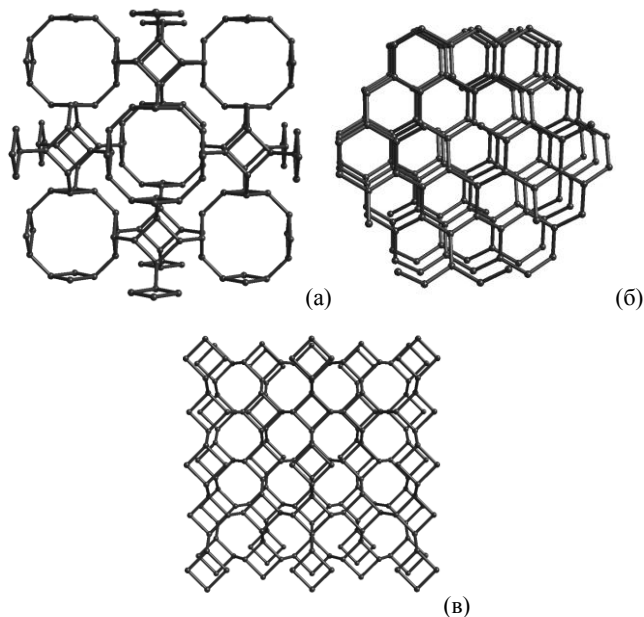


Рис. 2. Кристаллические структуры трехмерных графитов – предшественников алмазоподобных фаз CA12 (а), LA9 (б) и LA10 (в)

Для всех новых углеродных фаз рассчитаны энергии сублимации ( $E_{\text{sub}}$ ), значения которых принадлежат интервалу от 6.98 (CA12) до 8.07 эВ/атом (LA9) (таблица). Наиболее устойчивыми среди новых полиморфов алмаза являются фазы LA9 и LA10, поскольку  $E_{\text{sub}}$  этих фаз меньше  $E_{\text{sub}}$  LA1 на величину 0.61 эВ/атом.

Таблица. Структурные параметры и свойства кубического алмаза и алмазоподобных фаз

Фаза	Пространственная группа	a, Å	c, Å	Z, ат.	Кольцевой параметр	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$E_{\text{sub}}$ , эВ/атом	$\Delta$ , эВ
LA1 (алмаз)	Fd3m	3.554	3.554	8	6 <sup>6</sup>	3.556	8.68	5.7
CA12	Im3m	9.153	9.153	48	3 <sup>3</sup> 8 <sup>1</sup> 12 <sup>2</sup>	1.248	6.98	2.0
LA9	R3m	7.027	2.518	18	6 <sup>6</sup>	3.335	8.07	2.1
LA10	I4 <sub>1</sub> /amd	3.575	8.595	16	4 <sup>1</sup> 5 <sup>3</sup> 8 <sup>2</sup>	2.904	8.07	4.3

Расчеты плотностей электронных состояний показали, что новые алмазоподобные фазы CA12, LA9 и LA10 являются широкозонными полупроводниками с ширинами запрещенных зон от 2.0 до 4.3 эВ (таблица), что отличает их от кубического алмаза, имеющего ширину запрещенной зоны 5.7 эВ. Стоит отметить, что фаза полимеризованных тетраэдрических

кластеров  $C_4$  имеет минимальную ширину запрещенной зоны среди всех известных алмазоподобных фаз с эквивалентными позициями атомов.

Также были рассчитаны порошковые штрих-рентгенограммы новых полиморфов алмаза (рис. 3), которые могут быть использованы для их экспериментальной идентификации. Угловое положение двух наиболее интенсивных дифракционных максимумов LA9 является достаточно близким к положению 100%-максимумов гексагонального графита ( $2\theta_{002} = 26.38^\circ$  [33]) и кубического алмаза ( $2\theta_{111} = 43.91^\circ$  [34]), однако расположение остальных пиков LA9 не соответствует угловым позициям других пиков графита и алмаза. Положение на дифрактограмме преобладающего максимума LA10 очень близко к положению максимума 002 гексагонального графита. Рентгенограмма фазы CA12 среди новых фаз в большей степени отличается от рентгенограмм алмаза и графита, так как их максимальные пики смещены с область малых углов дифракции ( $2\theta < 20^\circ$ ).

### Заключение

В данной работе выполнен расчет структур и свойств трех новых алмазоподобных фаз CA12, LA9 и LA10, в которых все атомы находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. Фазы LA9 и LA10 могут быть модельно получены в результате сшивки графеновых слоев  $L_6$  и  $L_{4-8}$ , соответственно, с последующей геометрической оптимизации сшитых слоев. Фаза CA12 получается путем сшивки тетраэдрических кластеров  $C_4$ . Кроме того, фазы LA9, LA10 и CA12 можно модельно получить из нового класса структурных предшественников, относящихся к структурной группе [3D<sub>c</sub>,3] [21, 22]. Трехмерные графиты необходимо рассматривать в качестве новой, четвертой группы предшественников алмазоподобных фаз, так как некоторые из алмазоподобных фаз могут иметь в качестве предшественников только углеродные фазы из трехкоординированных атомов. Так, например, единственный предшественник фазы SA1 [35] (структура этой фазы аналогична C-CFS [36, 37]) – это спиральный трехмерный графит  $C_1(3_1)$  [38].

Расширенная методика получения кристаллических структур, состоящих из четырехкоординированных атомов, описанная в работах [23, 24, 32], является частью общей схемы получения кристаллических структур из атомов в различной координации [21, 22]. Эта методика может быть применена не только для предсказания новых углеродных алмазоподобных фаз, но и других неорганических соединений, имеющих подобные структуры из кремния [35-37, 39], карбида кремния [40, 41], карбида бора [42], нитрида бора [43, 44], сульфида цинка [45], цеолитов [46, 47] и т.д.

Расчеты электронных структур новых полиморфов алмаза методом LDA-PZ показали, что фазы CA12, LA9 и LA10, изученные в данной работе, представляют собой широкозонные полупроводники.

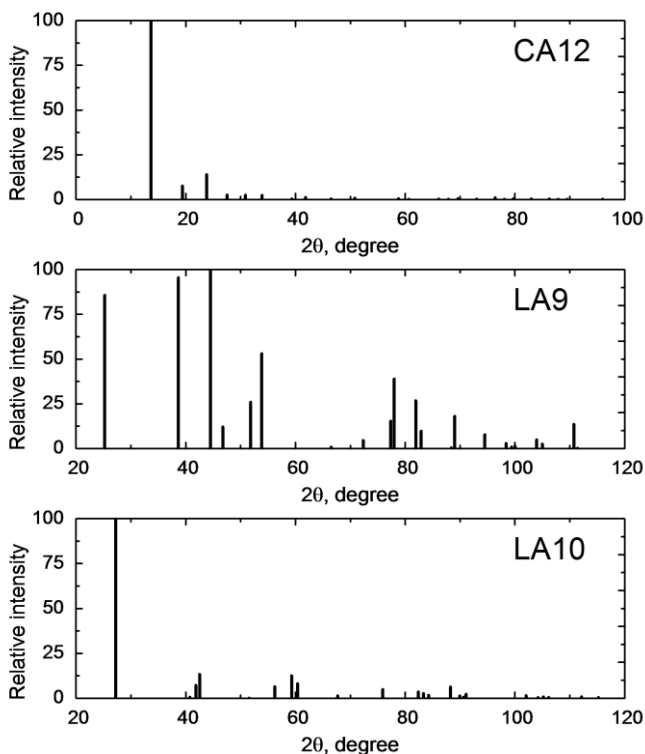


Рис. 3. Расчетные порошковые рентгенограммы углеродных алмазоподобных фаз CA12, LA9 и LA10 ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ )

Наиболее вероятный способ экспериментального получения алмазоподобной фазы LA9 – сильное статическое или ударное сжатие кристаллов графита. В структурах алмазоподобных фаз LA10 и CA12 отсутствуют звенья в форме гофрированных графеновых слоев  $L_6$ , что значительно затрудняет их синтез из графита, поэтому наиболее вероятный способ синтеза этих фаз заключается в осаждении углерода из плазмы на подложку с определенной морфологией в инертной атмосфере или вакууме. Имеется еще один возможный путь синтеза LA10 – полимеризация графеноподобных слоев  $L_{4-8}$  [48, 49] при высоком давлении, однако такие слои пока еще не были синтезированы. Основным гипотетическим путем экспериментального получения CA12 может быть полимеризация тетраэдрических кластеров  $C_4$ , которые являются структурными элементами синтезированных молекул тетра-tert-бутилтетраэдрана [50]. Из фаз LA9, LA10 и CA12 наиболее вероятен синтез LA9 и LA10, так как эти фазы имеют наибольшие значения энергии сублимации.

В результате анализа расчетных порошковых рентгенограмм новых алмазоподобных фаз было установлено, что угловые положения наиболее интенсивных дифракционных максимумов фаз LA9 и LA10 достаточно близки к положениям основных дифракционных линий на рентгенограммах кубического алмаза и гексагонального графита. Поэтому эти фазы можно будет идентифицировать по вторичным дифракционным максимумам невысокой интенсивности. Идентификация фазы CA12 не должна вызывать затруднений, поскольку на ее дифрактограмме три линии с наибольшей интенсивностью не перекрываются с дифракционными линиями алмаза и графита.

### Литература

13. Z. Wang, Y. Zhao, K. Tait, X. Liao, D. Schiferl, C. Zha, R.T. Downs, J. Qian, Y. Zhu, T. Shen. A quenchable superhard carbon phase synthesized by cold compression of carbon nanotubes // PNAS. 2004. V. 101. P. 13699-13702.

14. Yu Lin, Li Zhang, Ho-K. Mao, P. Chow, Y. Xiao, M. Baldini, J. Shu, W.L. Mao. Amorphous diamond: a high-pressure superhard carbon allotrope // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 175504.

15. W.L. Mao, Ho-K. Mao, P.J. Eng, T.P. Trainor, M. Newville, C.-C. Kao, D.L. Heinz, J. Shu, Y. Meng, R.J. Hemley. Bonding changes in compressed superhard graphite // Science. 2003. V. 302. P. 425-427.

16. Y. Wang, J.E. Panzik, B. Kiefer, K.K.M. Lee. Crystal structure of graphite under room-temperature compression and decompression // Scientific Reports. 2012. V. 2. P. 520.

17. H.-Y. Zhao, J. Wang, Q.-M. Ma, Y. Liu. From Kelvin problem to Kelvin carbons // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 164703.

18. S. Botti, M. Amsler, J.A. Flores-Livas, P. Ceria, S. Goedecker, M.A.L. Marques. Carbon structures and defect planes in diamond at high pressure // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 014102.

19. M. Zhang, H. Liu, Y. Du, X. Zhang, Y. Wang, Q. Li, Orthorhombic C<sub>32</sub>: a novel superhard sp<sup>3</sup> carbon allotrope // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. P. 14120.

20. M. de Corato, D.M. Proserpio, M. Bernasconi, G. Benedek. Two C<sub>28</sub> clathrates, in Diamond and Related Nanostructures, Carbon Materials: Chemistry and Physics, eds. by M.V. Diudea and C.L. Nagy, Springer, Dordrecht, 2013 Vol. 6, p. 75.

21. L. Yang, H.Y. He, B.C. Pan. Theoretical prediction of new carbon allotropes // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. P. 024502.

22. A. Pokropivny, S. Volz. "C<sub>8</sub> phase": supercubane, tetrahedral, BC-8 or carbon sodalite? // Phys. Status Solidi B. 2012. V. 249. P. 1704-1708.

23. J. Qin, Z. Hou, X. Zhang. Strength and bonding nature of superhard Z-carbon from first-principle study // AIP Advances. 2012. V. 2. P. 022160.

24. F. Tian, X. Dong, Z. Zhao, J. He, H.-T. Wang. Superhard F-carbon predicted by ab initio particle-swarm optimization methodology // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2012. V. 24. P. 165504.
25. H. Niu, X.-Q. Chen, S. Wang et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2012. 108, 135501.
26. C. He, L.Z. Sun, C.X. Zhang et al. E-print archives, cond-mat/1203.5879v.
27. Da Li, K. Bao, F. Tian et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. 14, 4347.
28. J.-T. Wang, C. Chen, Y. Kawazoe // *Phys. Rev. B*. 2012. 85, 033410.
29. Z. Zhao, F. Tian, X. Dong et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. 134, 12362.
30. C. He, L. Sun, C. Zhang et al. // *Solid State Commun.* 2012. 152, 1560.
31. M. Hu, Z. Zhao, F. Tian, A.R. Oganov, Q. Wang, M. Xiong, C. Fan, B. Wen, J. He, D. Yu, H.-T. Wang, Bo Xu, Y. Tian, Compressed carbon nanotubes: a family of new multifunctional carbon allotropes // *Scientific Reports*. 2013. V. 3. P. 1331.
32. Q. Zhu, A.R. Oganov, M.A. Salvado et al. // *Phys. Rev. B*. 2011. 83, 193410.
33. Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. Классификация структурных разновидностей углерода // *ФТТ*. 2013. Т. 55, № 8. С. 1640-1650.
34. E.A. Belenkov, V.A. Greshnyakov. Classification schemes of carbon phases and nanostructures // *New Carbon Materials*. 2013. V. 28, № 4. PP. 273-283.
35. В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. Структура алмазоподобных фаз // *ЖЭТФ*. 2011. Т. 140, № 1. С. 99-111.
36. В.А. Грешняков, Е.А. Беленков, В.М. Березин, Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз, ЮУрГУ, Челябинск. 2012.
37. Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. Новые полиморфные разновидности алмаза // *Журнал структурной химии*. 2014. Т. 55, № 3. С. 427-435.
38. А.В. Шубников // *Известия Императорской АН. Серия 6*. 1916. 10, 755.
39. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. V. 21, № 39. P. 395502.
40. P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* 1964. V. 136, № 3B. P. 864-871.
41. J.P. Perdew, A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 23, № 10. P. 5048-5079.
42. N. Troullier, J.L. Martinsю Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 43, № 3. P. 1993-2006.

43. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва. 1982.
44. Е.А. Беленков, В.А. Грешняков. Новые структурные модификации алмаза: LA9, LA10, CA12 // ЖЭТФ. 2014. Т. 145, № 1. С. 116-122.
45. I. Sanc. Pattern: 00-041-1478. Graphite-2H, polytechna. ICDD Grant-in-Aid. Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia (1990).
46. H.E. Swanson, R.K. Fuyat. Standard X-ray diffraction powder patterns. Ser. National Bureau of Standards Circular 539. Wiley, NY (1955). V. II. P. 5.
47. В.А. Грешняков, Е.А. Беленков. Алмазоподобные структуры кремниевых фаз // Вестник ЧелГУ. Физика. 2012. Выпуск 14. № 30 (284). С. 5-18.
48. C.J. Pickard, R.J. Needs // Phys. Rev. B. 2010. 81, 014106.
49. D. Connetable // Phys. Rev. B. 2011. 83. 035206.
50. И.В. Станкевич, М.В. Никеров, Д.А. Бочвар // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1101-1124.
51. J. Zhai, D. Yu, K. Luo et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. 24, 405803.
52. M.B. Watkins, S.A. Shevlin, A.A. Sokol et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 3186-3200.
53. Е.А. Беленков, Э.Н. Агалямова, В.А. Грешняков. Классификация и структура фаз карбида кремния // ФТТ. 2012. Т. 54, № 2. С. 404-410.
54. Q. Li, H. Wang, Y. Tian et al. // J. Appl. Phys. 2010. 108, 023507.
55. A.V. Pokropivny, S. Volz. Hybrid porous nanotube crystal networks for nanostructured device applications // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P.2953-2960.
56. X. Jiang, J. Zhao, R. Ahuja // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. 25, 122204.
57. C.-Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen et al. // Phys. Rev. B. 1992. 46, 10086-10097.
58. S. Han, J.V. Smith // Acta Cryst. 1999. A55, 332-341.
59. K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote et al. // PNAS. 2006. 103, 10186-10191.
60. A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii. Graphene allotropes // Phys. Status Solidi B. 2011. V. 248, № 8. P. 1879-1883.
61. J. Nisar, X. Jiang, B. Pathak, J. Zhao, T.W. Kang, R. Ahuja. Semiconducting allotrope of graphene // Nanotechnology. 2012. V. 23, № 38. P. 385704.
62. G. Maier, S. Pfriem, U. Schafer, R. Matusch. Tetra-tert-butyltetrahedrane // Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1978. V. 17. P. 520-521.



**СКОРОСТНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ  
НАНОСТРУКТУРНЫХ СПЛАВОВ TiNi**

Гундеров Д.В.<sup>1,2</sup>, Чуракова А.А.<sup>1,2</sup>, Заманова Г.И.<sup>3</sup>, Фазлыева З.Ч.<sup>2</sup>,  
Шайхутдинова Л.Н.<sup>2</sup>, Лукьянов А.В.<sup>2</sup>, Ганиев М.М.<sup>4</sup>, Рааб Г.И.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный  
технический университет»,

<sup>3</sup>ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,

<sup>4</sup>Набережночелнинский институт (филиал) ФГАОУ ВПО «Казанский  
(Приволжский) федеральный университет»

Сплавы никелида титана (TiNi) относятся к классу функциональных материалов с эффектами памяти формы (ЭПФ) и сплавы широко используются в качестве конструкционных и функциональных материалов в технике и медицине [1, 2]. Перспективным направлением повышения служебных свойств металлических материалов, включая сплавы TiNi, является создание в них ультрамелкозернистого (УМЗ) и нанокристаллического (НК) состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД) [3,4,5-10]. В результате равноканального углового прессования (РКУП) в сплавах TiNi формируется УМЗ структура с размером около 300 нм, что приводит к значительному повышению механических свойств и функциональных характеристик эффектов памяти формы [9, 10]. Но, в целом, механическое поведение и механизмы деформации УМЗ TiNi изучены слабо.

Получить новые данные о механизмах, ответственных за пластическое течение материала при различных температурах, возможно на основе данных о скоростной чувствительности деформации  $m$  и рассчитанным по ним значениям эффективной энергии активации  $U_{эф}$  и эффективного активационного объема  $\Delta V$  деформации [11]. Анализ активационного объема позволяет оценить вклады различных механизмов деформации в том или ином структурном состоянии. Известно, что в материалах с ОЦК и ГПУ решетками активационный объем не меняется с уменьшением размера зёрен, а в ГЦК материалах  $V_{эф}$  уменьшается с уменьшением размера зёрен [11].

Материалом настоящего исследования являются двухкомпонентные сплавы системы TiNi. В качестве объектов исследований были выбраны сплавы Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> стехиометрического состава с температурами мартенситных превращений  $M_n = 73^\circ\text{C}$ ,  $A_k = 100^\circ\text{C}$  и при комнатной температуре имеющий структуру B19' мартенсита. Предварительно сплав Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> подвергался закалке от 800°C в воду. Для получения УМЗ сплав Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> был подвергнут

РКУП при температуре 400°C. Угол пересечения каналов оснастки составил 110°, число циклов РКУП  $n=8$  [9, 10].

Для определения скоростной чувствительности  $m$  была использована методика испытаний с изменением скоростей в процессе растяжения. В основе метода определения  $m$  лежит сравнение напряжений течения  $\sigma$  при двух скоростях деформации  $\dot{\epsilon}$  [12]:

$$m = \lg(\sigma_2/\sigma_1) / \lg(\dot{\epsilon}_2/\dot{\epsilon}_1)$$

Активационный объем рассчитывался по формуле [11]:

$$\Delta V = \sqrt{3}kT/m\sigma,$$

где  $\dot{\epsilon}_2, \dot{\epsilon}_1$  – скорости растяжения,  $\text{с}^{-1}$ ,  $\sigma_2, \sigma_1$  – напряжения течения, МПа,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура испытаний, К.

Для упрощения, в данных исследованиях для расчетов  $\Delta V/b^3$  для всех состояний использовался вектор Бюргерса В2 фазы – 2,61 Å.

Согласно данным оптической металлографии (ОМ), сплав при комнатной температуре имеет мартенситную структуру с пакетами двойников ( $M_n=78^\circ\text{C}$ ), а размер зерна исходной аустенитной фазы по оценкам составляет около 200 мкм. После РКУП сплав  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  так же находится в мартенситном состоянии. Наличие границ мартенситного происхождения затрудняет оценку размера аустенитного зерна после РКУП, но оценочно размер зерна аустенита составляет около 0,7 мкм.

На рисунке 1 представлены кривые «напряжение – время растяжения» сплава  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  в КЗ и УМЗ состояниях при температурах 25°, 150°, 250° и 400°C на которых в процессе растяжения образцов скорость деформации несколько раз изменялась с  $10^{-3}$  до  $10^{-4}$   $\text{с}^{-1}$ . В таблице 1 представлены усредненные данные механических испытаний: предел прочности  $\sigma_b$ , предел дислокационной текучести  $\sigma_T$ , параметр скоростной чувствительности  $m$ , отношение активационного объема к кубу вектора Бюргерса -  $\Delta V/b^3$  ( $b$  - вектор, Å) для сплавов  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$  и  $\text{Ti}_{49,4}\text{Ni}_{50,6}$ .

Анализ кривых растяжения и данных таблицы 1 показывает следующее. При испытаниях при комнатной температуре на кривых растяжения образцов при напряжениях  $\sigma_m$  около 200 МПа, наблюдается площадка, обусловленная переориентацией мартенсита В19' под напряжением. При повышении температуры испытаний до 150°C и выше на кривых растяжения данная площадка отсутствует, что свидетельствует о блокировке превращения В2 - В19', либо протекании превращения В2 - В19' одновременно с пластической деформацией. РКУП приводит к заметному повышению предела прочности и, особенно, предела текучести ( $\sigma_T$ ) по сравнению с исходным закаленным состоянием.

При комнатной температуре растяжение сплавов и в КЗ, и в УМЗ состояниях идет с длительной стадией равномерной деформации, что связано с возможностью длительного упрочнения мартенситной фазы [10].

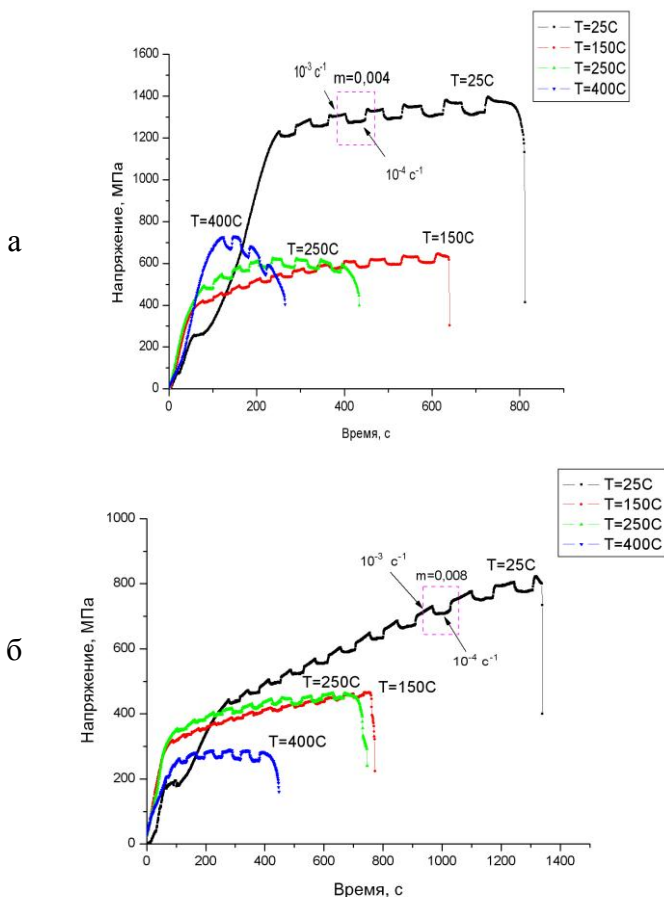


Рис. 1. Зависимости для сплава Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> «напряжение – время растяжения» с изменением скоростей деформации 10<sup>-3</sup> c<sup>-1</sup>, 10<sup>-4</sup> c<sup>-1</sup> для КЗ (а) и УМЗ (б) сплава

Растяжение при комнатной температуре завершается разрушением образцов без формирования шейки и локализации деформации. При повышении температуры испытаний прочность и относительное удлинение до разрушения снижаются. Понижение пластичности сплавов при повышении температуры испытаний связано с блокировкой мартенситного превращения, уменьшением стадии равномерной деформации и более быстрой ее локализацией.

Параметр скоростной чувствительности  $m$  в УМЗ состоянии в 1,5 – 2 раза выше, чем в КЗ, и с увеличением температуры испытаний  $m$  увеличивается и для КЗ, и для УМЗ сплава (рис. 2).

Зависимость параметра  $\Delta V/b^3$  от температуры испытаний и КЗ, и УМЗ сплавов имеет немонотонный характер: с ростом  $T$  от комнатной  $\Delta V/b^3$  сначала увеличивается до максимума при  $T = 150^\circ - 250^\circ\text{C}$ , и снижается с повышением температуры испытаний до  $400^\circ\text{C}$ . Рост активационного объема с увеличением температуры испытаний является не обычным явлением. Вероятно, это связано с тем, что при комнатной температуре растяжение сплава идет в мартенситном состоянии, а при повышении  $T$  мартенситное превращение блокируется, и растяжение идет в аустенитном состоянии. Однако данный результат нуждается в дополнительных исследованиях. Уменьшение активационного объема с ростом  $T$  деформации до  $400^\circ\text{C}$  может быть связано с увеличением вклада межзеренного проскальзывания.

Активационный объем деформации в УМЗ состоянии в 2– 4 раза выше, чем КЗ сплава при аналогичных температурах растяжения. Известно, что если значение  $\Delta V$  лежит в диапазоне 1-10  $b^3$ , то контролирующим механизмом деформации является диффузия и зернограничное проскальзывание [11]. Если значение  $\Delta V$  лежит в диапазоне 10-100  $b^3$ , то процессом, контролирующим деформацию, является аннигиляция дислокаций по границам зерен. В случае если значение  $\Delta V$  лежит в диапазоне 100-1000  $b^3$ , то процессом, контролирующим деформацию, является скольжение дислокаций и формирование дислокации леса [11].

Отсюда, по величине  $\Delta V$  можно предположить, что в исследованном диапазоне температур в КЗ TiNi ( $\Delta V \sim 100 - 400 b^3$ ) процессом, контролирующим деформацию, является скольжение дислокаций и формирование дислокаций леса, а для УМЗ TiNi ( $\Delta V \sim 20 - 120 b^3$ ) процессом, контролирующим деформацию, является аннигиляция дислокаций по границам зерен.

Таблица 1. Результаты механических испытаний  $Ti_{50}Ni_{50}$  в КЗ и УМЗ состояниях ( $m$  – параметр скоростной чувствительности,  $\Delta V/b^3$  – отношение активационного объема к  $b^3$ ).

Состояние	Температура, °С	$\sigma_T$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$m$	$\Delta V/b^3$
КЗ	25	430	820	60	0.004	169
	150	377	494	36	0.004	419
	250	365	470	35	0.01	461
	400	290	318	17	0.03	119
РКУП	25	870	1010	40	0.007	52

	150	585	830	30	0.01	154
	250	600	720	20	0.02	77
	400	700	735	4	0.05	30

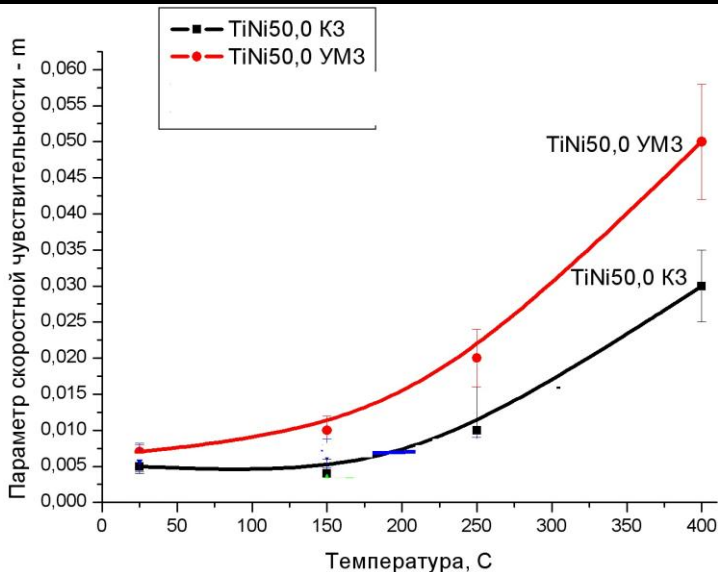


Рис. 2. Зависимость «скоростная чувствительность  $m$  – температура растяжения» КЗ и УМЗ сплава  $Ti_{50}Ni_{50}$

Таким образом, проведенные исследования показали, что РКУП и формирование УМЗ состояния с размером зерна около 700 нм (аустенитной фазы) приводит к повышению предела прочности и предела дислокационной текучести сплава по сравнению с КЗ состоянием при испытаниях при температуре 20- 400<sup>0</sup>С. Параметр скоростной чувствительности  $m$  в УМЗ состоянии в 1.5 – 2 раза выше, чем КЗ, и с увеличением  $T$  испытаний  $m$  увеличивается. Параметр  $\Delta V$  с ростом  $T$  от комнатной сначала увеличивается до максимума при  $T = 150^{\circ} - 250^{\circ}C$ , а с повышением температуры испытаний до 400<sup>0</sup> С  $\Delta V$  снижается. Активационный объем деформации УМЗ состояния в 2– 4 раза выше, чем КЗ сплава при аналогичных температурах растяжения.

*Благодарности: авторы Г.И. Рааб, Д.В. Гундеров благодарят за финансирование работ за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.*

## Литература

1. Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. Никелид титана, структура и свойства. М.: Наука, 1992. - 161 с.

2. Shape Memory Alloys: Fundamentals, Modeling and Applications. / Ed. by: V. Brailovski, S. Prokoshkin, P. Terriault and F. Trochu. Montreal: Ecole de technologie superieure (ETS), Universite du Quebec, CANADA, 2003. -851 p.

3. Valiev, R.Z. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // Nature Materials. - 2004. - V.3. - PP. 511-516. – ISSN: 1476 – 1122.

4. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства, М.: Академкнига, 2007, 398 с.

5. Pushin V.G., Valiev R.Z., Zhu Y.T., Gunderov D.V., Kuntsevich T.E., Kourov N.I., Uksusnicov A.N., Yurchenko L.I. Effect of severe plastic deformation on behavior of TiNi-shape memory alloys // Materials Trans. 2006. V. 47. P. 694 – 697

6. Sergueeva A.V., Song C., Valiev R.Z., Mukherjee A.K. Structure and properties of amorphous and nanocrystalline TiNi prepared by severe plastic deformation and annealing // Mater. Sci. Eng. A 2003. V. 339. P. 159-165.

7. V.G. Pushin, V.V. Stolyarov, D.V. Gunderov, R.Z. Valiev, T.C. Lowe, Y.T. Zhu Nanostructured TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation // Mater. Sci and Eng. A, 2005.

8. D. Gunderov, A. Lukyanov, E. Prokofiev and V. Pushin Mechanical properties of the nanocrystalline Ti49.4Ni50.6 alloy, produced by High Pressure Torsion Eur. Phys. J., 158, 53-58 (2008).

9. R. Z. Valiev, D. V. Gunderov, A.V. Lukyanov V. G. Pushin. Mechanical behavior of nanocrystalline TiNi alloy produced by SPD. Journal of Materials Science: Volume 47, Issue 22 (2012), pp. 7848-7853

10. Dudarev, EF; Valiev, RZ; Kolobov, YR; Lotkov, AI; Pushin, VG; Bakach, GP; Gunderov, DV; Dyupin, AP; Kuranova, NN On the Nature of Anomalously High Plasticity of High-Strength Titanium Nickelide Alloys with Shape-Memory Effects: II. Mechanisms of Plastic Deformation upon Isothermal Loading, PHYSICS OF METALS AND METALLOGRAPHY 2009 V. 107 Issue: 3 P 298-311

11. PLACID RODRIGUEZ Grain Size Dependence of the Activation Parameters for Plastic Deformation: Influence of Crystal Structure, Slip System, and Rate-Controlling Dislocation Mechanism METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A VOLUME 35A, SEPTEMBER 2004—2697

12. Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном. М.: Металлургия. 1981 – 168 с.

## **ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ В СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА Ni-Mn-In В РАМКАХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОГО ПОДХОДА**

Гущарина Н.В., Соколовский В.В., Загребин М.А., Бучельников В.Д.  
Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

### **Аннотация**

В данной статье теоретически исследованы магнитные и структурные фазовые переходы в сплаве Гейслера Ni-Mn-In с помощью феноменологической теории фазовых переходов Ландау. В работе рассмотрено ферромагнитное упорядочение, когда намагниченности подрешеток антиферромагнетика не равны. В результате численной минимизации построены зависимости намагниченности, деформации, энергии от параметров свободной энергии для различных значений внешнего магнитного поля и фазовые диаграммы сплава, в которых наблюдается инверсия обменного взаимодействия, в параметрах сформулированного термодинамического потенциала.

### **Введение**

В последнее время магнитоупорядоченные сплавы Гейслера Ni-Mn-X (X=In, Sn, Sb) интересны науке тем, что они обладают мартенситными превращениями. Эти сплавы, от хорошо изученной системы Ni-Mn-Ga, отличаются особенностью, при которой в некоторых составах мартенситное превращение, по-видимому, приводит к инверсии знака обменного взаимодействия, то есть к переходу из ферромагнитного (ФМ) в антиферромагнитное (АФМ) состояние [1].

Интенсивно развивающиеся экспериментальные и теоретические исследования фазовых превращений этих сплавов связаны с их уникальными свойствами, такими как: эффект памяти формы, магнитокалорический эффект, обратимые магнитодеформации и др. В данной работе представлены теоретические исследования структурных и магнитных фазовых превращений в сплаве Ni-Mn-In в рамках феноменологического подхода.

### **Теоретическая модель**

Опираясь на экспериментальные данные о существовании в сплаве Ni<sub>50</sub>Mn<sub>35</sub>In<sub>15</sub> магнитного фазового перехода в мартенситной фазе из ферромагнитного (ФМ) в ферромагнитное состояние [2], в работе предложен термодинамический потенциал двухподрешеточного ФМ кубической симметрии с учетом инверсии обменного взаимодействия [1].

$$\begin{aligned}
F &= F_0 + \frac{1}{2} \tilde{A}' L^2 + \frac{1}{4} \tilde{B}' L^4 + \frac{1}{2} \tilde{A}'_1 M^2 + \frac{1}{4} \tilde{B}'_1 M^4 \\
&+ \frac{1}{2} \tilde{D} M^2 L^2 + \frac{1}{2} \tilde{D}'_1 M^2 L^2 + d e_3^2 L^2 + d_1 e_3^2 M^2 + (1) \\
&+ \frac{1}{2} a e_3^2 + \frac{1}{3} b_1 e_3^3 + \frac{1}{4} c e_3^4,
\end{aligned}$$

где перенормированные переменные:

$$\begin{aligned}
F_0 &= -\frac{E^2}{2E_0}, \quad \tilde{A}' = \tilde{A} + 2\frac{\tilde{B}_0 E}{E_0}, \quad \tilde{A}'_1 = \tilde{A}_1 + 2\frac{G_0 E}{E_0}, \quad \tilde{B}' = \tilde{B} - 2\frac{\tilde{B}_0^2}{E_0}, \quad \tilde{B}'_1 = -2\frac{G_0^2}{E_0}, \\
D'_1 &= D_1 - 2\frac{\tilde{B}_0 G_0}{E_0}, \quad a = a_1 + 2\frac{E_1 E}{E_0}, \quad c = c_1 - 2\frac{E_1^2}{E_0}, \quad d = -\frac{E_1 \tilde{B}_0}{E_0}, \quad d_1 = -\frac{E_1 G_0}{E_0}.
\end{aligned}$$

Магнитная подсистема, при условии, что намагниченности подрешеток АФММ<sub>1</sub> и М<sub>2</sub>–не равны нулю, описана с помощью двух переменных φ– угла между намагниченностями подрешеток антиферромагнетика и  $m = M/M_0$ – модуля безразмерного вектора намагниченности, где М<sub>0</sub> – намагниченность насыщения. Далее, для простоты записи  $e_3$  обозначено как  $e$ .

$$\begin{aligned}
m_M^2 &= m_1^2 + 2m_1 m_2 \cos \varphi + m_2^2, \\
m_L^2 &= m_1^2 - 2m_1 m_2 \cos \varphi + m_2^2, \\
m_M^4 &= m_1^4 + 2m_1^2 m_2^2 + 4m_1^3 m_2 \cos \varphi + m_2^4 + 4m_2^3 m_1 \cos \varphi + 4m_1^2 m_2^2 \cos^2 \varphi, \\
m_L^4 &= m_1^4 + 2m_1^2 m_2^2 - 4m_1^3 m_2 \cos \varphi + m_2^4 - 4m_2^3 m_1 \cos \varphi + 4m_1^2 m_2^2 \cos^2 \varphi.
\end{aligned} \tag{2}$$

Окончательное выражение для плотности свободной энергии примет вид:

$$\begin{aligned}
F &= F_0 + \frac{1}{4} \gamma (m_1^4 + m_2^4) + \delta_1 m_1^2 m_2^2 + \lambda e^2 (m_1^2 + m_2^2) + \alpha_1 m_1 m_2 \cos \varphi \\
&+ 2\lambda_1 e^2 m_1 m_2 \cos \varphi + 2\delta_2 m_1^2 m_2^2 \cos^2 \varphi + \beta m_1 m_2^3 \cos \varphi + \beta m_1^3 m_2 \cos \varphi + (3) \\
&+ \frac{1}{2} \alpha (m_1^2 + m_2^2) + \frac{a e^2}{2} + \frac{\text{sign} b e^3}{3} + \frac{e^4}{4},
\end{aligned}$$

где перенормированные переменные:



$$\alpha = \tilde{A}' + \tilde{A}'_1, \quad \alpha_1 = \tilde{A}' - \tilde{A}'_1, \quad \beta = \tilde{B}' - \tilde{B}'_1, \quad \lambda = d + d_1, \quad \lambda_1 = d_1 - d,$$

$$\gamma = 2\tilde{D} + 2\tilde{D}_1 + \tilde{B}' + \tilde{B}'_1, \quad \delta_1 = \tilde{D}'_1 + \tilde{D} + \frac{\tilde{B}'}{2} + \frac{\tilde{B}'_1}{2}, \quad \delta_2 = \frac{\tilde{B}'}{2} + \frac{\tilde{B}'_1}{2} - D - D_1.$$

В дальнейшем принято, что модуль упругости четвертого порядка  $c > 0$ . В выражении (3)  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta_{1,2}$  – перенормированные обменные постоянные;  $\lambda$ ,  $\lambda_1$  – перенормированные магнитоупругие постоянные;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – перенормированные модули упругости второго, третьего и четвертого порядка соответственно. Параметр  $a$  и  $a_1$  приняты в непосредственной близости от критической температуры, и они линейно зависят от температуры. Параметр  $\alpha_1$  отвечает за инверсию обменного взаимодействия, и также зависит от температуры.

После численной минимизации выражения (3), по параметрам порядка возможно получить 12 равновесных состояний, в которых может находиться рассматриваемая система:

Парамагнитная кубическая фаза (PC)

$$m = 0, \quad \varphi = 0, \quad e = 0 \quad (4)$$

ПМ тетрагональная фаза (PT)

$$m = 0, \quad \varphi = 0, \quad e \neq 0 \quad (5)$$

ФМ кубическая фаза (FC)

$$m \neq 0, \quad \varphi = 0, \quad e = 0 \quad (6)$$

ФМ тетрагональная фаза (FT)

$$m \neq 0, \quad \varphi = 0, \quad e \neq 0 \quad (7)$$

АФМ кубическая фаза (AFC)

$$m_1 = m_2 \neq 0, \quad \varphi = \pi, \quad e = 0 \quad (8)$$

АФМ тетрагональная фаза (AFT)

$$m_1 = m_2 \neq 0, \quad \varphi = \pi, \quad e \neq 0 \quad (9)$$

ФРМ кубическая фаза (FRMC)

$$m_1 \neq m_2, \quad \varphi = \pi, \quad e = 0 \quad (10)$$

ФРМ тетрагональная фаза (FRMT)

$$m_1 \neq m_2, \quad \varphi = \pi, \quad e \neq 0 \quad (11)$$

Угловая АФМ кубическая фаза (CAFC)

$$m_1 = m_2 \neq 0, \quad 0 < \cos \varphi < \pi, \quad e = 0 \quad (12)$$

Угловая АФМ тетрагональная фаза (CAFT)

$$m_1 = m_2 \neq 0, \quad 0 < \cos \varphi < \pi, \quad e \neq 0 \quad (13)$$

Угловая ФРМ кубическая фаза (CFRMC)

$$m_1 \neq m_2, \quad 0 < \cos \varphi < \pi, \quad e = 0 \quad (14)$$

Угловая ФРМ тетрагональная фаза (CFRMT)

$$m_1 \neq m_2, \quad 0 < \cos \varphi < \pi, \quad e \neq 0 \quad (15)$$

## Результаты

Полученные выражения (4) – (15) для параметров порядка в равновесных состояниях далее использовались для численного построения фазовой диаграммы в координатах модуль упругости 2-го порядка  $a$  – инверсия обменного взаимодействия  $\alpha_1$ , а так же для построения зависимостей модуля вектора ферромагнетизма (намагниченности  $m$ ), тетрагональных деформаций и свободной энергии от параметров.

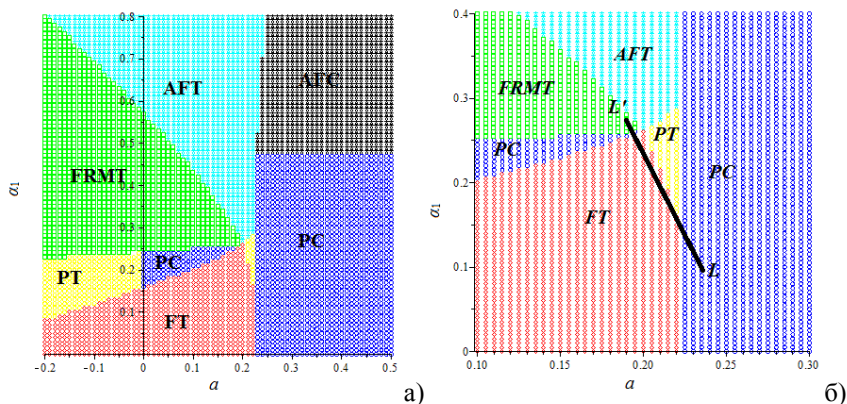


Рис. 1. а) Фазовая диаграмма сплавов Гейслера Ni-Mn-In  $\alpha_1 - a$ .

б) Фазовая диаграмма сплавов Гейслера Ni-Mn-In  $\alpha_1 - a$ , построенная в области высокого разрешения

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма сплавов Гейслера Ni-Mn-In, построенная в координатах  $\alpha_1 - a$ . При расчете фазовой диаграммы были взяты следующие параметры функционала (3):  $\alpha = 0.47$ ,  $\zeta = 16,76$ ,  $\delta_1 = 9$ ,  $\delta_2 = 5$ ,  $\beta = 10$ ,

$\lambda = -0,45$   $\lambda_1 = -0,25$ ; параметры  $\alpha_1$  и  $a$  изменялись в пределах  $0 \leq \alpha_1 \leq 0,8$  и  $-0,2 \leq a \leq 0,5$ . При данных параметрах на фазовой диаграмме присутствует 6 равновесных состояний: PC, PT, FT, AFC, AFT, FT, FRMT фазы.

Вдоль термодинамического пути  $LL'$  наблюдается следующая последовательность фаз при охлаждении: PC  $\rightarrow$  FT  $\rightarrow$  FRMT. Зависимости параметров порядка  $m$ ,  $F, e_3$  от величины параметра  $a$  на данном пути представлены на рис. 2. На рис. 2а представлена зависимость намагниченности  $m$  от параметра  $a$ . Видно, что переход из FT в FRMT сопровождается увеличением намагниченности. Переход из PC в FT сопровождается скачкообразным изменением деформации  $e_3$  и уменьшением намагниченности рис. 2а,в. Поведение намагниченности аналогично наблюдаемому экспериментально (Рис. 2б) [2]. Скачкообразное изменение деформаций говорит о том, что из фазы FC в фазу FT

происходит фазовый переход 1 рода. На рисунке 2г представлена зависимость свободной энергии  $F$  от обменной постоянной  $a$ . При значении параметра  $a = 0,22$  происходит фазовый переход 1 рода из PC в FT фазу, а при значении параметра  $a = 0,19$  происходит фазовый переход 2 рода из FT в FRMT фазу.

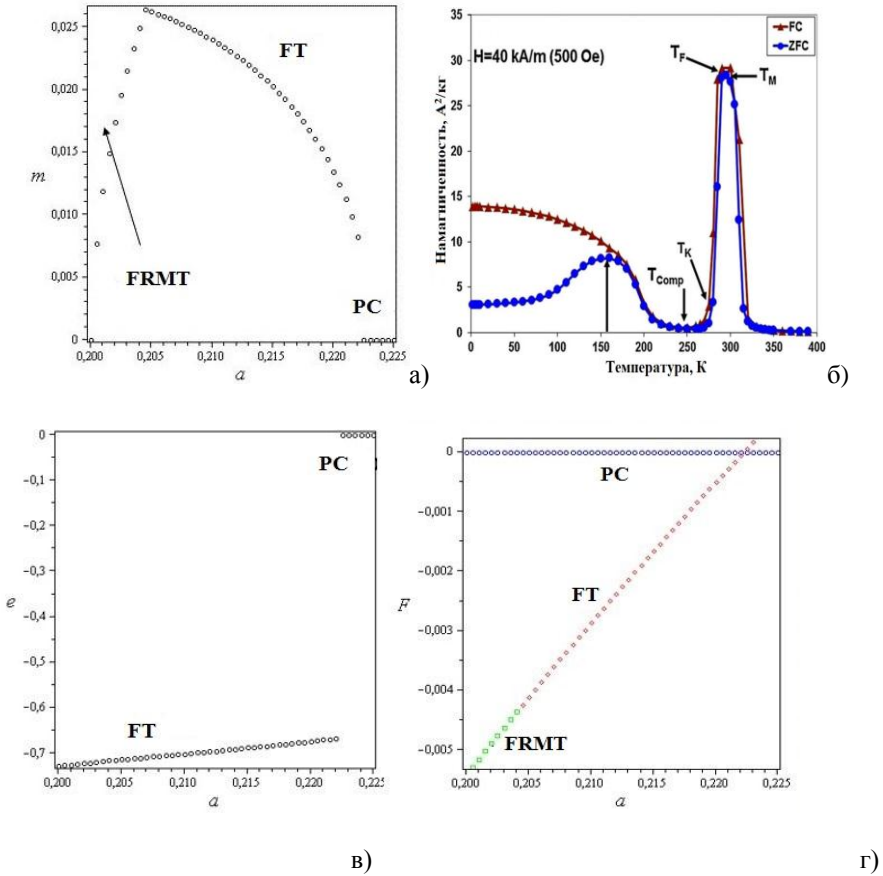


Рис. 2 а) Зависимость намагниченности  $m$  от модуля упругости 2-го порядка  $a$  на термодинамическом пути  $LL'$  при  $b > 0$ . б) Экспериментальная зависимость намагниченности  $m$  от температуры  $T$  сплава  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ [2]. в) Зависимость деформации  $e$  от параметра  $a$ . г) Зависимость свободной энергии системы  $F$  в области фазовых переходов от параметра  $a$

## Выводы

Исследование фазовых диаграмм сплавов Гейслера Ni-Mn-In приводит к следующим выводам: в общем случае существует четыре магнитных фазы, в которых может находиться система: парамагнитная, ферромагнитная, антиферромагнитная и ферримагнитная фазы. В рассмотренном приближении (без учета магнитной анизотропии, анизотропной магнитострикции и внешнего магнитного поля) симметрия парамагнитного и магнитоупорядоченных состояний может быть кубической и тетрагональной. Вид фазовых диаграмм в этих сплавах зависит от величины параметров свободной энергии системы.

При определенных значениях и знаках параметров свободной энергии на фазовой диаграмме был найден термодинамический путь, который описывает следующую последовательность фазовых переходов в сплавах Гейслера Ni-Mn-In: из парамагнитной кубической фазы в ферромагнитную тетрагональную и затем, ферромагнитной тетрагональной фазы в ферримагнитную тетрагональную фазу. Теоретически полученные последовательности фазовых переходов позволяют объяснить наблюдаемые экспериментально фазовые переходы в сплавах Ni-Mn-In [2]. Полученные в ходе исследования результаты могут лечь в основу применения сплавов Гейслера Ni-Mn-In для реализации нового механизма управления размерами и формой вещества с помощью температуры и магнитного поля, что позволит более широко использовать материалы с памятью формы в производстве, медицине и других областях современной жизни.

## Литература

1. Бучельников В. Д. Фазовая диаграмма сплавов Гейслера с инверсией обменного взаимодействия / В. Д. Бучельников, С. В. Таскаев, М. А. Загребин, П. Энтель // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85, вып. 11. С. 689-693.
2. Bennett L.H. Ferri- to ferro-magnetic transition in the martensitic phase of a Heusler alloy / L.H. Bennett, V. Provenzano, R.D. Shull et al. // J. of Alloys and Compounds. 2012. V. 525. P. 34–38.

© Гушарина Н.В., Соколовский В.В.,  
Загребин М.А., Бучельников В.Д., 2014 г.

**УПРАВЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЕМ КИНКА УРАВНЕНИЯ  
sin-ГОРДОНА В ПОЛЕ ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННОЙ  
ВНЕШНЕЙ СИЛЫ**

Даукаев Т.Р., Закирьянов Ф.К.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Возрастающие требования к плотности интеграции в электронных устройствах значительно ограничены обычной полупроводниковой электроникой. Как следствие, в последнее десятилетие исследуются новые возможности, в частности, связанные с молекулярной электроникой, которая опирается на идею использования групп молекул или отдельных молекул в качестве компонентов электронных устройств. Молекула ДНК – одна из молекул, которая с недавнего времени привлекает внимание экспериментаторов и теоретиков.

Большое количество экспериментов показывает, что в соответствующих экспериментальных условиях молекулы ДНК способны проводить электрический ток. В то же время эти результаты демонстрируют высокую чувствительность транспорта заряда в ДНК к различным факторам, влияющим на движение заряда, например, к тому, что скорость переноса заряда ограничена конформационными возмущениями [1]. Экспериментальные трудности, связанные с поиском надёжных характеристик транспорта заряда в этой молекуле, делают теоретические исследования весьма актуальными.

Учитывая относительную гибкость и большое число внутренних степеней свободы ДНК, можно ожидать, что колебательные моды будут оказывать сильное влияние на движение заряда путём модификации электронных пар. В частности, дырка может занимать не только конкретную молекулярную орбиталь, локализованную на данном участке молекулы, но также может распространяться на несколько участков молекулы и образовывать полярон, который соответствует деформации решётки, сопровождающей распространяющийся заряд. Таким образом, дрейф поляронов может представлять собой потенциальный механизм транспорта заряда в олигомерах ДНК.

Для теоретического описания конформационных переходов в молекуле ДНК удобно использовать модель ДНК в виде цепочки маятников [2][3].

Основное состояние двойной спирали представляется в виде двух цепочек маятников (азотистые основания), причём маятники соединены друг с другом пружинами (сахарофосфатный остов). Каждый маятник имеет массу  $m$  и длину  $h$  и отстоит от соседних маятников на расстояние  $l \approx 3.4 \text{ \AA}$ . Основания одной из цепочек совершают вращательные колебания (угол  $\varphi$ ) относительно остова под воздействием силы  $mg$  со стороны другой цепочки.

Мода возбуждения солитона включает в себя движение одного маятника с большой амплитудой и распространение возбуждения на расстояние  $L$  (рис. 1).

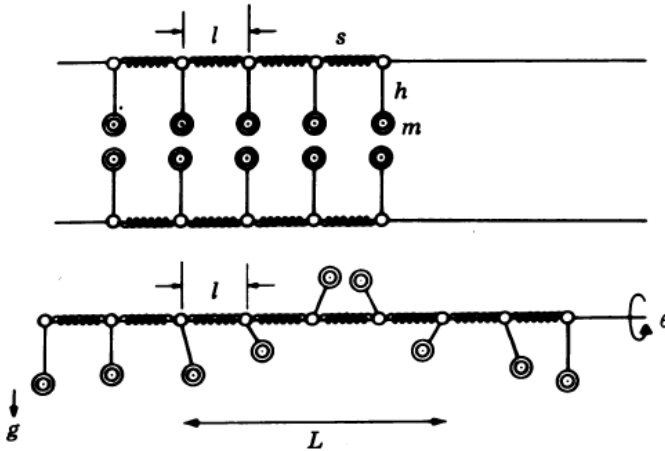


Рис. 1. Механический аналог цепочек двойной спирали, испытывающих возбуждение в виде солитона

Уравнение движения Ньютона для таких цепочек маятников записывается в виде дискретного уравнения sin-Гордона. Если мы переписем это уравнение в континуальной форме и перейдем к безразмерным величинам, то получим обычное уравнение sin-Гордона:

$$u_{tt} - u_{xx} + \sin u = 0. \quad (1)$$

Если мы хотим также учесть диссипацию и внешнее воздействие, то можем использовать модифицированное уравнение sin-Гордона (МУСГ):

$$u_{tt} - u_{xx} + \sin u = -\beta u_t + F(t) \quad (2)$$

Здесь  $u$  – угол поворота азотистого основания относительно сахарофосфатного остова,  $\beta$  – коэффициент диссипации, а  $F(t)$  – внешняя сила.

Нас интересует решение уравнения (2) в виде кинка:

$$u = 4 \arctan(\exp(\gamma \cdot (x - vt - x_0))); \quad \gamma = (1 - v^2)^{-1/2} \quad (3)$$

Вычисление положения и скорости кинка основано на решении системы уравнений, полученной с помощью метода Маклафлина-Скотта [4].

Гамильтониан уравнения sin-Гордона может быть записан в следующем виде:

$$H^{SG}(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{1}{2} u_t^2 + \frac{1}{2} u_x^2 + (1 - \cos u) \right) dx \quad (4)$$

Исходя из вида уравнений (2) и (4) можно записать:

$$\frac{dH^{SG}(u)}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left( u_{tt} + \frac{\delta H^{SG}(u)}{\delta u} \right) u_t d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} (-\beta u_t^2 + F(t)u_t) dx \quad (5)$$

Если мы подставим выражение (3) в уравнение (5), то получим:

$$\frac{dH^{SG}(u)}{dt} = -\frac{8\beta v}{\sqrt{1-v^2}} + 2\pi v F(t) \quad (6)$$

Подставив выражение (3) в уравнение (4), мы получим энергию кинка:

$$E(t) = -\frac{8}{\sqrt{1-v^2}} \quad (7)$$

Дифференцируем выражение (7):

$$\frac{dE(t)}{dt} = -8v(t)(1-v^2)^{-3/2} \frac{dv(t)}{dt} \quad (8)$$

Если мы сравним правые части уравнений (6) и (8), то получим систему уравнений для нахождения положения и скорости кинка:

$$\begin{cases} \dot{x} = v \\ \dot{v} = -\beta v(1-v^2) + \frac{\pi}{4}(1-v^2)^{3/2} F(t) \end{cases} \quad (9)$$

Движением кинка такого МУСГ можно управлять с помощью периодического внешнего воздействия. Наибольший интерес с точки зрения возможностей управления представляют случаи малых коэффициентов диссипации  $\beta$  и частотно-модулированной внешней силы с малой амплитудой  $A_0$ .

Внешнее воздействие  $F(t)$  может быть записано в виде  $F(t) = A_0 f(t)$ , причём амплитуда  $f(t)$  равна 1. В этой работе мы рассматриваем частотно-модулированное воздействие вида  $F(t) = A_0 \cos(\omega_0 t + A_1 \cos \omega_1 t)$ . В этом случае зависимость скорости кинка от времени выглядит как осцилляции относительно некоторой линии тренда (см. [5]), причём через некоторый интервал времени устанавливается определённое значение, которое в дальнейшем не изменяется. Можно считать, что движение кинка представляет собой осцилляции относительно некоторого положения равновесия, которое в свою очередь движется с постоянной скоростью в определённом направлении. Пример такой линии тренда показан на рис. 2 и 3.

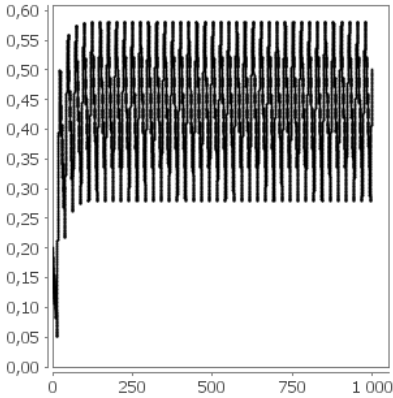


Рис. 2. Зависимость скорости кинка от времени. Значения параметров:  $A_0 = 0.1$ ;  $\omega_0 = 2$ ;  $A_1 = 10$ ;  $\omega_1 = 0.25$ ;  $\nu = 0.05$ ;  $\nu_0 = 0.2$

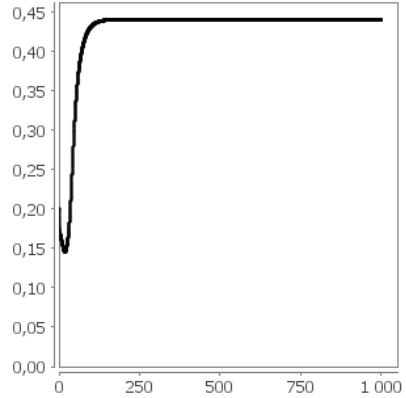


Рис. 3. Зависимость скорости тренда от времени. Значения параметров:  $A_0 = 0.1$ ;  $\omega_0 = 2$ ;  $A_1 = 10$ ;  $\omega_1 = 0.25$ ;  $\nu = 0.05$ ;  $\nu_0 = 0.2$

Если наблюдать за изменением установившегося значения скорости тренда при изменении одного из параметров внешнего воздействия  $F(t)$ , можно заметить влияние этих параметров на величину скорости. Виды зависимостей скорости от различных параметров представлены ниже. (Нужно заметить, что при исследовании зависимости скорости от определённого параметра остальные параметры остаются фиксированными.)

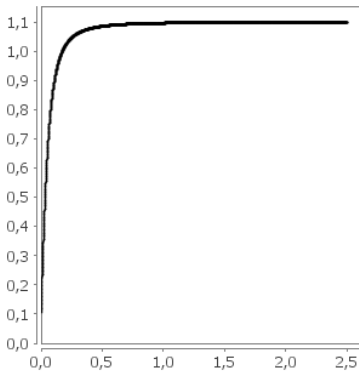


Рис. 4. Зависимость скорости тренда от параметра  $A_0$ . Значения других параметров:  $A_1 = 10$ ;  $\omega_0 = 2.0$ ;  $\omega_1 = 0.25$ ;  $\nu = 0.01$ ;  $\nu_0 = 0.2$

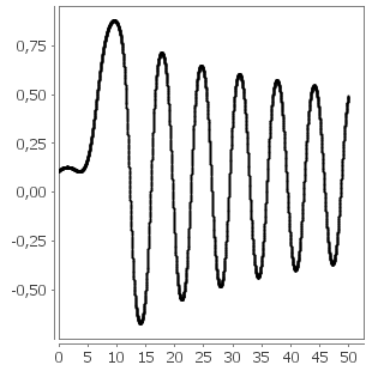


Рис. 5. Зависимость скорости тренда от параметра  $A_1$ . Значения других параметров:  $A_0 = 0.1$ ;  $\omega_0 = 2.0$ ;  $\omega_1 = 0.25$ ;  $\nu = 0.01$ ;  $\nu_0 = 0.2$



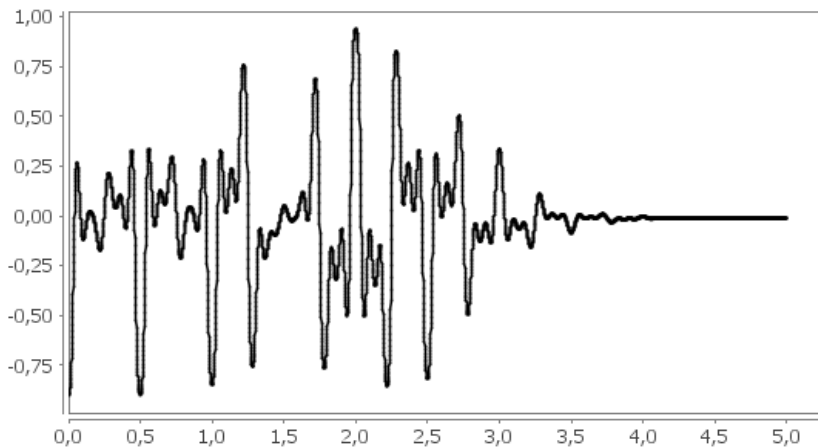


Рис. 6. Зависимость скорости тренда от параметра  $\psi_0$ . Значения других параметров:  $A_0 = 0.1$ ;  $A_1 = 10$ ;  $\psi_1 = 0.25$ ;  $\nu = 0.01$ ;  $\nu_0 = 0.2$

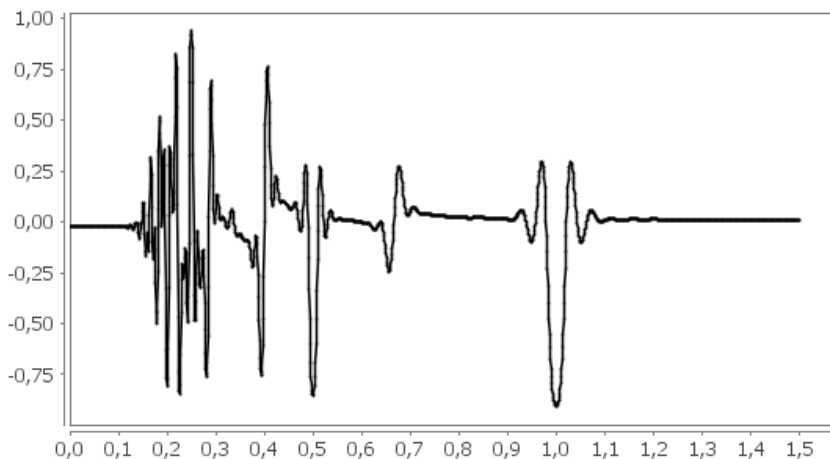


Рис. 7. Зависимость скорости тренда от параметра  $\psi_1$ . Значения других параметров:  $A_0 = 0.1$ ;  $A_1 = 10$ ;  $\psi_0 = 2.0$ ;  $\nu = 0.01$ ;  $\nu_0 = 0.2$

Как можно заметить, изменение параметров  $\psi_0$ ,  $A_1$  или  $\psi_1$  может привести к тому, что скорость кинка значительно изменится вплоть до смены знака. Причём, в случае параметров  $\psi_0$  и  $\psi_1$  для этого достаточно

даже малого их изменения. Таким образом, можно заставить кинк двигаться в определённом направлении либо колебаться относительно неподвижного положения равновесия.

### Литература

- [1] Lakhno V 2010 *International Journal of Quantum Chemistry* **110** 127-137
- [2] Englander S, Kallenbach N, Heeger A, Krumhansl J and Litwint S 1980 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **77** 7222-7226
- [3] Yakushevich L 2004 *Nonlinear Physics of DNA* (Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA)
- [4] McLaughlin D, Scott A 1978 *Physical Review* **18** 1652-1680
- [5] Шаповалов А. В., Краснобаева Л. А. Солитоны уравнения синус-Гордона. – Томск: Томский государственный университет, 2009. 192 стр.

© Даукаев Т.Р., Закирьянов Ф.К., 2014 г.

УДК 538.91

## РЕЛАКСАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ СПЛАВА $Ni_{2-x}Pt_xMnGa$

Деревянко С.А., Загребин М.А.

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия.

Задача предсказания свойств веществ основываясь лишь на знании их химического состава уже давно привлекает исследователей. Для решения такой задачи можно использовать первопринципные методы расчета. В настоящее время при расчете свойств веществ из первых принципов можно достичь точность, сопоставимую с точностью получаемой в эксперименте благодаря современной вычислительной технике и методах решения больших систем уравнений. В последнее время функциональные материалы, такие как сплавы Гейслера, привлекают все больше внимания в области фундаментальной науки и технологий благодаря своим уникальным свойствам, такие как эффект памяти формы, магнитокалорический эффект [1,2].

В настоящее время наиболее изученными являются сплавы Ni-Mn-Ga. Эти сплавы достигли столь значительного внимания из-за превосходного магнитокалорического эффекта и магнитного эффекта памяти формы. Необычайно высокое магнитоупругое взаимодействие в этих материалах является основной причиной их многофункциональных свойств, что делает эти сплавы перспективными для применения в качестве устройств и

материалов для реализации эффекта памяти формы, который управляется с помощью внешнего магнитного поля [1]. Для реализации такого материала нужно преодолеть основную трудность заключающуюся в высокой хрупкости, которая может быть устранена благодаря соответствующему легированию. Такой подход уже обеспечил повышенную пластичность в таких сплавах Гейслера как Ni-Mn-Fe-Ga и Ni-Fe-Ga-Co [2]. В недавнем исследовании [3], был представлен новый сплав Ni-Pt-Mn-Ga с магнитным эффектом памяти формы, полученный частичным замещением атомов элемента Ni атомами элемента Pt в сплаве Ni-Mn-Ga.

В данной работе рассчитано равновесное значение параметра кристаллической решетки сплава  $Ni_{2-x}Pt_xMnGa$  ( $x = 0.25, 1.0, 1.25, 2.0$ ). Расчеты проводились с использованием программного комплекса Quantum Espresso (QE) [4], функционирующего на основе теории функционала электронной плотности и метода псевдопотенциала. В данном пакете программ используется сепарабельный (нормосохраняющий) ультрамягкий псевдопотенциал Вандербильта USPP. Структурная оптимизация выполнялась с помощью алгоритма Бройдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно (Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno). Для вычисления обменной и корреляционной энергии в этой программе использовалось приближение обобщенного градиента (GGA) в форме, предложенной Пердью – Бурке – Эйзернхоффа (Perdew – Burke – Enzerhof, PBE) [5].

При вычислениях была использована структура фазы  $L2_1$ , состоящая из четырех взаимопроникающих ГЦК подрешеток (рис. 1) с атомами, координаты которых можно определить как указано в таблице 1.

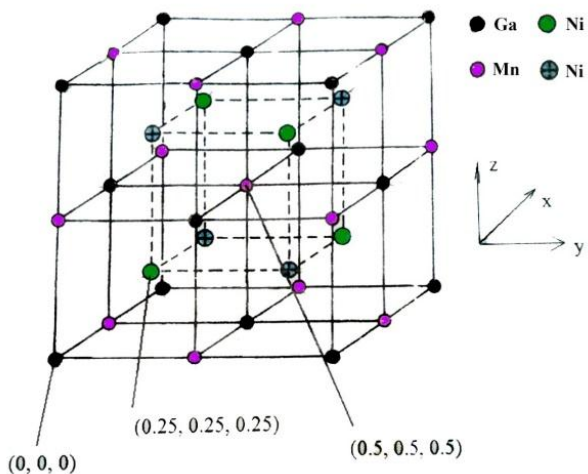


Рис. 1. Кристаллическая структура аустенитной фазы сплавов Ni-Mn-Ga

Таблица 1. Координаты атомов для кристаллической структуры L2<sub>1</sub>, при использовании суперячейки из 16 атомов [6]

Ni1	B	(1/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 1/4), (3/4, 1/4, 3/4), (3/4, 3/4, 1/4)
Ni2	D	(1/4, 1/4, 3/4), (3/4, 1/4, 1/4), (1/4, 3/4, 1/4), (3/4, 3/4, 3/4)
Mn	C	(1/2, 1/2, 1/2), (0, 1/2, 0), (1/2, 0, 0), (0, 0, 1/2)
Ga	A	(0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)

Эти подрешетки сокращенно можно обозначить как А, В, С, D на позициях (0, 0, 0), (1/4, 1/4, 1/4), (1/2, 1/2, 1/2) и (3/4, 3/4, 3/4), соответственно [6]. В случае для сплава Ni-Pt-Mn-Ga атомы Pt предпочитают занять позиции В или D.

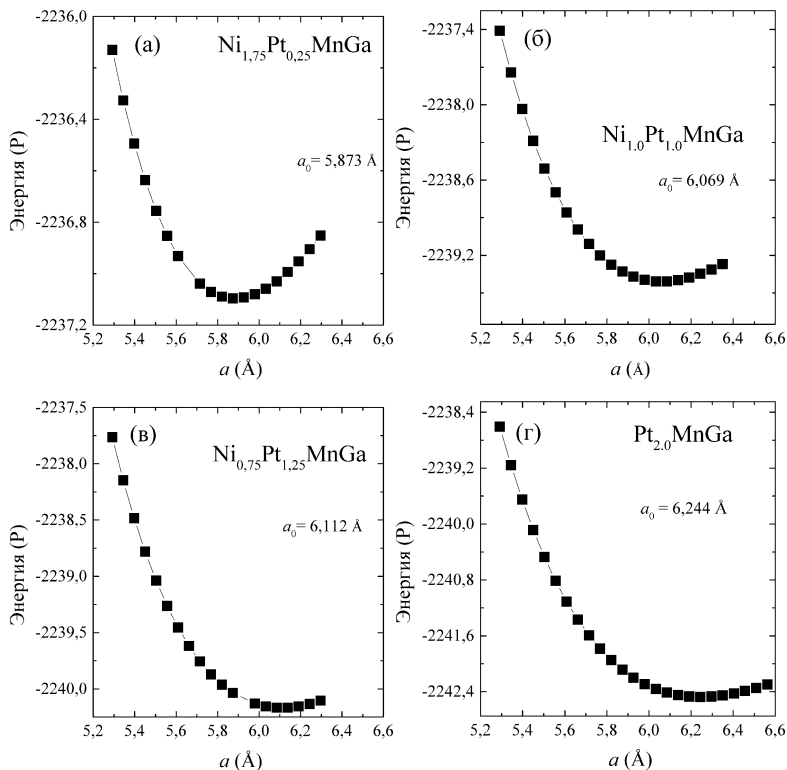


Рис. 2. Зависимость энергии от параметра решетки *a* для сплава Ni<sub>2-x</sub>Pt<sub>x</sub>MnGa (*x*=0.25, 1.0, 1.25, 2.0)

В результате проделанных вычислений были получены зависимости энергии системы от параметра кристаллической решетки  $a$ , которые представлены на рис. 2.

На рис. 5 показана зависимость параметра решетки от избытка платины в сплавах  $Ni_{2-x}Pt_xMnGa$ . Кроме того на графике представлены значения равновесного параметра решетки, полученные теоретически [3] и экспериментально [7,8]. Полученные значения равновесного параметра кристаллической решетки находятся в хорошем согласии с теоретическими [3], и экспериментальными [8,9] данными.

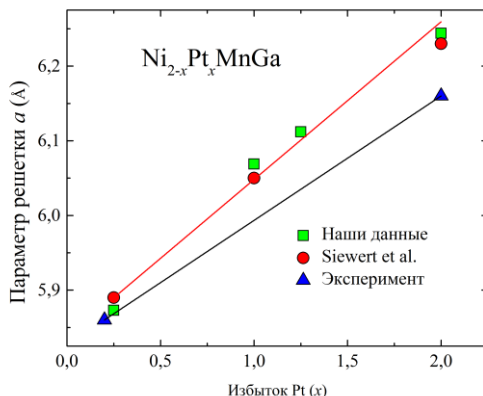


Рис. 3. Зависимость параметра решетки кубической фазы от избытка платины в сплавах  $Ni_{2-x}Pt_xMnGa$

### Литература

1. В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, В.В. Коледов и др., УФН **176** 900 (2006).
2. P. Entel, M.E. Gruner, A. Dannenberg et al., Materials Science Forum **635** 3 (2010).
3. M. Siewert, M.E. Gruner, A. Hucht et al., Adv. Eng. Mat., **14** 530 (2012).
4. Quantum ESPRESSO package Version 5.0. <http://www.pwscf.org>
5. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al., J. Phys.: Condens. Matter **21** 395502 (2009).
6. M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov et al., MRS Proc. **1581** (2013).
7. S. Singh, S.W. D'Souza, K. Mukherjee et al., Appl. Phys. Lett. **104** 231909 (2014).
8. P.J. Webster and K.R.A. Ziebeck. Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2. – Berlin, 1988.

## **РАСЧЁТ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ОБЪЁМНЫХ ЗАРЯДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ**

Захаров Ю.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

### **Введение**

Во многих практических приложениях приходится иметь дело с сформированными из органических соединений коллоидными растворами, содержащими наночастицы. Примерами таких растворов являются нефтяные эмульсии, содержащие глобулы, сформированные каплями воды, обтянутыми тонкой плёнкой. Размеры таких глобул обычно составляют десятые доли микрона. Наличие воды в нефти, поступающей на переработку, препятствует процессу переработки сырья на нефтеперерабатывающих заводах. Поэтому нефть предварительно деэмульгируют. Один из часто применяемых способов разрушения водонефтяной эмульсии – электрический способ. Под действием электрического поля, созданного высоким напряжением переменного тока, плёнки разрываются и эмульсия разрушается. Большой интерес представляет математическое моделирование процессов формирования глобул и их взаимодействия с электромагнитными полями.

Целью данной работы является создание предназначенной для инженерных расчетов простой математической модели взаимодействия субмикронных наночастиц в коллоидных растворах с электрическими и электромагнитными полями.

Задачами данной работы являются:

1. Создание одномерной физической модели взаимодействия глобул в коллоидных растворах со статическим электрическим полем и низкочастотным переменным электромагнитным полем с использованием приближения времён релаксации неравновесных зарядов.

2. Создание одномерной математической модели взаимодействия глобул в коллоидных растворах со статическим электрическим полем и низкочастотным переменным электромагнитным полем с использованием приближения времён релаксации неравновесных зарядов.

3. Проведение численных расчетов времён релаксации неравновесных зарядов.

### **Основная часть работы**

Проведем оценку численных значений времен релаксации неравновесных объемных зарядов для дистиллированной и водопроводной воды с использованием электростатической модели сферического конденсатора. Для получения численных оценок времени релаксации

неравновесных объемных зарядов предварительно получим аналитические расчетные формулы.

### **Физические одномерные модели для расчётов**

Будем полагать, что под действием тех или иных возмущений в том или ином пространстве с раствором возникают неравновесные электрические разряды. Для упрощения дальнейших расчетов рассмотрим 3 одномерные модели:

1. Модель со сферической симметрией локализации неравновесных зарядов. В этом приближении можно предположить, что все неравновесные заряды сконцентрированы на поверхности сферы радиуса  $r_0$ .

2. Модель с радиальной симметрией локализации неравновесных зарядов. В этом приближении можно предположить, что все неравновесные заряды сконцентрированы на поверхности цилиндра радиуса  $r_0$ .

3. Модель однородного электрического поля. В этом приближении можно предположить, что все неравновесные заряды сконцентрированы на 2 параллельных плоскостях, находящихся на расстоянии  $d$ .

#### **Модель сферического конденсатора**

Неравновесные электрические заряды могут образовываться из-за непрерывности электрохимического потенциала и скачков химического потенциала на границах раздела веществ в растворе.[1, с. 422-427]. Если частицы в растворе имеют сферическую симметрию и все направления в растворе равноправны, то при расчётах можно использовать модель сферического конденсатора.

Из-за сферической симметрии плотность зарядов не зависит от угловых координат и напряжённость электрического поля можно рассчитывать по формуле для напряжённости поля точечного заряда. Модули напряжённости электрического поля и плотности тока не зависят от угловых координат.

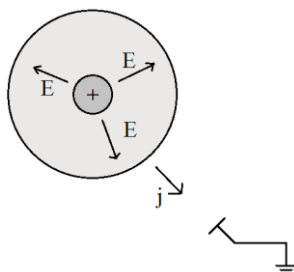


Рис. 1. Модель сферического конденсатора

#### **Модель цилиндрического конденсатора**

Поля с радиальной симметрией могут образовываться, если один из электродов – длинная тонкая проволока, а другой имеет форму цилиндра. Если среда изотропная или выделенное направление совпадает с

направлением проволоки, то при расчётах можно использовать модель цилиндрического конденсатора. Такие электроды могут использоваться для расчётов проводимостей растворов в цилиндрических сосудах.

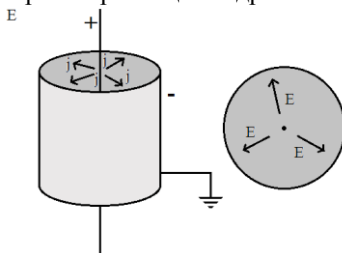


Рис. 2. Модель цилиндрического конденсатора

### Модель плоского конденсатора

Однородные поля могут образовываться, если электроды – большие параллельные пластины. Такие электроды могут использоваться для расчётов проводимостей растворов в сосудах с плоскими стенками.

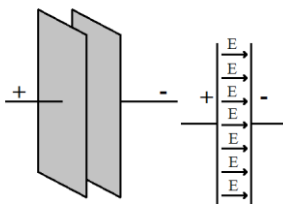


Рис. 3. Модель плоского конденсатора

### Математические одномерные модели для расчётов

#### Модель сферического конденсатора

Сопротивление утечки неравновесных зарядов найдём путём полойного интегрирования слоёв сферы, формирующих совокупность последовательно соединённых сопротивлений

$$R = \int_{r_0}^{+\infty} \rho \frac{dr}{S(r)} = \int_{r_0}^{+\infty} \rho \frac{dr}{4\pi r^2} = \frac{\rho}{4\pi r_0} \quad (1)$$

Электрическую ёмкость сферы, на которой сконцентрированы неравновесные заряды, найдём по известной формуле



$$C = \frac{q}{U} = \frac{q}{\frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0}} = 4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0 \quad (2)$$

Время релаксации можно рассчитать как постоянную времени разряда неравновесных зарядов

$$\tau = RC = \frac{\rho}{4\pi r_0} \cdot 4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0 = \rho\epsilon\epsilon_0 \quad (3)$$

### Модель цилиндрического конденсатора

Спротивление слоя вещества между обкладками цилиндрического конденсатора найдём по формуле

$$R = \int_{r_1}^{r_2} \rho \frac{dr}{S(r)} = \int_{r_1}^{r_2} \rho \frac{dr}{2\pi r l} = \frac{\rho}{2\pi l} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (4)$$

Напряжённость электрического поля, создаваемого обкладками цилиндрического конденсатора, найдём по теореме Гаусса. Из-за радиальной симметрии

$$E \cdot 2\pi r l = \frac{q_l l}{\epsilon\epsilon_0} \Rightarrow E = \frac{q_l}{2\pi r \epsilon\epsilon_0} \quad (5)$$

Напряжение между обкладками конденсатора

$$U = \int_{r_1}^{r_2} \frac{q_l dr}{2\pi r \epsilon\epsilon_0} = \frac{q_l}{2\pi \epsilon\epsilon_0} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (6)$$

Электрическую ёмкость цилиндрического конденсатора найдём по формуле

$$C = \frac{q}{U} = \frac{q_l l}{\frac{q_l}{2\pi \epsilon\epsilon_0} \ln \frac{r_2}{r_1}} = \frac{2\pi \epsilon\epsilon_0 l}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (7)$$

Время релаксации найдём как постоянную времени разряда цилиндрического конденсатора

$$\tau = RC = \left( \frac{\rho}{2\pi l} \ln \frac{r_2}{r_1} \right) \cdot \frac{2\pi \epsilon\epsilon_0 l}{\ln \frac{r_2}{r_1}} = \rho\epsilon\epsilon_0 \quad (8)$$

### Модель плоского конденсатора

Спротивление слоя между обкладками плоского конденсатора найдём по формуле

$$R = \int_0^d \rho \frac{dx}{S} = \frac{\rho d}{S} \quad (9)$$

Электрическую ёмкость плоского конденсатора найдём по формуле

$$C = \frac{q}{U} = \frac{S\sigma}{Ed} = \frac{S\sigma}{\frac{\sigma}{\varepsilon_0} d} = \frac{\varepsilon_0 S}{d} \quad (10)$$

Время релаксации найдём как постоянную времени разряда плоского конденсатора

$$\tau = RC = \frac{\rho d}{S} \cdot \frac{\varepsilon_0 S}{d} = \rho \varepsilon_0 \quad (11)$$

***Измерение зависимости удельного сопротивления водопроводной воды на переменном токе от температуры***

Измерение удельного сопротивления водопроводной воды на переменном токе проводится с помощью мультиметра М890G[2, с. 42,94-95] и 2 игл, которые соединяются с электродами. Мультиметр измеряет ёмкость между иглами. Реактивное сопротивление определяется как ёмкостное по формуле

$$X_C = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (12)$$

где  $f$  – частота генератора гармонического сигнала в мультиметре. Активное сопротивление считается равным реактивному

$$X_C = R \quad (13)$$

Пусть  $r_0$  – радиус игл,  $l$  – длина игл,  $d$  – расстояние между иглами,  $+q$  и  $-q$  – заряды игл.

Сила тока и напряжение между иглами рассчитывается по формулам

$$\begin{aligned} I &= \int_S j_n dS = \int_S \frac{E_n}{\rho} dS = l \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{E_x\left(\frac{d}{2}, y, 0\right)}{\rho} dy = \frac{q}{2\pi\rho\varepsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{d}{\frac{d^2}{4} + y^2} \right) dy = \\ &= \frac{2q}{\pi d\rho\varepsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{1 + \left(\frac{2y}{d}\right)^2} = \frac{q}{\pi\rho\varepsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\left(\frac{2y}{d}\right)}{1 + \left(\frac{2y}{d}\right)^2} = \end{aligned}$$

$$= \frac{q}{\pi \rho \varepsilon_0} \arctg \left( \frac{2y}{d} \right) \Big|_{-\infty}^{+\infty} = \frac{q}{\rho \varepsilon_0} \quad (14)$$

$$U = \int_{r_0}^{d-r_0} E_x(x,0,0) dx = \frac{q}{2\pi \varepsilon_0 l} \int_{r_0}^{d-r_0} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{x-d} \right) dx =$$

$$= \frac{q}{2\pi \varepsilon_0 l} \left( \ln \left( \frac{d-r_0}{r_0} \right) - \ln \left( \frac{r_0}{d-r_0} \right) \right) = \frac{q}{\pi \varepsilon_0 l} \ln \left( \frac{d}{r_0} - 1 \right) \quad (15)$$

Активное сопротивление между иглами рассчитывается по формуле

$$R = \frac{U}{I} = \frac{\frac{q}{\pi \varepsilon_0 l} \ln \left( \frac{d}{r_0} - 1 \right)}{\frac{q}{\rho \varepsilon_0}} = \frac{\rho}{\pi l} \ln \left( \frac{d}{r_0} - 1 \right) \quad (16)$$

Удельное сопротивление рассчитывается по формуле

$$\rho = \frac{\pi R l}{\ln \left( \frac{d}{r_0} - 1 \right)} = \frac{\pi X_c l}{\ln \left( \frac{d}{r_0} - 1 \right)} = \frac{l}{2fC \ln \left( \frac{d}{r_0} - 1 \right)} \quad (17)$$

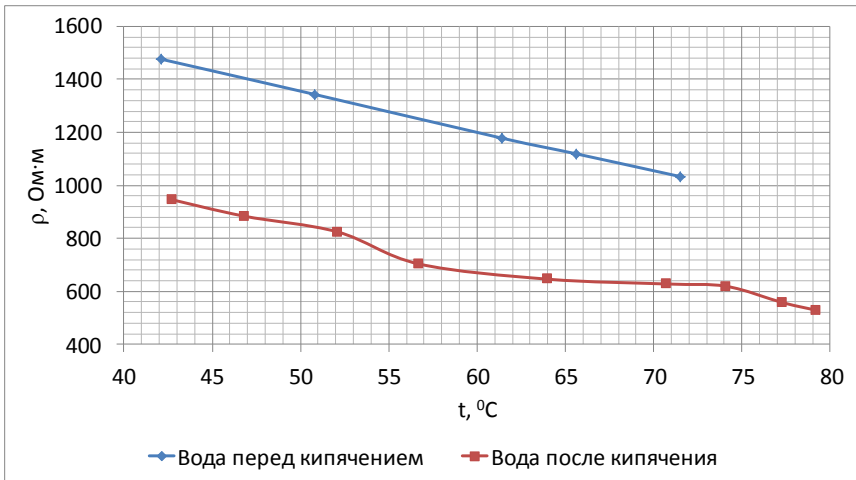


Рис 4. Зависимость удельного сопротивления водопроводной воды на переменном токе от температуры

**Численные расчёты времён релаксации неравновесных зарядов и резонансных частот поглощения для воды**

Для расчёта удельного сопротивления жёсткой воды (в Ом·м) используется формула

$$\rho = \frac{6500}{S} \quad (18)$$

где  $S$  – солёность воды (в мг/л).[3]

Время релаксации и резонансная частота поглощения водопроводной воды с солёностью 100 мг/л

$$\tau = \rho \epsilon \epsilon_0 = 4,66 \cdot 10^{-8} \text{ с} \quad (19)$$

$$f = 21,459 \text{ МГц} \quad (20)$$

Время релаксации и резонансная частота поглощения водопроводной воды с солёностью 300 мг/л

$$\tau = \rho \epsilon \epsilon_0 = 1,55 \cdot 10^{-8} \text{ с} \quad (21)$$

$$f = 64,516 \text{ МГц} \quad (22)$$

Время релаксации и резонансная частота поглощения дистиллированной воды с удельным сопротивлением  $10^5$  Ом·м

$$\tau = \rho \epsilon \epsilon_0 = 7,17 \cdot 10^{-5} \text{ с} \quad (23)$$

$$f = 13,947 \text{ кГц} \quad (24)$$

**Численные расчёты времён релаксации неравновесных зарядов и резонансных частот поглощения**

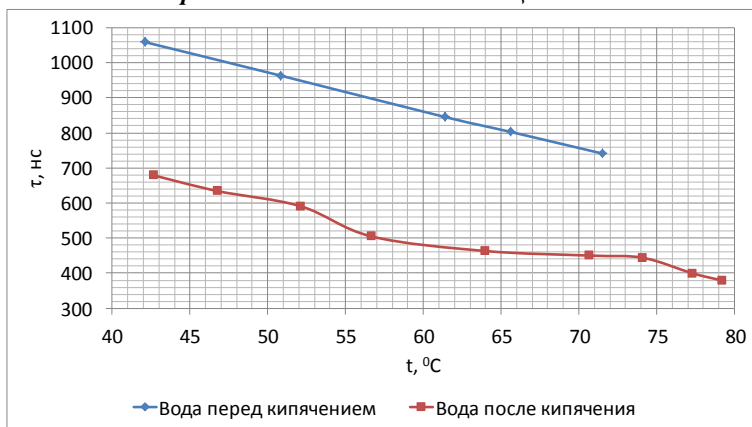


Рис 5. Зависимость времени релаксации водопроводной воды на переменном токе от температуры

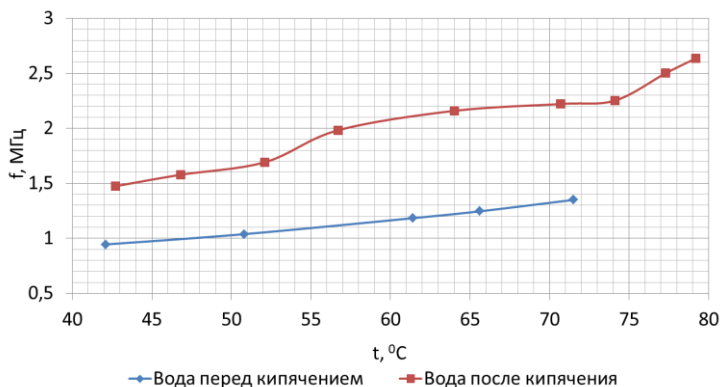


Рис. 6. Зависимость резонансной частоты поглощения водопроводной воды от температуры

### Выводы.

Полученные величины резонансной частоты для водопроводной воды хорошо согласуются с экспериментальными данными по частотам максимальных потерь в воде.[2]

### Литература

1. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов/Под ред. акад. Б. П. Никольского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1987.
2. Садченков Д. А. Современные цифровые мультиметры. М.: СОЛОН-Пресс. – 2002.
3. Статья «Диэлектрические свойства воды и льда» с сайта <http://www.meteolab.ru/projects/dielectric/>
4. Статья «Нормы СанПиН Питьевая вода» с сайта [http://alfa-filter.ru/normy\\_sanpin\\_pitevaia\\_voda](http://alfa-filter.ru/normy_sanpin_pitevaia_voda)
5. Статья «Расчет электропроводности воды» с сайта [http://www.o8ode.ru/article/answer/method/The\\_calculation\\_of\\_the\\_electrical\\_conductivity\\_of\\_water](http://www.o8ode.ru/article/answer/method/The_calculation_of_the_electrical_conductivity_of_water)
6. Статья «Эквивалентная схема замещения диэлектрика» с сайта [http://ftemk.mpei.ac.ru/ctlw/DocHandler.aspx?p=pubs/etm\\_re/polarf/02.06.htm](http://ftemk.mpei.ac.ru/ctlw/DocHandler.aspx?p=pubs/etm_re/polarf/02.06.htm)
7. Статья «Электрическая часть электростанций», страница «Удельное сопротивление грунта и воды» с сайта <http://forca.ru/knigi/arhivy/elektricheskaya-chast-elektrostanciy-108.html>
8. Статья «Электрические свойства изоляционных материалов» с сайта [http://edu.dvgups.ru/METDOC/GDTRAN/DEPEN/ELMASH/INF\\_IZM\\_TEX/METOD/MALISHEVA\\_UP1/frame/1.htm](http://edu.dvgups.ru/METDOC/GDTRAN/DEPEN/ELMASH/INF_IZM_TEX/METOD/MALISHEVA_UP1/frame/1.htm)

© Захаров Ю.А., 2014 г.

УДК 532.546:536.421

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПУЗЫРЬКОВ МЕТАНА

Кильдибаева С.Р.

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,  
г. Стерлитамак, Россия

Исследование дна Мирового океана указывает на непрерывные выбросы пузырьков метана [1], которые при поднятии в толще воды покрываются гидратной оболочкой [2]. Миграция пузырьков газа рассмотрена в работе [3].

Рассмотрим поврежденный пренентор на дне океана, из которого с известным массовым расходом поступают пузырьки газа ( $M_g$ ) и капли нефти ( $M_o$ ). Термобарические условия способствуют образованию гидратной корки на поверхности пузырьков. Будем полагать, что все основные параметры течения системы, состоящей из частиц нефти, газа, воды и гидрата однородны по сечению.

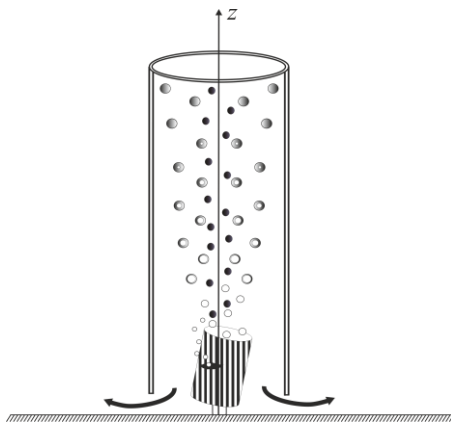


Рис.1 Схема миграции пузырьков газа и капель нефти в вертикальной цилиндрической трубке. Черным обозначены капли нефти, белым – пузырьки газа, белым с серым обрамлением – частицы гидрата

Уравнения их сохранения для капель нефти и пузырьков газа запишем в виде:

$$\frac{d}{dz}(S n_g w_g) = 0, \quad \frac{d}{dz}(S n_o w_o) = 0, \quad (1)$$

где  $S$  – площадь сечения канала;  $n_i$  и  $w_i$  ( $i = g, o$ ) – соответственно число пузырьков/капель в единице объема и их скорость. Здесь и в дальнейшем нижние индексы  $g, h, l, o$  соответствуют параметрам газа, гидрата, воды и нефти.

Уравнения сохранения масс газа, гидрата, воды и нефти запишем в виде:

$$\frac{dM_g}{dz} = -J_g, \quad \frac{dM_l}{dz} = -J_l, \quad \frac{dM_h}{dz} = J_h, \quad \frac{dM_o}{dz} = 0, \quad (2)$$

$$M_g = S\rho_g^0\alpha_g w_g, \quad M_l = S\rho_l^0\alpha_l w_l, \quad M_h = S\rho_h^0\alpha_h w_h, \quad M_o = S\rho_o^0\alpha_o w_o, \quad (3)$$

где  $M_i, \rho_i^0, \alpha_i, w_i$  ( $i = g, h, l, o$ ) – соответственно массовый расход, плотность, объемное содержание и скорость  $i$ -ой фазы;  $J_i$  ( $i = g, h, l$ ) – интенсивность расхода  $i$ -ой фазы. Поскольку гидрат образуется на газовом пузырьке, то  $w_h = w_g$ .

Интенсивности расхода газа, гидрата и воды связаны следующим соотношением:

$$J_g = GJ_h, \quad J_l = (1-G)J_h. \quad (4)$$

Объемные содержания фаз связаны следующим соотношением:

$$\alpha_g + \alpha_l + \alpha_h + \alpha_o = 1, \quad \alpha_g = \frac{4}{3}\pi a_g^3 n_g, \quad \alpha_h = \frac{4}{3}\pi(a_h^3 - a_g^3)n_g, \quad \alpha_o = \frac{4}{3}\pi a_o^3 n_o. \quad (5)$$

Уравнение импульса для данного потока может быть записано в виде:

$$\frac{d}{dz} \left( M_l w_l + (M_g + M_h) w_g + M_o w_o \right) = -S \frac{dp}{dz} - 2\pi R \tau_c - Sg \left( \alpha_l \rho_l^0 + \alpha_g \rho_g^0 + \alpha_h \rho_h^0 + \alpha_o \rho_o^0 \right)$$

где  $\tau_c$  – сила трения между потоком и стенкой канала.

Пренебрегая инерционными эффектами потока, запишем уравнения миграции для газового пузырька и капли нефти относительно воды:

$$w_g \frac{d}{dz} (m_b w_g + m_{prh} w_{gl}) = -m_b g - \frac{4}{3}\pi a_h^3 \frac{dp}{dz} - \pi a_h^2 \tau_b^h,$$

$$w_o \frac{d}{dz} (m_o w_o + m_{pro} w_{ol}) = -m_o g - \frac{4}{3}\pi a_o^3 \frac{dp}{dz} - \pi a_o^2 \tau_b^o,$$

$$m_b = \frac{4}{3}\pi a_g^3 \rho_g^0 + \frac{4}{3}\pi (a_h^3 - a_g^3) \rho_h^0, \quad m_{prh} = \frac{2}{3}\pi a_h^3 \rho_l^0,$$

$$m_o = \frac{4}{3}\pi a_o^3 \rho_o^0, \quad m_{pro} = \frac{2}{3}\pi a_o^3 \rho_l^0,$$

$$w_{gl} = w_g - w_l, \quad w_{ol} = w_o - w_l,$$

где  $m_b, m_{prh}$  – соответственно масса гидратного пузырька и его присоединенная масса;  $m_o, m_{pro}$  – соответственно масса капли нефти и ее

присоединенная масса;  $w_{gl}$  и  $w_{ol}$  – соответственно скорости миграции газового пузырька и капли нефти относительно жидкости.

Уравнение сохранения энергии:

$$\frac{d}{dz}(M_l c_l T_l) = Q_h + Q_o - J_l c_l T_{hs}, \quad Q_h = S n_g 4\pi a_h^2 q_{ls}, \quad Q_o = S n_o 4\pi a_o^2 q_{lo}.$$

Существует два подхода к изучению процесса гидратообразования при подъеме частиц со дна океана. При первом подходе полагается, что интенсивность образования гидрата на поверхности пузырька лимитируется отводом тепла, при втором – рассматривается процесс диффузионного переноса.

Интенсивность образования газогидрата представим:

$$J_h = S n_g 4\pi a_h^2 j_h, \quad (6)$$

здесь  $j_h$  – интенсивность гидратообразования.

В случае предположения, что интенсивность образования гидрата на поверхности пузырька лимитируется отводом тепла с нее:

$$j_h = \frac{q_{ls}}{l_h}, \quad (7)$$

где  $l_h$  – удельная теплота гидратообразования.

Из выражений (1) – (6) получим дифференциальные уравнения для нахождения радиусов газового и гидратного пузырьков:

$$\frac{da_h}{dz} = \frac{j_h}{w_g} \left( \frac{1}{\rho_h^0} - \frac{G}{\rho_g^0} \right), \quad (8)$$

$$\frac{da_g}{dz} = - \frac{G j_h}{w_g \rho_g^0} \frac{a_h^2}{a_g^2}. \quad (9)$$

Будем полагать, что интенсивность образования гидрата лимитируется коэффициентом диффузии  $D'$ :

$$j_h = D', \quad D' = \frac{D \rho_{ge}^*}{\rho_{go}}, \quad (10)$$

где  $D$ ,  $\rho_{ge}^*$ ,  $\rho_{go}$  –, которые определяются согласно эксперименту [D.F.

McGinnis et al. Fate of rising methane bubbles in stratified waters: how much methane reaches the atmosphere].

На рис. 2 представлена зависимость радиуса газовой составляющей гидратной частицы от вертикальной координаты, на рис. 3 – зависимость радиуса гидратной составляющей частицы от вертикальной координаты. На рис.2-3 сплошной линией обозначена модель гидратообразования,



лимитирующая теплопроводом, согласно (7), пунктирной – лимитирующая диффузией, согласно (10).

Из рис.2-3 видно, что в случае гидратообразования, лимитирующегося теплопроводом, частица превращается в гидратную на высоте  $z=1.3$  м, гидратообразование завершается ввиду того, что закончился газ. Согласно теории гидратообразования, лимитирующегося диффузией, образование гидрата завершается на высоте  $z=7.3$  м, что связано с достижением воды равновесной температуры гидратообразования.

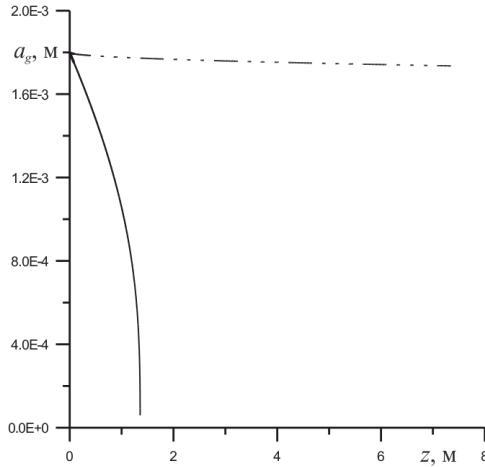


Рис. 2 Зависимость радиуса газового пузырька от вертикальной координаты

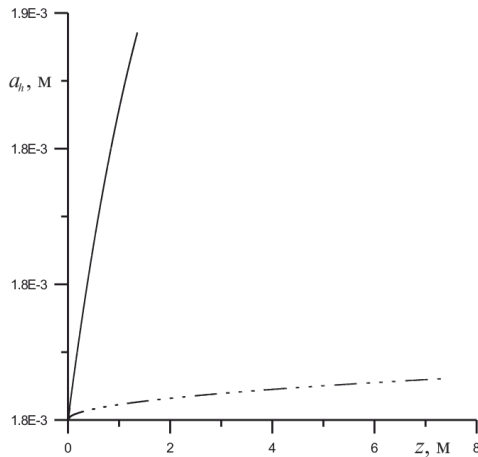


Рис. 3 Зависимость радиуса гидратной частицы от вертикальной координаты

### **Литература**

1. Sautera E.J. et al. Methane discharge from a deep-sea submarine mud volcano into the upper water column by gas hydrate-coated methane bubbles // Earth and Planetary Science Letters. 2006. № 243(3-4). pp. 354-365.
2. Gregor Rehder, Peter W. Brewer, Edward T. Peltzer, and Gernot Friederich. Enhanced lifetime of methane bubble streams within the deep ocean. Geophysical research letters, 2002, vol.29, no 15, p.1-4.
3. Кильдибаева С.Р. Моделирование процесса всплывания гидратных частиц в куполе. // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3; URL: <http://www.science-education.ru/117-13063> (дата обращения: 13.05.2014).

© Кильдибаева С.Р., 2014 г.

УДК 538.91

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВОПРИНЦИПНЫМИ МЕТОДАМИ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Fe-Ni-Mn-Al**

Ключникова М.А., Бучельников В.Д., Загребин М.А., Соколовский В.В.  
Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Интерес к исследованию сплавов Гейслера Fe-Ni-Mn-Al связан с тем, что в данных сплавах наблюдаются интересные механические и магнитные свойства. В связи с чем данные соединения рассматриваются в качестве перспективных материалов, для применения в качестве нержавеющей стали и как магнитомягкие материалы. В инженерных областях, они предлагаются как криогенные материалы, имеющие высокую прочность при низкой плотности и хорошую стойкость к окислению, а также как дешевая замена некоторых нержавеющей сталей. В данном контексте сплавы Гейслера на основе Fe-Ni-Mn-Al привлекают особое внимание с учетом своих перспективных технологических приложений. Этот факт стал толчком для экспериментальных исследований данного сплава для расширения его эффективности в большом спектре областей применения [1,2].

Сплав Fe-Ni-Al известен еще с 1930-х годов, когда рассматривался в качестве материала для постоянных магнитов [3]. Сплавы Гейслера с содержанием атомов Ni и Mn привлекли большое внимание ученых из-за возможности наблюдения в них эффекта памяти формы, гигантского магнитосопротивления, магнитокалорического эффекта и т.д. [4,5]. В последние годы сплав Гейслера Fe-Mn-Al и легированный Ni сплав Fe-Ni-

Mn-Al интенсивно исследуются экспериментаторами и теоретиками, в связи с их интересными магнитными и упругими свойствами [6-12].

Целью данной работы является получение информации о магнитных и структурных свойствах сплава Fe-Ni-Mn-Al. Основное внимание уделено расчетам равновесного параметра кристаллической решетки и соответствующих магнитных состояний с помощью теории функционала плотности.

Для выполнения расчетов электронной структуры, мы использовали два различных первопринципных кода: *opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation and Optimization (Quantum ESPRESSO)* [13] и *Spin Polarized Relativistic Korringa-Kohn-Rostoker (SPR-KKR)* [14]. Программный пакет Quantum ESPRESSO был использован для определения равновесного параметра кристаллической решетки в 16 атомной суперячейке  $L_2_1$  структуры. Расчеты параметров обменного взаимодействия производились с помощью пакета SPR-KKR.

В наших вычислениях мы рассматривали  $L_2_1$  структуру, которая состоит из четырех взаимопроникающих ГЦК подрешеток с Mn на позиции  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , Al на позиции  $(0, 0, 0)$  и Fe1 на позиции  $(1/4, 1/4, 1/4)$  и Fe2 на  $(3/4, 3/4, 3/4)$ , соответственно. Эти подрешетки обозначаем сокращенно A, B, C и D соответственно позициям  $(0, 0, 0)$ ,  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $(1/2, 1/2, 1/2)$  и  $(3/4, 3/4, 3/4)$ . В случае сплава Fe-Ni-Mn-Al атомы Ni предпочтительно занимают позиции на B и D подрешетках [11].

Мы рассмотрели три магнитных состояния для сплава  $Fe_{8-x}Ni_xMn_4Al_4$  ( $x = 4, 5, 6$ ). Первое состояние ферромагнитное (ФМ) – FM. В этом состоянии все магнитные моменты атомов Fe и Mn параллельны. Второе состояние антиферромагнитное (АФМ) 1 – AFM1. В этом состоянии атомы Mn и Fe имеют антипараллельную ориентацию. Третье состояние АФМ 2 – AFM2. В этом состоянии магнитные моменты атомов Mn антипараллельны, а магнитные моменты атомов Fe параллельны. Магнитные моменты атомов Ni малы и во всех состояниях имели FM ориентацию. Атомы Al имеют небольшой отрицательный магнитный

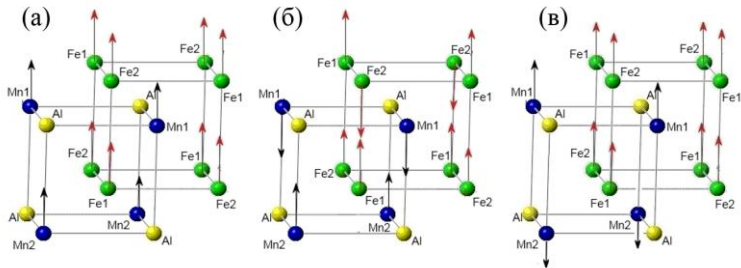


Рис. 1. Схематическое изображение магнитных конфигураций, использованных при расчетах структурных параметров для сплавов  $Fe_{8-x}Ni_xMn_4Al_4$  ( $x = 4, 5, 6$ ). а) FM, б) AFM1, в) AFM2

момент и в данном случае им можно пренебречь. На рис. 1. представлено схематическое изображение магнитных конфигураций.

В результате первопринципных расчетов с помощью QE были определены равновесные параметры кристаллической решетки для различных магнитных конфигураций сплавов  $\text{Fe}_{8-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_4\text{Al}_4$  ( $x = 4, 5, 6$ ).

На рис. 2а представлены зависимости изменения полной энергии от параметра кристаллической решетки для сплава  $\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{Mn}_4\text{Al}_4$  в различных магнитных состояниях. Обнаружено что FM спиновая конфигурация имеет энергию ниже, чем AFM состояния. Это показывает, что ФМ ориентация спинов является наиболее устойчивой конфигурацией в аустенитной фазе для сплава  $\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{Mn}_4\text{Al}_4$ . Равновесный параметр кристаллической решетки для FM состояния равен  $5,746 \text{ \AA}$ , а для AFM состояний,  $a = 5,781 \text{ \AA}$ .

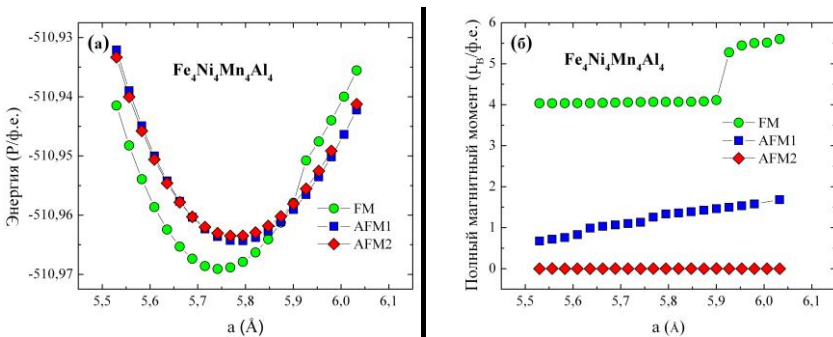


Рис. 2. Изменение полной энергии (а) и полного магнитного момента (б) в зависимости от параметра кристаллической решетки для  $\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{Mn}_4\text{Al}_4$

Полный магнитный момент для FM и AFM спиновых конфигураций сплава  $\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{Mn}_4\text{Al}_4$  в зависимости от параметра решетки представлен на рис. 2б. Из рисунка видно, что для AFM1 конфигурации наблюдается линейно возрастающее поведение полного магнитного момента с увеличением параметра решетки. Для FM конфигурации полный магнитный момент испытывает резкий скачок с увеличением параметра решетки. А для AFM2 конфигурации магнитный момент равен нулю.

Результаты релаксации кристаллической решетки для  $\text{Fe}_{8-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_4\text{Al}_4$  ( $x = 5, 6$ ) представлены на рис. 3. Из графиков видно, что с увеличением концентрации Ni ( $x$ ) в сплаве в FM состоянии происходит уменьшение полной энергии, что указывает на наиболее стабильную конфигурацию сплава с концентрацией Ni ( $x = 6$ ). Равновесные параметры кристаллической решетки  $a$  для  $\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{Mn}_4\text{Al}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{Ni}_6\text{Mn}_4\text{Al}_4$  равны  $5,791 \text{ \AA}$  и  $5,786 \text{ \AA}$ , соответственно.

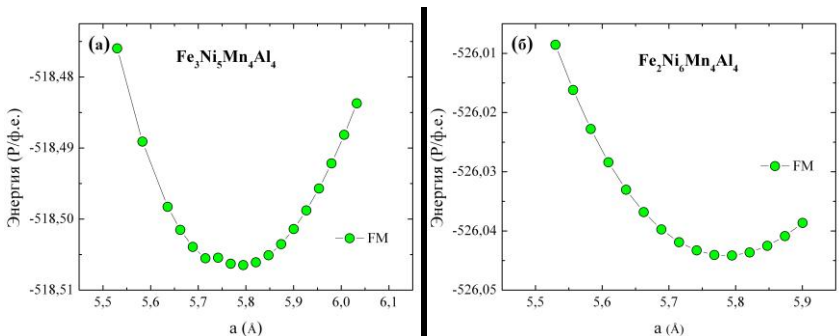


Рис. 3. Изменение полной энергии в зависимости от параметра кристаллической решетки для  $\text{Fe}_3\text{Ni}_5\text{Mn}_4\text{Al}_4$  (а) и  $\text{Fe}_2\text{Ni}_6\text{Mn}_4\text{Al}_4$  (б)

Из полученных данных релаксации кристаллической решетки можно построить график зависимости величины равновесного параметра кристаллической решетки от концентрации Ni ( $x$ ) в сплаве  $\text{Fe}_{8-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_4\text{Al}_4$ , который представлен на рис. 4.

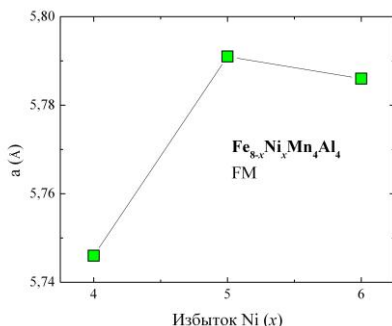


Рис. 4. Изменение параметра кристаллической решетки в ФМ состоянии в зависимости от концентрации Ni в сплаве  $\text{Fe}_{8-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_4\text{Al}_4$

Полученные параметры кристаллической решетки в аустенитном состоянии сплава  $\text{Fe}_{8-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_4\text{Al}_4$  ( $x = 4, 5, 6$ ) были использованы для вычисления параметров обменного взаимодействия  $J_{ij}$ . На рис. 5 представлены зависимости параметров обменного взаимодействия аустенитной фазы сплавов  $\text{Fe}_{8-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_4\text{Al}_4$  ( $x = 4, 5, 6$ ) от межатомного расстояния. Здесь и далее, положительные обменные постоянные ( $J_{ij} > 0$ ) соответствуют ФМ состоянию, в то время как отрицательные постоянные ( $J_{ij} < 0$ ) соответствуют АФМ состоянию. На зависимостях наблюдается осциллирующее поведение  $J_{ij}$ . В случае  $\text{Fe}_4\text{Ni}_4\text{Mn}_4\text{Al}_4$  наиболее сильное ФМ взаимодействие соответствует взаимодействию Ni-Mn. Величина его

составляет  $\approx 8,5$  мэВ. С увеличением концентрации Ni данное взаимодействие уменьшается примерно на 1 мэВ. Также можно отметить, поведение взаимодействия Fe-Fe. В первой координационной сфере данное взаимодействие имеет ФМ характер. Значение в 10 раз меньше, чем значение для сплава  $Fe_2MnAl$ , полученное в работе [12]. Характер же поведения параметров в зависимости от межатомного расстояния аналогичен, полученному в работе [12]. Взаимодействие в 4 координационной сфере резко уменьшается в область АФМ взаимодействия. С увеличением концентрации Ni данное значение увеличивается в 2-2,5 раза и для сплава  $Fe_2Ni_6Mn_4Al_4$  составляет -5 мэВ. Взаимодействие Fe-Ni с увеличением концентрации Ni в системе увеличивается в 4 раза с 1 (для  $Fe_4Ni_4Mn_4Al_4$ ) до 4 мэВ (для  $Fe_2Ni_6Mn_4Al_4$ ).

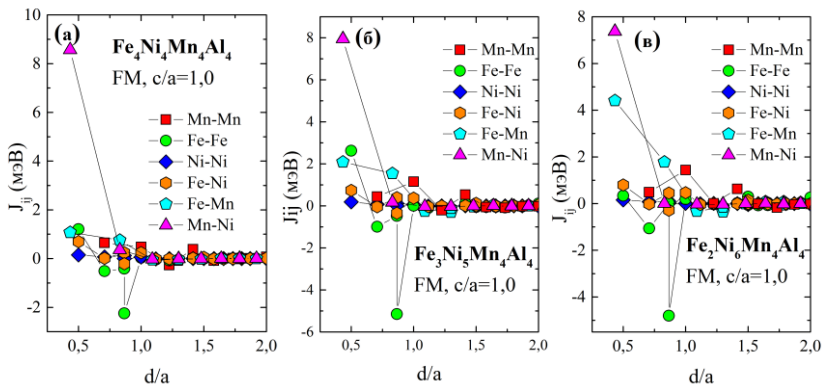


Рис. 5. Параметры обменного взаимодействия  $J_{ij}$  кубической фазы зависимости от межатомного расстояния  $d/a$  (в единицах параметра кристаллической решетки).  
 а)  $Fe_4Ni_4Mn_4Al_4$ , б)  $Fe_3Ni_5Mn_4Al_4$ , в)  $Fe_2Ni_6Mn_4Al_4$

Таким образом, в данной работе были исследованы структурные и магнитные свойства сплавов Гейслера  $Fe_{8-x}Ni_xMn_4Al_4$  ( $x = 4, 5, 6$ ) с помощью первопринципных методов, реализованных с помощью программных пакетов Quantum ESPRESSO и SPR-KKR. Определено, что основное состояние  $L_{21}$  аустенитной фазы для сплава  $Fe_{8-x}Ni_xMn_4Al_4$  ( $x = 4, 5, 6$ ) имеет ФМ конфигурацию. Однако также имеет место АФМ конфигурация с энергией близкой к ФМ конфигурации. Наибольшее значение обменного взаимодействия в аустенитной фазе  $Fe_{8-x}Ni_xMn_4Al_4$  ( $x = 4, 5, 6$ ) соответствует взаимодействию Mn-Ni. Данное взаимодействие ФМ и уменьшается с увеличением концентрации Ni с 8,5 до 7,5 мэВ. Взаимодействие Fe-Mn увеличивается с увеличением концентрации Ni примерно в 4 раза и в случае сплава  $Fe_2Ni_6Mn_4Al_4$  составляет 4 мэВ.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-31189).  
Первопринципные вычисления проводились с использованием ресурсов  
Научно-исследовательского центра «СуперКомпьютерных Технологий и  
Открытого Программного Обеспечения» ЧелГУ.*

### Литература

1. J. Restrepo, C. González, G.A. Pérez Alcázar et al., *Hyperfine Interact.* **148-149** 285 (2003).
2. G.A. Pérez Alcázar, *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **28** 265 (2004).
3. E.A. Nesbitt, H.J. Williams and R.M. Bozorth, *J. Appl. Phys.* **25** 1014 (1954).
4. А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, *УФН* **46** 577 (2003).
5. V.D. Buchelnikov, and V.V. Sokolovskiy., *Phys. Met. Metallogr.* **112** 633 (2011).
6. G.A. Perez Alcazar, J.A. Plascak, and E.G. da Silva, *Phys. Rev. B* **38** 2816 (1988).
7. H. Bremers, J. Hesse, H. Ahlers et al., *J. Alloys Compd.* **366** 67 (2004).
8. C. Paduani, A. Migliavacca, W.E. Pöttker et al., *Physica B* **398** 60 (2007).
9. T. Otori, K. Ando, M. Okano et al., *Science* **333** 68 (2007).
10. S.M. Azar, B.A. Hamad, and J.M. Khalifeh, *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 1776 (2012).
11. V.D. Buchelnikov, M.A. Zagrebin, V.V. Sokolovskiy et al., *Phys. Status Solidi C*, **5-6** 979 (2014).
12. M.A. Zagrebin, V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy et al., *Sol. St. Phen.* **215** 131 (2014).
13. Quantum ESPRESSO package Version 5.0 on <http://www.pwscf.org/>.
14. SPR-KKR package Version 6.3, <http://ebert.cup.unimuenchen.de/>.

© Ключникова М.А., Бучельников В.Д.,  
Загребин М.А., Соколовский В.В., 2014 г.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПЕРЕДАЧИ С УСИЛИТЕЛЕМ EDFA

Кудабаева З.Ю., Лопатюк А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Одним из основных узлов современных волоконно-оптических систем связи со спектральным уплотнением каналов (WDM- и DWDM-систем) является оптический усилитель. Самыми распространенными в настоящее время являются эрбиевые волоконные усилители. Усилители EDFA обеспечивают непосредственное усиление оптических сигналов, без их преобразования в электрические сигналы и обратно. Существует множество различных программных пакетов для моделирования оптических усилителей. В данной работе для моделирования применяется программный пакет Bitline EDFA Calculator.

В работе рассмотрено использование Bitline EDFA Calculator для моделирования усилителя мощности. Типичное значение выходной мощности для усилителей с одним лазером накачки доходит до 16 дБм, с двумя лазерами накачки до 26 дБм. Обычно усилитель мощности работает в режиме насыщения, при котором уровень сигнала на входе усилителя достаточно большой. В данном случае общая мощность входного сигнала для бустера при следующих параметрах:  $P_{\text{пер}} = 0$  дБм,  $\alpha_{\text{мод}} = 5$  дБ и  $\alpha_{\text{mux}} = 5$  дБ, где  $P_{\text{пер}}$  – выходная мощность оптического передатчика,  $\alpha_{\text{мод}}$  и  $\alpha_{\text{mux}}$  – вносимые потери модулятора и оптического мультиплексора, равен  $P_{\text{вх}} = -4$  дБм или 0,4 мВт. Входной сигнал для усилителя мощности на длине волны  $\lambda = 1550$  нм равен -4 дБм. Усилитель мощности, как первый каскад усиления в линии связи, должен вносить минимальный шум. Это обеспечивается при использовании длины волны накачки 980 нм.

Уровень вносимых шумов оптическим услителем также зависит от длины легированного волокна. На рис.1а представлено распределение мощности шума ASE по длине волокна при различных уровнях накачки для усилителя мощности. Зависимость была вычислена в Bitline EDFA Calculator при следующих параметрах оптического усилителя:  $D=100$  ppm,  $L=60$  м,  $P_{\text{н}}=5 \div 120$  мВт,  $\lambda_{\text{н}}=980$  нм,  $\lambda_{\text{с}}=1550$  нм и  $P_{\text{вх}}=-4$  дБм.

В начале шум постепенно растет до некоторого максимального значения, а затем начинает падать и устанавливается на одном уровне. Рост мощности шума говорит о том, что в волокне помимо полезного сигнала также усиливается спонтанное излучение, т.е. ASE. Максимальное значение мощности шума  $ASE_{\Delta\nu}$  соответствует расстоянию  $L_{\text{max}} \approx 15$  м, до которого почти полностью поглощается мощность лазера накачки. Характер поглощения сигнала накачки изображен на рис. 1б, где видно, что на расстоянии около 18 м почти вся мощность накачки поглощается.



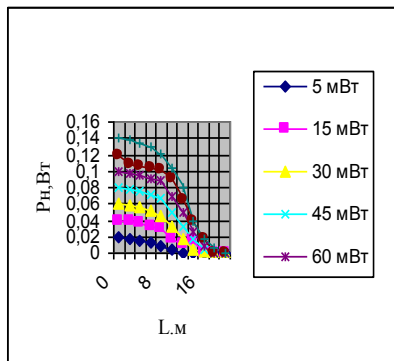
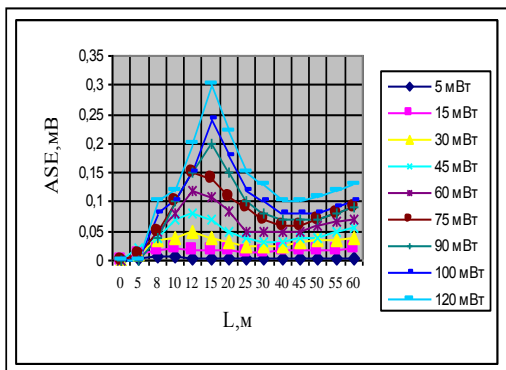


Рис.1. а) Распределение мощности шума ASE по длине волокна при различных уровнях накачки для модели усилителя мощности б) Распределение мощности накачки по длине волокна при его различных уровнях для модели усилителя мощности

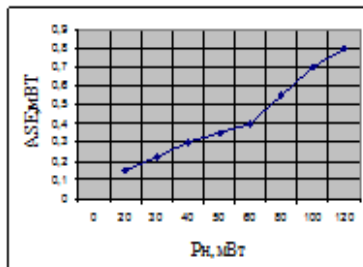
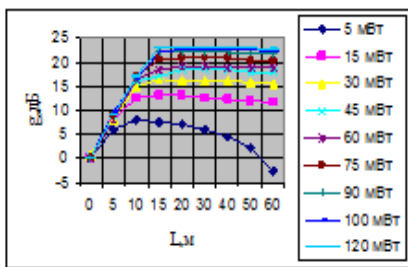


Рис.2. а) Распределение усиления в легированном волокне при различных уровнях накачки для модели усилителя мощности б) Зависимость мощности шума ASE от мощности накачки

На рисунке 2а показано распределение усиления по длине волокна при разных мощностях накачки для модели усилителя мощности. Видно, что при увеличении уровня накачки уменьшение усиления после расстояния  $L_{max}$  становится меньше. Следовательно, если выбрать длину волокна равной  $L_{min}$ , то предпочтительно использование лазера накачки с большой мощностью, так как уменьшение усиления при большой мощности накачки практически не происходит. Однако усиление может уменьшиться из-за изменения внешних факторов (температуры окружающей среды).

Значение мощности накачки определяет энергетические характеристики усилителя. Чем больше уровень накачки, тем выше мощность насыщения и усиление.

Мощность шума на выходе усилителя тоже увеличивается при повышении уровня накачки (рис.2б). Но шум-фактор наоборот незначительно уменьшается, так как значение ASE изменилось настолько, насколько изменился и коэффициент усиления (рис.3а).

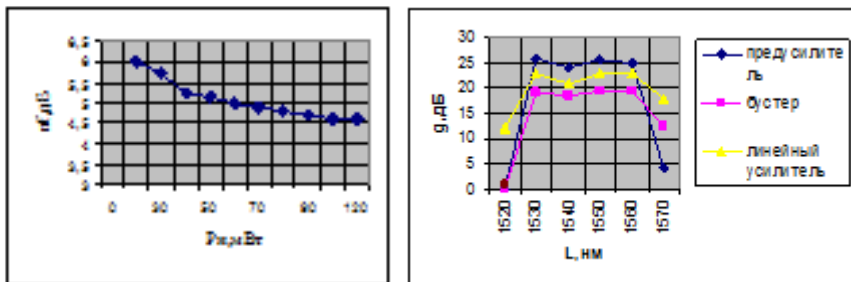


Рис.3 а) Зависимость шум-фактора от мощности накачки  
б) Зависимость коэффициента усиления от длины волны

Аналогичным способом можно смоделировать линейный усилитель и предусилитель. Меняя длину волны входного сигнала в Bitline EDFA Calculator можно определить спектральную зависимость коэффициента усиления для каждого типа усилителей (рис 3б). Для модели линейного усилителя выбирается длина волны накачки  $\lambda_n=1480$  нм. Недостатком длины волны накачки 1480 нм является то, что шум-фактор больше чем на длине волны 980 нм. минимально возможного уровня дополнительных шумов. Полученные модели усилителей в Bitline EDFA Calculator можно исследовать при помощи программного пакета LinkSim.

Кудабаева З.Ю., Лопатюк А.В., 2014 г.

## **ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОКАРСТА В СЛОИСТЫХ МЕРЗЛЫХ ГРУНТАХ**

Лобастова С.А., Гимаева К.Ф., Тихонова Т.В.  
Башкирский государственный университет

Исследование процесса термокарста актуально в аспекте разработки физических основ защиты от подтопления, провалов грунтов и оврагообразования в природно-технических системах криолитозоны. Результаты физического моделирования с учетом определяющих его теплофизических факторов являются научной основой прогноза развития термокарста в составе геотехнического мониторинга.

**Основные понятия процесса термокарста. Термокарст — процесс неравномерного проседания почв и подстилающих горных пород вследствие вытаявания подземного льда. В результате образуются воронки, провалы, термокарстовые озера, преимущественно распространенные в области многолетнемерзлых горных пород (ММП).**

Мерзлыми называют грунты с отрицательной температурой, часть поровой воды в которых находится в замерзшем состоянии в виде кристаллов льда. К многолетнемерзлым относятся грунты, находящиеся в мерзлом состоянии в течение многих лет (обычно столетий и даже сотен тысяч лет).

Необходимым условием развития термокарста является наличие подземных льдов в виде мономинеральных залежей или текстурообразующего льда в рыхлых отложениях. Достаточным начальным условием или причиной возникновения процесса служит такое изменение теплообмена на поверхности почвы, при котором либо глубина сезонного оттаивания начинает превышать глубину залегания подземного льда или высокольдистых ММП, либо происходит смена знака среднегодовой температуры и начинается многолетнее оттаивание мерзлых толщ.

Процесс термокарста протекает по-разному в случае оттока воды из термокарстовых понижений и в случае их обводнения. Если вода не скапливается (сточный термокарст), этот процесс носит затухающий характер. Там, где оттаявшие осадки оседают на дне в виде кочек и блоков породы, закрывают не вытаявшую льдистую породу, заносятся мелкозёмом, зарастают и промерзают сверху и со стороны мерзлой породы, термокарст обычно прекращается. Если же отложения сезонноталого слоя (СТС) эродированы водотоком, то вытаявание подземных льдов может возобновиться и прогрессивно развиваться.

При зарождении бессточного термокарстового понижения процесс развивается иначе. Появление в понижении воды, аккумулирующей солнечное тепло, приводит к повышению температуры поверхности пород

дна водоема, что, в свою очередь, приводит к увеличению глубины СТС. При этом происходит дальнейшее вытаивание подземного льда: ледяных жил, пластовых залежей, и углубление водоёма. Может произойти полное вытаивание подземного льда и возникновение под водоёмом несквозного (при малой мощности мерзлоты — сквозного) подошёрного талика. Развитие бессточного термокарста возможно в любых, даже самых суровых, мерзлотных условиях.

**Условия лабораторных экспериментов.** Работа посвящена исследованию процесса термокарста в зависимости от теплофизических и механических свойств дисперсной среды. В основу методики физического моделирования процесса положена модель термокарста в слоистых мерзлых дисперсных грунтах при низких температурах воды. Исходными параметрами модели являлись: плотность сухого грунта, пористость, водонасыщенность талого грунта, льдистость мерзлого грунта, плотность водонасыщенного грунта. В ходе эксперимента фиксировалась глубина протаивания в зависимости от времени процесса и температура грунта.

Порядок выполнения эксперимента. **Исследуемый образец слоистого грунта помещается в кювету размером 15,5 \* 7,5 \* 5 см.** Приготовление образца: мелкий пылеватый песок (МПП) криолитозоны насыщается водой с процентным соотношением 5%, 15%, уплотняется, слоем 1 см замораживается в течение суток при  $t = -8,6^{\circ}\text{C}$  до однородного мерзлого массива; поверх слоя МПП кладется слой льда с массой 570 г слоем около 1 см; поверх выполняется еще один слой в 1 см МПП и вновь замораживается. В начале эксперимента на поверхность образца в кювету заливается известный объем воды начальной температурой  $2,5^{\circ}\text{C}$  или  $5^{\circ}\text{C}$ , таким образом, чтобы механическая энергия водотока была очень мала  $\rightarrow 0$ . Для этого поток воды аккуратно направляется на стенку кюветы, с минимальной скоростью потока. Кювета теплоизолируется дополнительно крышкой. В этом виде выдерживается в течение определенного времени в основном 120 с.

С шагом по времени 120 сек. глубина протаивания измеряется штангенциркулем. Измерения проводятся в 4 секторах, на которые разграничен образец в кювете, для расчета погрешностей эксперимента. В процессе эксперимента электронным термометром замеряется температура воды  $t^{\circ}\text{C}$  на границе вода-мерзлый грунт. Окончание опыта это - полное протаивание. В отстойник сливается вода из кюветы и замеряется ее объем  $V_g$ .

**Экспериментальная установка** представлена на рис. 1. Кювета покрыта теплоизолирующим материалом с целью ограничения теплового воздействия окружающей среды на мерзлый грунт и поделена на 4 части: для измерения в 4х повторностях. Температура воды на границе вода –

мерзлый грунт измеряется электронным термометром; глубина протаивания - штангенциркулем.

**Исходными параметрами эксперимента** являются гранулометрический состав грунта, плотность сухого грунта (минеральных частиц грунта), пористость и водонасыщение, а также начальная температура образцов.



Рис.1. Экспериментальная установка

Табл. 1. Гранулометрический состав мелкого пылеватого песка

Размер частиц, мм	0,5	0,25	0,2	0,125	0,1	0,08	0,04	>0.04
Содержание частиц, %	7	29,75	16,25	31	8,75	3,75	3,25	0,25

**Исследуемые параметры термокарста.** В ходе эксперимента проведены прямые измерения: динамика фронта протаивания слоистого мерзлого грунта и изменение температуры воды  $T$  на границе вода- грунт. Также определены косвенные параметры процесса термокарста: энтальпия и скорость движения границы протаивания. Энтальпия (теплосодержание) воды определялась по формуле  $H = C_p (t - t_0)$  Дж/г, где  $T$  – температура

воды,  $C_p, \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot ^\circ\text{C}}$  - удельная теплоемкость, соответствующая температуре измеряемой воды,

$t_0 = 0^\circ\text{C}$ ,  $C_p = 4,218 \frac{\text{Дж}}{2 \cdot ^\circ\text{C}}$ , при  $t=2,5^\circ\text{C}$ . Закон движения границы

протаивания принят:  $L(\tau) = \sqrt{\alpha \cdot \tau}$ , где коэффициент  $\alpha = \frac{L^2}{\tau}$ . Скорость движения границы протаивания  $V(\tau)$  соответственно:

$$V(\tau) = \frac{dL}{d\tau} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\alpha}{\tau}}; V(\tau) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{L^2}{\tau^2}} = \frac{L}{2\tau}$$

**Анализ результатов экспериментальных исследований.** Динамика фронта протаивания слоистого мерзлого грунта нелинейно изменяется со временем (рис.2). Характерным является неоднородный ход кривых, что, по-видимому, связано с динамикой процесса теплообмена при протаивании. Глубина со временем увеличивается, однако скорость движения границы протаивания уменьшается, это связано с тем, что на глубине  $\sim 1\text{см}$  находится прослойка льда, значительно замедляющая протаивание. Однако, после плавления слоя льда, глубина протаивания резко возрастает: мерзлый грунт достаточно прогрелся до температур близких к области фазовых переходов. Получены данные о изменении температуры воды на границе вода–грунт в динамике. Характер процесса определяется слоистой структурой модели грунта и нелинейно изменяется со временем (рис.3). Небольшие скачки в температуре связаны с температурой воздуха ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ), абсолютные значения завышены на  $\sim 3^\circ\text{C}$  за 120 с, что было обусловлено инерцией электронного термометра от комнатной температуре - к измеряемой.

**Анализ результатов расчетов.** Зависимость теплосодержания воды  $H$  от времени  $t$  протаивания показана на рис.3. Так как энтальпия пропорциональна температуре воды, то и зависимости меняются по тому же закону. Именно теплосодержание воды – как носителя тепловой энергии, и его изменение определяют нелинейный характер процесса протаивания. Коэффициент теплообмена конкретная величина, которая определяется свойствами грунта – его дисперсностью, температурой и льдистостью. На рис.5. представлено изменение  $V(\tau)$  при начальной температуре воды  $2,5^\circ\text{C}$ . Характерной особенностью является экстремальная нелинейная зависимость:  $V(\tau)$  зависит от льдистости грунта и его дисперсности. Это связано с тем фактом, что при росте ледяных включений затрачивается больше энергии на плавление льда, чем на непосредственный нагрев самой породы. Графики имеют максимум: с течением времени  $V(\tau)$  сначала увеличивается, а потом выходит на стационарный режим

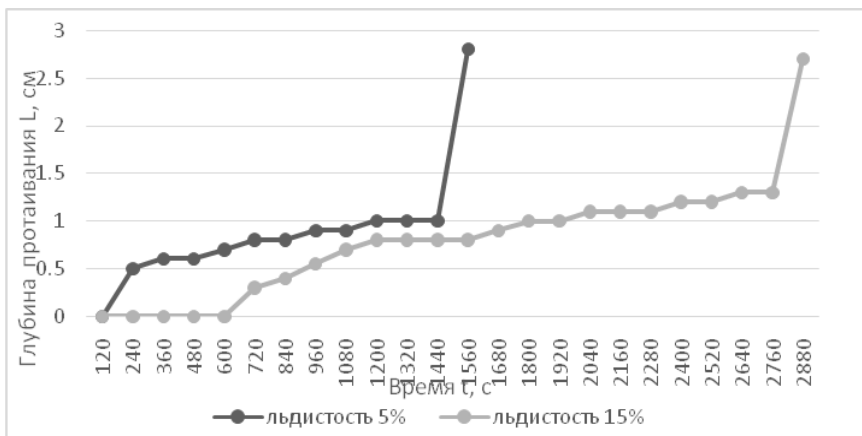


Рис. 2. Динамика фронта протаивания слоистого мерзлого грунта при льдистости 5% и 15% и начальной температуре воды  $t=2,5^{\circ}\text{C}$



Рис. 3. Изменение температуры воды  $t$  на границе вода-грунт при льдистости 5% и 15% и начальной температуре воды  $t=2,5^{\circ}\text{C}$

**В заключение отметим**, в работе удалось систематизировать условия, факторы развития процесса и причины, его вызывающие. Установлено, что рост  $V(\tau)$  приводит к уменьшению толщины талой прослойки. При росте льдистости  $V(\tau)$  замедляется, толщина талой прослойки уменьшается. Увеличение температуры воды на границе с мерзлым грунтом, способствует росту талой прослойки, оттаивание породы происходит быстрее. Перепад температуры водного потока сильнее влияет на скорость протаивания, чем перепад температуры в области ММП.



Рис.4. Зависимость теплосодержания воды  $H$  от времени  $t$  при температуре воды  $2,5^{\circ}\text{C}$

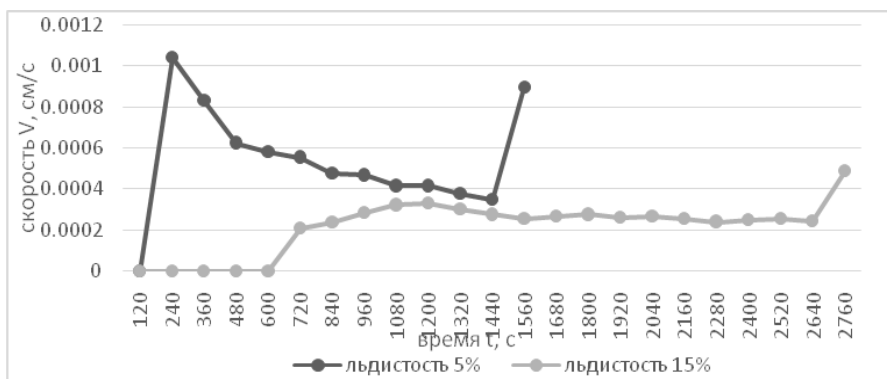


Рис.5. Изменение скорости движения границы протаивания при температуре воды  $2,5^{\circ}\text{C}$

### Литература

1. Ананенков А.Г., Ставкин Г.П., Лобастова С.А., Хабибуллин И.Л. Экологические основы землепользования при освоении и разработке газовых и газоконденсатных месторождений Крайнего Севера. – М.: Недра, 2000.-316 с.



## **ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОЭРОЗИИ ДЛЯ СЛОИСТЫХ ГРУНТОВ КРИОЛИТОЗОНЫ**

Лобастова С.А., Пушкарева Т.А., Вороненко Е.С.  
Башкирский государственный университет

Изучение термоэрозии является актуальной проблемой в связи с освоением территорий субарктической зоны, сопровождаемое интенсивным техногенным воздействием на поверхностный слой криолитозоны. Следствием термоэрозии являются возникновение промоин и развитие термоэрозионного оврагообразования, изменение ландшафтов и нарушение устойчивости объектов техносферы.

Работа посвящена физическому моделированию термоэрозии при горизонтальном размыве. Процесс термоэрозии исследован на специально разработанной модели слоистых мерзлых грунтов. Изучено взаимодействие процесса термоэрозии с техносферой в природно-технических системах с помощью модели магистрального трубопровода.

**Особенности термоэрозионного процесса.** Термоэрозия – это процесс разрушения пород и вытаивания содержащегося в них подземного льда под совокупностью теплового и механического воздействия текущей воды на многолетнемерзлые грунты. Собственно, эрозия образуется в результате совместного протекания трех сопутствующих процессов: разрушения почв и грунтов – эрозия структуры, перемещения частиц транспорт и отложения вынесенных частиц – аккумуляция.

Важнейшей особенностью мерзлых пород является присутствие в них льда. В районах Крайнего севера в разрезах часто встречаются повторно-жильный лед, ледяные жилы, линзы льда. Мощност таких ледообразований достигает десятков сантиметров и метров, и они могут образовывать определенные горизонты и зоны повышенной льдистости.

Описанный характер термоэрозионных процессов в природе учитывался при физическом моделировании в лабораторных условиях.

**Термоэрозия в районах прокладки трубопроводов.** Магистральные трубопроводы в условиях Крайнего севера зачастую прокладываются наземным способом на пересеченной местности. Трассы этих трубопроводов могут пересекать водораздельные участки ландшафта с различными типами грунтов от многолетнемерзлых до талых, от торфяных до скалистых, и с различными природно-климатическими условиями. При этом образуются нарушения при строительстве и обслуживании теплопроводной изоляции, что и стимулирует возникновение и развитие термоэрозии вдоль прокладки на склонах водоразделов и термоэрозионные овраги. Это приводит к провисанию или даже разрушению трубопровода.

В условиях физического моделирования мы учитывали наиболее опасную наземную прокладку трубопровода.

**Методика создания модели слоистых грунтов** специально разработана для лабораторных экспериментов, поскольку эта модель наиболее приближена к природным условиям криолитозоны. Во-первых, за счет содержания ледяной прослойки в мерзлом грунте, во-вторых – включением торфа в мерзлый поверхностный слой.

Исходными параметрами в ходе эксперимента являются плотность сухого грунта, пористость, водонасыщение, а также начальная температура образцов мерзлого грунта. Фиксировалась температура грунта (264,4К), глубина размыва и протаивание от времени.

Исследуемые образцы слоистых грунтов готовились следующим образом в течение 1 суток:

1) Мелкий, пылеватый песок криолитозоны или торф, смешанный с мелким пылеватым песком в соотношении 1:1 (ТПС), помещается в кюветы и уплотняется. Грунт насыщается водой 5% и 15% (в случае ТПС 15% и 30%);

2) Кюветы замораживаются с выстойкой для получения однородного мерзлого массива, высота которого равна  $h_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}$  ;

3) Поверх замороженного слоя грунта кладется прослойка льда мощностью  $\Delta d = h_2 - h_1$ , где – мощность двух слоев: песка и льда;

4) Затем эти два слоя снова замораживаются с выстойкой для получения однородного мерзлого массива  $h_1 + \Delta d$  ;

5) Поверх исследуемых образцов со льдом помещается верхний слой грунта (мелкий пылеватый песок или ТПС)  $\Delta h_2$ , насыщенного водой соответственно 5%, 15% или 30%. Повторное замораживание с выстойкой.

При моделировании наземной прокладки трубопроводов использованы металлические трубки (МТ), выполненные с соблюдением коэффициента подобия для диаметра, толщины стенки и материала от параметров магистрального трубопровода (ГОСТ 20295-85). И в этом случае методика дополнялась следующим:

6) В верхний слой кладется металлическая трубка, которая является аналогом трубопровода, либо вдоль размывающего потока, либо перпендикулярно и присыпается сверху грунтом.

Плотности пористость грунта определяются по известным формулам, для массы сухого грунта, объема сухого грунта, объема насыщенного грунта. Плотность грунта, а пористость  $m = 0,9$ . Водонасыщенность талого грунта принимается равной пористости.

Плотность торфа также определяется по формуле для массы сухого грунта  $M_T = 0,15 \text{ кг}$ , объема торфа  $V_T = 670 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ , объем насыщенного торфа. Плотность торфа  $\rho_T = 223 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ .

### **Экспериментальная установка и порядок выполнения работы**

Представлена схема стенда для исследования термоэрозии [1]. Кювета с целью ограничения теплового воздействия окружающей среды на мерзлый грунт, покрыта теплоизолирующим материалом. Температура воды, подаваемой на размыв, регулируется в термостате, причем термостат выполнен как с возможностью подогрева, так и охлаждения воды. С целью управления механической энергией водотока водоподающее устройство выполнено с возможностью регулирования угла подачи воды, обеспечиваемого краном, что позволяет задавать расход потока воды и начальную скорость водотока. Приемник обеспечивает накопление вынесенного грунта. Отстойник пылевой составляющей грунта обеспечивает сбор вынесенной воды и пылевой составляющей грунта.

Кювета с подготовленными моделями мерзлого грунта устанавливается с углом наклона, имитирующим склон, под водоподающее устройство. Вода с заданным водотоком постоянного расхода  $Q$  и заданной температурой  $T \cong 275\text{K}$  поступает в кювету на термоэрозионный размыв. В процессе протаивания и размыва грунта, через заданный интервал времени, фиксируются глубина протаивания, и глубина размыва грунта, а также ширина и глубина потока воды. На выходе из камеры электронным термометром фиксируется температуры воды. В приемнике вынесенного грунта фиксируется масса вынесенного грунта. В отстойнике пылевой составляющей грунта определяется добавочная масса грунта и объем израсходованной воды. По окончании эксперимента грунт высушивается и взвешивается.

Каждый эксперимент проводился в 3 повторностях. Для всех групп экспериментов относительная погрешность в среднем  $\sim 5\%$ , максимальная –  $10\%$ . Абсолютная погрешность измерения глубины составила  $0,3\text{мм}$ .

### **Результаты экспериментальных исследований**

Динамика изменения глубины  $h(t)$  размыва песчаного грунта показана в зависимости от льдистости грунта  $G$  представлена на рис. 1 и с моделью МТ – на рисунке 2. Общий характер кривых  $h(t)$  нелинейный: глубины размыва со временем увеличиваются, однако темп неоднородный. Можно выделить 3 зоны: предельно-термоэрозионный размыв относительно холодного грунта (1); плавление прослойки льда (2); термоэрозионный размыв уже прогретого грунта (3). Глубина размыва тем больше, чем меньше льдистость грунта; так как при уменьшении льдистости грунта уменьшается затраты тепла на фазовый переход “мерзлый грунт-талый грунт”.

Можно так же обратить внимание в графиках на своеобразные «скачки» глубины размыва с последующим ее снижением. Это объясняется тем, что: во-первых, это зона плавления и исчезновения прослойки льда по мере протаивания грунта, а во-вторых, по мере протаивания грунта возникает

ложбина, которая со временем углубляется, и происходит обвал бортов, который приводит к увеличению грунта в углублении.

Из графиков, представленных ниже, можно понять, как влияет на глубину размыва наличие металлоконструкции (рис.2): процесс протаивания протекает значительно быстрее. Динамика глубины размыва 3-хслойного грунта с МТ, расположенной параллельно потоку воды протекает так же, как и когда МТ расположена поперек водотока, быстрее только на 200с. Это обуславливается тем, что модель МТ является помехой для воды, подаваемой на размыв, в результате чего изменяется механизм процесса и образуется термокарстовое подтопление.

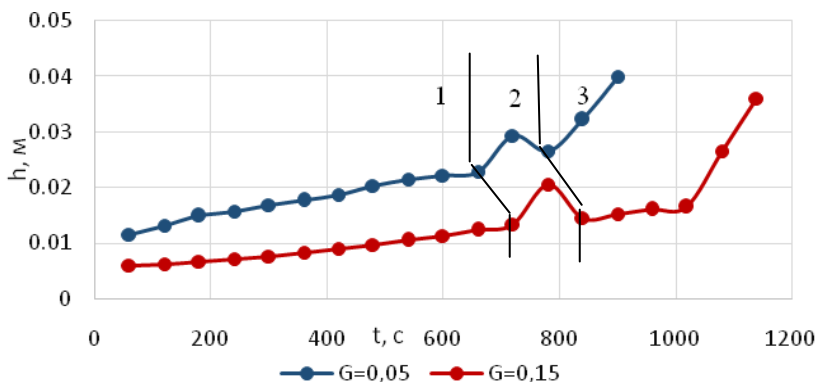


Рис. 1. Динамика глубины размыва 3-хслойного грунта (пылеватый песок – лед – пылеватый песок)

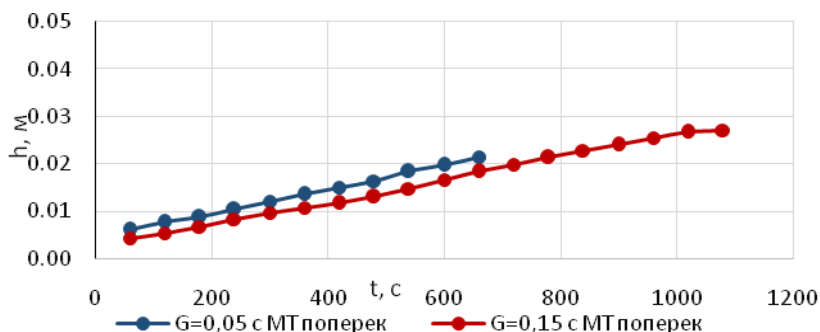


Рис. 2. Динамика глубины размыва 3-хслойного грунта с МТ (пылеватый песок – лед – пылеватый песок) перпендикулярно потоку воды

Ниже представлены динамики изменения глубины  $h(t)$  размыва торфо-песчаного грунта в зависимости от льдистости грунта  $G$  и расположения модели МТ в кювете (рис. 3-5).

Наличие модели МТ значительно ускоряет процесс размыва грунта почти в 2 раза (рис. 4-5). Но, сравнивая результаты с экспериментом с 3-хслойным песчаным грунтом, видно, что процесс размывания грунта протекает медленнее, поскольку торф, имея маленькую массу и легкую консистенцию, впитывает в себя поступающую воду, набухает и не позволяет вымывать грунт. Следовательно, поступающий поток воды не может быстро растопить жилу льда, находящуюся между слоями торфо-песчаной смеси.

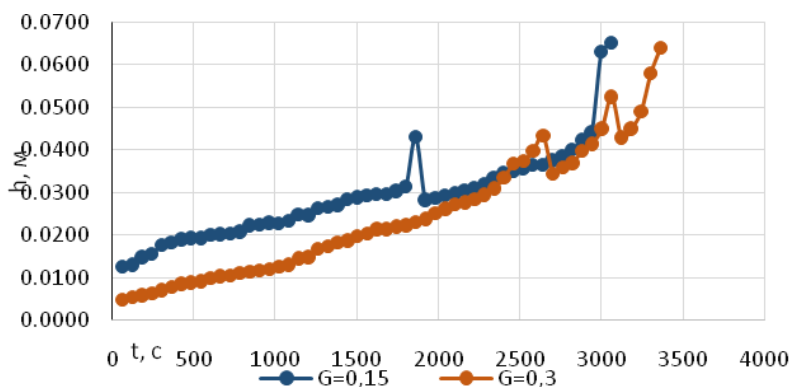


Рис. 3. Динамика глубины размыва 3-хслойного грунта (ТПС – лед – ТПС)

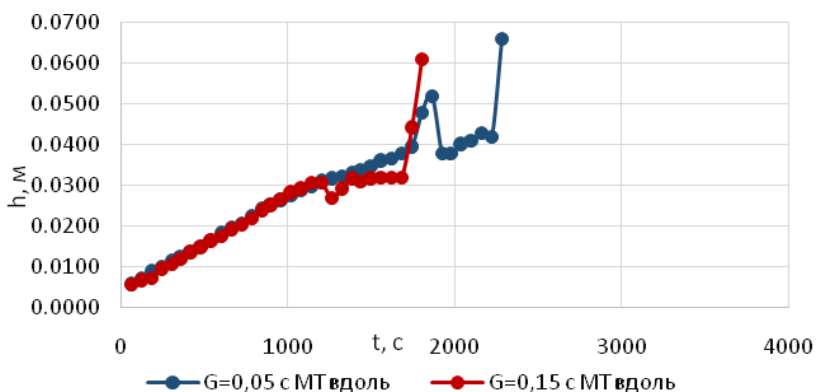


Рис. 4. Динамика глубины размыва 3-хслойного грунта с МТ параллельно потоку воды

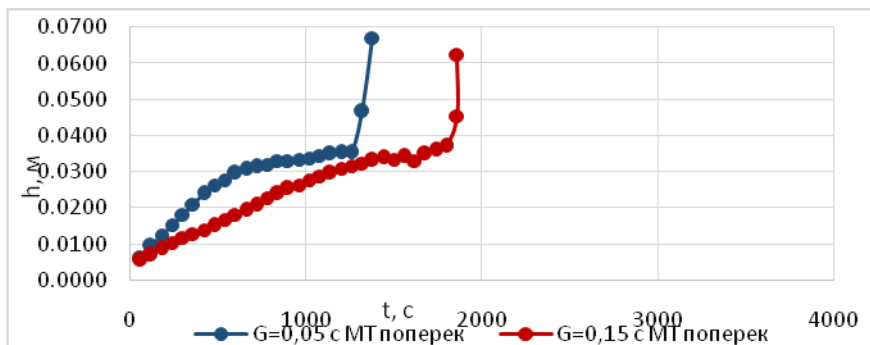


Рис. 5. Динамика глубины размыва 3-хслойного грунта с МТ перпендикулярно потоку воды

В заключении, глубина в 3-хслойной системе (ТПС – лед – ТПС) существенно ниже развития процессов в 3-хслойной системе (пылеватый песок – лед – пылеватый песок). После размытия прослойки льда для обеих систем, процесс значительно ускоряется в виду того, что лед, растаяв, дает дополнительную воду для размыва нижнего слоя грунта.

Наличие в модели «магистрального трубопровода» ускоряет процесс размыва грунта почти в 2 раза. В районах распространения многолетнемерзлых пород крайне нежелательна наземная прокладка трубопровода на склонах без теплоизолирующих материалов, так как это может послужить началом необратимого процесса термоэрозии. В случае расположения МТ вдоль склона преобладают процессы термоэрозии; для поперечного расположения - вероятно развитие термокарста.

Ввиду того, что экспериментальная модель была несовершенна: МТ была заморожена, и через нее в течение эксперимента текла вода, что соответствует существующему наличию заброшенных металлических конструкций в тундре. Необходимо закладывать МТ после заморозки, не допуская внутрь холодный водоток, т.к. температура газа поддерживается  $+20^{\circ}\text{C}$ .

Прогнозирование развития геокриологических процессов, и разработка методов защиты, ликвидации образования оврагов поможет обеспечить надежность эксплуатации сооружений нефтегазодобывающей отрасли в геотехнических районах крайнего севера и охраны ландшафтов.

#### Литература

1. Патент 126715 Стенд для моделирования горизонтального термоэрозионного размыва мерзлых грунтов.
2. Ананенков А.Г., Ставкин Г.П., Лобастова С.А., Хабибуллин И.Л. Экологические основы землепользования при освоении и разработке газовых и газоконденсатных месторождений Крайнего Севера. – М.: Недра, 2000. – 316 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ МНОГОКАНАЛЬНОГО РАЗВЕТВИТЕЛЯ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

Лопатюк А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Одним из наиболее важных устройств, относящимся к пассивным компонентам ВОЛС является оптический ответвитель. Ответвители широко используются при построении распределенных волоконно-коаксиальных сетей кабельного телевидения, а также в проектах полностью оптических сетей и при использовании технологий WDM и DWDM.

Ответвитель представляет собой два соединенных параллельных волновода, полученные имплантацией протонов в *GaAs* или в кристалле *LiNbO<sub>3</sub>* при легировании *Ti*. Реальные размеры волноводов: поперечные сечения  $3 \times 3$  мкм, увеличение показателя преломления  $\Delta n \sim 0,005$ , расстояние между волноводами 0 мкм.

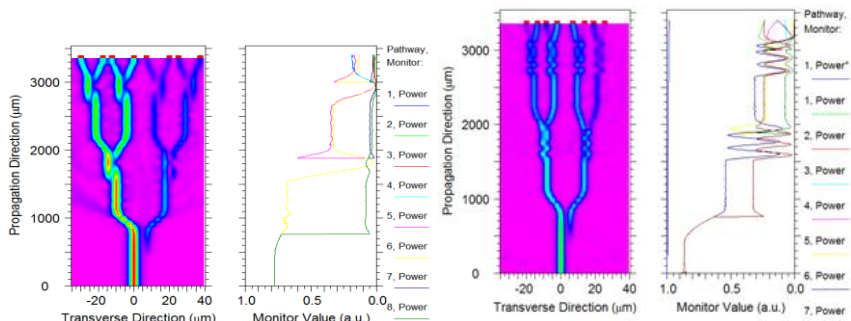


Рис.1. Распространение излучения  
в планарном оптическом ответвителе

Рассмотрим распространение излучения в планарном оптическом ответвителе. Как видно на рис.1, мощность в выходных каналах распределяется неравномерно, в первом случае  $\sim 60\%$  приходится на первые четыре канала, во втором случае мощность растекается по всем восьми каналам.

Исследуем, как меняется распределение излучения в ответвителе в зависимости от типа применяемого источника излучения. Входящее излучение может быть как одномодовым (рис.2,а), так и многомодовым (рис.2,б).

При одномодовом источнике излучения распространяется нулевая мода и поэтому, на рабочих диапазонах длин волн 630 – 800 нм и 1310 – 1550 нм видно, что выходная мощность во всех каналах осциллирует. Например, в первом канале сначала плавно убывает, затем плавно возрастает.

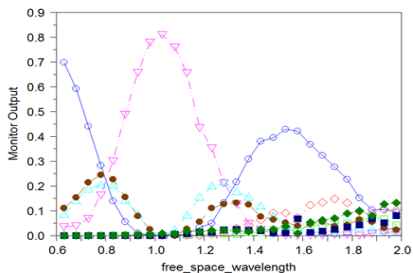


Рис.2а. Зависимость мощности выходных каналов от длины волны при одномодовым источнике излучения

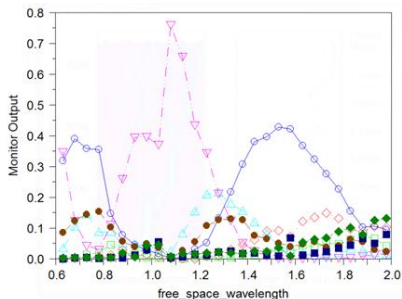


Рис.2б. Зависимость мощности выходных каналов от длины волны при многомодовым источнике излучения

Если сравнить с многомодовым источником излучения на этих же длинах волн (630 – 800 нм и 1310 – 1550 нм), то видим, что выходная мощность первого канала изменяется неравномерно. Это связано с тем, что кроме нулевой моды распространяются моды высших порядков, которые вносят свой вклад в распределение мощности.; мощностью волновода которого является суммой мод. Например, при длине волны 1410 нм выходная мощность пятого канала достигает своего максимума, в то время как выходные мощности третьего и восьмого канала сведены к нулю.

При сравнении Гауссовского (рис.3,а) источника излучения с источником с прямоугольной функцией излучения (рис.3,б) видно, что во втором случае полная мощность всего ответвителя уменьшается. Это объясняется тем, что излучение вводится в волновод с одинаковой мощностью по торцу, а т.к. числовая апертура мала, соответственно, мощность на краях торца попадает в оболочку и затухает.

При Гауссовском источнике излучения мощность в центре волновода больше, чем по краям, поэтому при вводе мощность не теряется, и достигает максимума.

Форма планарного ответвителя зависит от длины изогнутого участка, ширины волновода и разности показателей преломления волновод – подложка.

Рассмотрим, как меняется мощность выходных каналов от длины изогнутого участка при разных длинах волн (рис.4,а, б).



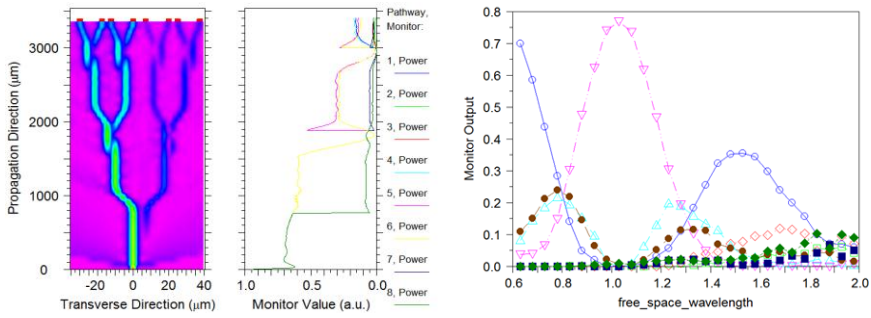


Рис.3а. Распространение излучения в разветвителе при Гауссовском источнике излучения и зависимость мощности выходных каналов от длины волны

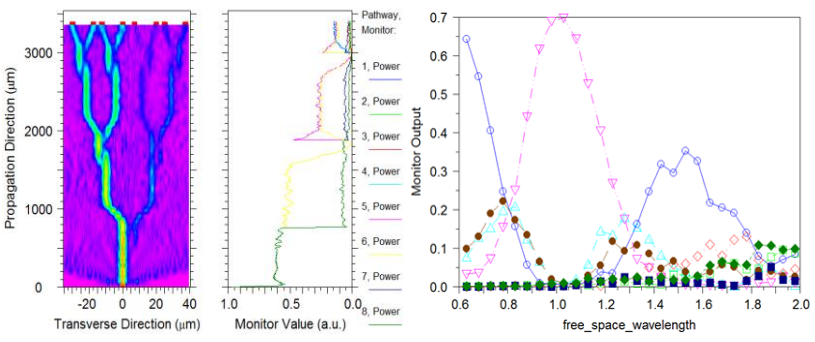


Рис.3б. Распространение излучения в разветвителе при источнике с прямоугольной функцией излучения и зависимость мощности выходных каналов от длины волны

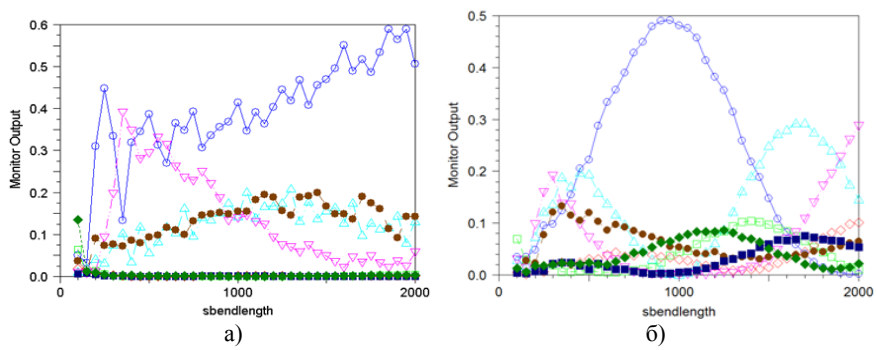


Рис.4. Зависимость мощности выходных каналов от длины изогнутых участков: а) при  $\lambda = 630$  нм, б) при  $\lambda = 1310$  нм

Сравним, как меняется мощность первого канала, если при  $\lambda=630$  нм первый канал осциллирует скачкообразно, то при  $\lambda=1310$  нм – более плавно изменяет свой характер. С увеличением длины волны период осцилляций уменьшается.

Как было упомянуто раньше, мощность выходных каналов зависит от ширины волновода (рис.5, а, б, в, г) и разности показателей преломления волновод – подложка (рис.6, а, б, в, г).

Итак, рассмотрев рис.5,а, б, мы видим, что мощности каналов также имеют осциллирующий характер. А на рис.5,в, г – мощности каналов изменяются плавно. Например, рассмотрим мощность пятого канала. При  $\lambda=630$  нм,  $l=400$  мкм и  $l=1000$  мкм – максимальная мощность выделяется при ширине волновода, равная 4 мкм, а при  $\lambda=1310$  нм,  $l=400$  мкм и  $l=1000$  мкм и ширине волновода равная 4 мкм – наблюдается минимальная мощность.

Таким образом, при изменении длины изогнутых участков и ширины волновода мы меняем форму ответвителя, и, используя модель, можем выбрать наиболее оптимальные значения этих параметров.

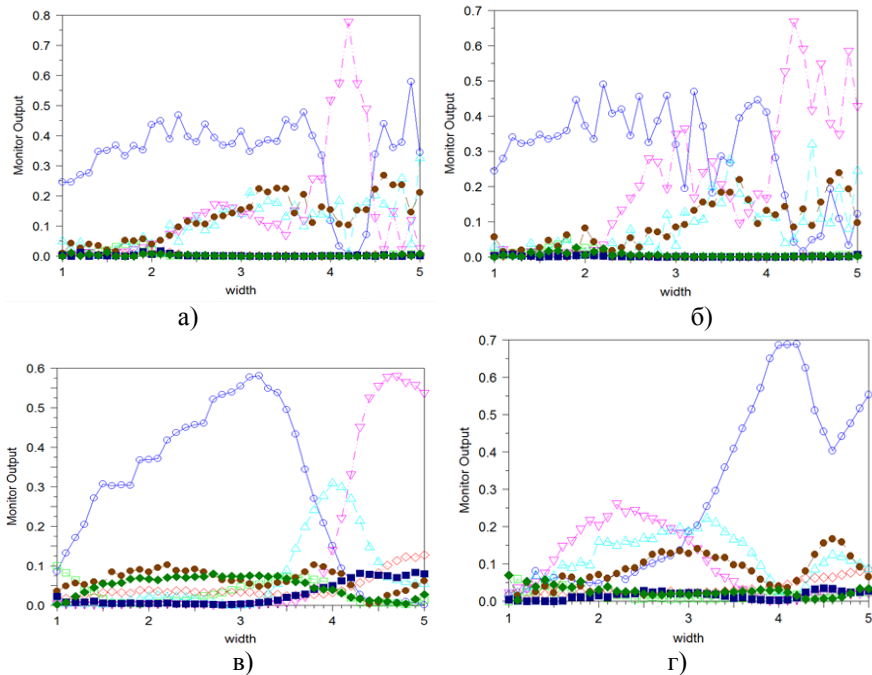


Рис.5. Зависимость мощности выходных каналов от ширины волновода при разных длинах волн и изогнутого участка: а)  $\lambda=630$  нм,  $l=400$  мкм; б)  $\lambda=630$  нм,  $l=1000$  мкм; в)  $\lambda=1310$  нм,  $l=400$  мкм; г)  $\lambda=1310$  нм,  $l=1000$  мкм

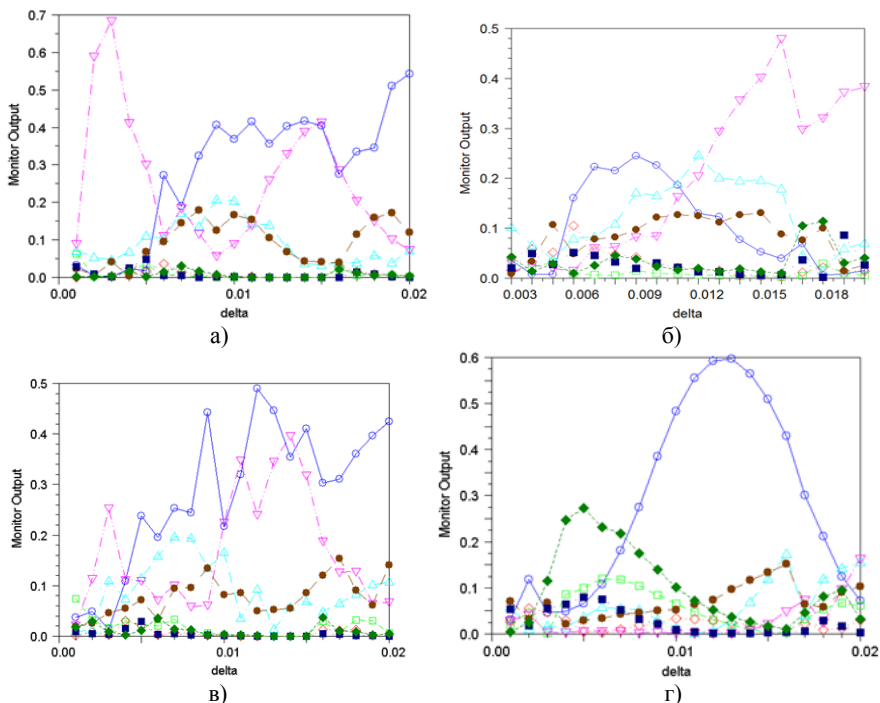


Рис.6. Зависимость мощности выходных каналов от разности показателей преломления волновод – подложка при разных длинах волн и изогнутого участка:  
 а)  $\lambda=630$  нм,  $l=400$  мкм; б)  $\lambda=630$  нм,  $l=1000$  мкм; в)  $\lambda=1310$  нм,  $l=400$  мкм;  
 г)  $\lambda=1310$  нм,  $l=1000$  мкм

Рассмотрим, как меняется выходная мощность каналов в зависимости от разности показателей преломления волновод – подложка. Рассмотрим на примере первого и пятого каналов. При  $\lambda=630$  нм,  $l=1000$  мкм мощность первого канала минимальна, а мощность пятого – максимальна. При  $\lambda=1310$  нм,  $l=1000$  мкм мощность первого канала достигает максимума, а мощность пятого - минимума.

Таким образом, можно заметить, что каждый канал ответвителя выделяет определённую длину волны. Это свойство можно использовать в оптических переключателях в полностью оптических сетях и в WDM технологиях. Применяя показанные методики моделирования и исследования сложных конфигураций оптических волноводов, можно оптимизировать параметры систем и снизить стоимость их проектирования.

### Литература

1. Интегральная оптика под редакцией Т. Тамира.-М.:Мир, 1978г.

2. Слепов Н.Н. Современные технологии цифровых оптоволоконных сетей связи.-М.:Радио и связь, 2000г.

3. Сагитов Р.Г., Лопатков А.В. Оптические направляющие среды и пассивные компоненты ВОЛС. Методические указания к спецпрактикуму.- Уфа: РИЦ БашГУ, 2000 г.

УДК 616.3

## **ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛОМБИРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Ф.З. Маркелов, Г.Р. Акманова

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В последние годы в стоматологии наблюдается стремительно совершенствование и создание новых композиционных материалов, адгезивных систем и технологий.

Начало использования композиционных материалов в стоматологии было положено в 1962 г. Р.Л. Бовеном. Он предложил материал, в котором вместо полиметилакрилатов использовался мономер БИС-ГМА в качестве матрицы, а в качестве наполнителя – кварц, обработанный силанами. Кроме этого, в 1965 г. Бунокор сделал вывод, что адгезия пломбировочного материала к тканям зуба существенно улучшается после предварительной обработки эмали фосфорной кислотой. Эти два научных достижения послужили предпосылками к развитию адгезивных методов реставрации тканей зуба.

Первые композиты были макронаполненные (размер частиц неорганического наполнителя от 10 до 100 мкм), от своих предшественников – быстротвердеющих пластмасс – они отличались высокой прочностью, сравнительно низкой усадкой (1,67 – 5,68%), хорошей адгезией к тканям зуба, плотным краевым прилеганием и удовлетворительной эстетикой.

Однако клиническое применение выявило ряд существенных недостатков: изменение цвета пломбы за счет шероховатости и стираемости пломбы (100-150 мкм в год) и зуба-антагониста, плохая полируемость.

В 1977 г. разрабатываются микронаполненные композиты (размер частиц неорганического наполнителя от 0,0007 до 0,04 мкм), применение которых в области фронтальных зубов позволяет получать высокие эстетические результаты, т.к. отсутствует шероховатость, эти материалы хорошо полируются, значительно снизилась и стираемость пломбы и зуба-антагониста.

Однако прочность микрофилов снизилась по сравнению с макрофилами, что ограничило их применение фронтальной группой зубов.

В 1980 г. появляются первые гибридные композиты, которые представляют собой смесь обычных крупных частиц и микрочастиц. Они характеризуются прочностью, незначительной стираемостью (менее 10 мкм в год), малой усадкой (менее 1 %), высокой эстетикой, хорошей полируемостью. Мелкодисперсные гибридные композиты (1985 г.) – размер частиц не более 1-2 мкм – отличаются универсальностью применения [1].

Важным моментом в истории развития композитов явилось изготовление материалов, полимеризующихся под воздействием энергии световых лучей. В 1970 г. опубликовано сообщение Буонокора о заливке фиссур материалом, полимеризующимся под воздействием ультрафиолетовых лучей, а в 1977 г. началось производство светотвердеющих композитов, полимеризующихся под воздействием видимого света (голубого 450 нм). Преимущество светотвердеющих композитов заключается:

- в отсутствии воздушной пористости, возникающей при смешивании двух паст химически отверждаемых композитов. Светоотверждаемые композиты представлены одной пастой;
- полимеризация происходит по команде, рабочее время не ограничено;
- не изменяется вязкость в процессе формирования;
- не изменяют цвета вследствие отсутствия третичного амина;
- возможно послойное нанесение, что значительно компенсирует усадку (у фотополимеров усадка минимальная среди композитов);
- эстетичность (поверхность гладкая за счет однородности, отсутствия воздушной пористости, не изменяют цвет, послойное нанесение позволяет комбинировать материал различных оттеков).

Недостатками светополимеров являются: высокая стоимость, продолжительное рабочее время, неоднородность полимеризации.

С появлением более совершенных композитов с высоким содержанием наполнителя стало возможным использование композитов для восстановления жевательных зубов. Наиболее удовлетворительные результаты достигаются при использовании негетерогенно микронаполненных или мелкодисперсных гибридных композитов.

Эти материалы могут служить альтернативной амальгаме, которая наряду с положительными свойствами (высокая прочность, устойчивость к стиранию и растворению, противокариозное действие, возможность постановки пломбы во влажной среде) отличается рядом нежелательных свойств: отрицательным влиянием на состояние организма и окружающую среду, отсутствием адгезии, несоответствием коэффициента теплового расширения амальгамы и твердых тканей зуба, не эстетичность.

При пломбировании фронтальной группы зубов композиты (кроме макронаполненных) имеют существенные преимущества: высокая

эстетичность, устойчивость цвета, хорошая полируемость, прочность в сравнении с другими пломбирочными материалами.

Основными компонентами композитов являются органическая матрица и неорганический наполнитель.

В качестве матрицы в большинстве композитов используют мономерную систему БИС-ГМА (бисфенол-А-глицидил метакрилат). Это мономер с высоким молекулярным весом, служит в качестве отверждающей жидкости со сравнительно небольшой усадкой (около 5 %). Матрица имеет полимеризационную усадку примерно 21 %. Кроме того, в качестве мономера при изготовлении композитов применяются уретандиметакрилаты, декандиолдиметакрилаты, триэтилен гликолдиметакрилаты, благодаря чему можно снизить вязкость и время полимеризации композитов.

Вторым основным компонентом композитов является неорганический наполнитель. Применяются размельченные частицы кварца (двуокиси кремния), фарфоровой муки, бариевого стекла и других веществ, определяющих механическую прочность, консистенцию, рентгеноконтрастность, усадку и термическое расширение композита.

Неорганический наполнитель подвергается обработке поверхностно активным веществом типа диметилдихлорсилан, обеспечивающим хорошее сцепление с органической матрицей и влияющим на прочность материала.

Кроме того, дополнительными компонентами матрицы являются:

- 1) полимерный ингибитор (монометилэфир, гидроквинона) для увеличения рабочего времени и сроков хранения материала;
- 2) катализатор для начала полимеризации (метилэфирбензоин или кампферохинон у фотополимеров, перекись бензоила в композитах химического отверждения);
- 3) дополнительный ускоритель полимеризации – дегидроэтил толуидин, в композитах химического отверждения;
- 4) светопоглотитель ультрафиолетовых лучей – гидросиметоксибензофенон, для улучшения цветостабильности;
- 5) красители.

Различные композиционные материалы обладают неодинаковыми свойствами, зависящими от их структуры и состава. Состав и структура композитов непосредственно определяют его физические показатели: модуль эластичности, твердость, усадку, водопоглощение, термическое расширение. Особое внимание уделяется оптическим свойствам, цветоустойчивости, консистенции, истираемости пломбы и антагониста, структуре поверхности, краевому прилеганию при оценке клинических результатов пломбирования композитами. Только суммарная оценка клинических и физических показателей позволяет объективно оценить

свойства композитов, так как высокие физические показатели не всегда сопровождаются удовлетворительными клиническими результатами.

Важным свойством при восстановлении зубов в боковых участках, где преобладают значительные жевательные нагрузки, является модель эластичности. Материал с низким модулем будет деформироваться, и ломаться под действием жевательных сил. Композиты с низким содержанием наполнителя наиболее подвержены поломкам (микрофилы).

Особое значение имеет сопротивляемость к истиранию. Прочность и твердость необязательно отражают сопротивляемость к истиранию. Твердость материала зависит от состава матрицы, типа наполнителя и степени наполнения. Обычно более твердые материалы имеют наибольшую степень наполнения (загрузки наполнителем). Модификация наполнителей позволила улучшить сопротивляемость к истиранию. Использование больших частиц наполнителя 50-150 мкм приводит к значительной истираемости – 100 – 150 мкм в год. При этом жевательные нагрузки передаются через частички наполнителя на матрицу, что приводит к возникновению микротрещин и ослаблению поверхностей композита. Величина истираемости современных материалов снижена до 10 мкм и, менее 7-8 мкм.

Коэффициент температурного расширения так же зависит от количества неорганического наполнителя. Несоответствие этого коэффициента между зубными тканями и материалов приводит к образованию микрощелей и вторичному кариесу [2].

Акриловые полимеры адсорбируют воду, и композиты не являются исключением. Светоотверждаемые композиты особенно подвержены гидролизу, т.к. не только активно адсорбируют воду, но и содержат растворимые компоненты. Светоотверждаемые микрофилы также активно сорбируют воду в силу низкого содержания наполнителя и малого размера частиц. Адсорбция воды снижает модуль эластичности и прочность композита, увеличивая также и истираемость. Усадка является одним из наиболее серьезных недостатков полимерных материалов, способствуя возникновению микрощелей в зоне прилегания к поверхности полости, проникновению ротовой жидкости, бактериальных токсинов, что способствует пульпарной чувствительности, окрашиванию краев прилегания и вторичному кариесу. Большинство композитов имеет полимеризационную усадку в пределах 0,5-0,7 %, в то время как усадка быстротвердеющих не наполненных пластмасс достигает 21 %. Полимеризационная усадка наиболее выражена у композитов типа порошок-жидкость (от 1,67 % до 5,68 %) и в наименьшей степени у фотополимеров. Нейтрализация полимеризационной усадки достигается более высоким содержанием неорганического наполнителя, применением дентиновых связывающих (бондинговых) агентов, и инкрементным (послойным)

заполнением и полимеризацией, добавлением спироортокарбонатов в количестве 5-30 %, способствующих расширению пломбировочных материалов на 0,3-0,8 % в процессе полимеризации.

Благодаря возможности модификации уже существующих и разработки новых органических матриц и неорганических наполнителей композитов, перспективы улучшения физико-химических свойств этих материалов практически неограниченны.

### **Литература**

1. А.И. Рыбаков, В.С. Иванов, Д.М. Каральник. Пломбировочные материалы. - М.: Медицина. 1982. 176 с.

2. [С.А. Теодорович](#), [Н. Козионова](#), [О. Пильщикова](#) Пломбировочные материалы. Их свойства и применение. – М.: [Издательство Российского Университета дружбы народов](#). 2006. 40 с.

УДК 536.2, 519.63

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ВЫСОКОВЯЗКОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЖИДКОСТИ**

Мирошниченко В.Ю. Бухмастова С.В. Мусин А.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

### **Введение**

Нефтедобыча означает не только большие экспортные доходы, но и серьезную угрозу природной среде. На любом крупном НПЗ есть хранилища отходов, так называемых шламов. Сегодня остро стоят вопросы переработки и утилизации нефтешламов и рекультивации почв после загрязнения нефтепродуктами. Нефтешламы или нефтяные шламы - это отходы, полученные в процессе переработки нефтепродуктов. Они могут быть как природного, так и техногенного происхождения, но независимо от того, как они получились, нефтешламы являются опасными экологическим соединениями [5]. По своей сути нефтешлам - это сложная смесь, состоящая из нефтепродуктов, воды и механических примесей. Такой состав образует стойкую, не расслаивающуюся, эмульсию, имеющую высокую вязкость, что в свою очередь осложняет процесс ее добычи и транспортировки к местам переработки и утилизации [3].

Один из основных способов уменьшения вязкости таких сред является тепловое воздействие на них. Математическое моделирование процесса теплопереноса в таких средах позволит повысить эффективность теплового воздействия [1]. Данная работа посвящена моделированию процесса теплопереноса в емкости, заполненной нефтяным шламом.



### Постановка задачи

Предполагается, что имеется емкость, заполненная нефтяным шламом, которая в начальный момент времени находится при комнатной температуре ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ). С левой стороны емкости поддерживается постоянная температура равная  $90^{\circ}\text{C}$ , правая сторона теплоизолирована (Рис1).

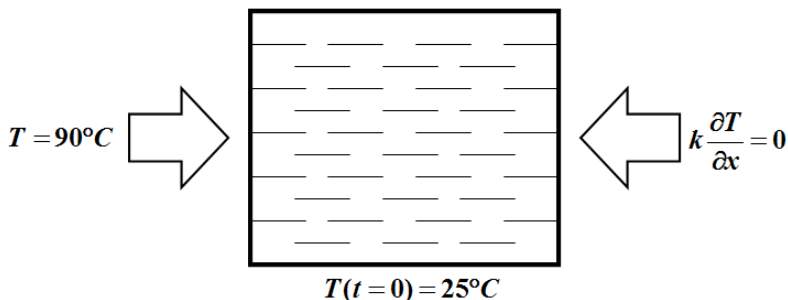


Рис. 1 Схема лабораторной установки

Математическая модель включает в себя одномерное уравнение теплопроводности:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость;  $\rho$  – плотность;  $k$  – коэффициент теплопроводности.

С левой стороны емкости поддерживается постоянная температура равная  $90^{\circ}\text{C}$ , а правая сторона теплоизолирована.

$$T|_{x=0} = 90^{\circ}\text{C} \qquad k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=L_x} = 0$$

Считается что коэффициент теплопроводности зависит от температуры:

$$k = k_0 + b(T - T_0)$$

где  $T_0$  - начальная температура;  $k_0$  - коэффициент теплопроводности при начальной температуре;  $b$  - температурный коэффициент теплопроводности.

### Результаты вычислений

Для решения такого уравнения используется метод контрольного объема по неявной схеме [2]. Если предполагать что теплопроводность среды постоянна при любых градиентах температур, то распределение тепла по пространству в различные моменты времени будет представлено следующим образом (Рис.2). Видно, что жидкость с течением времени разогревается равномерно.

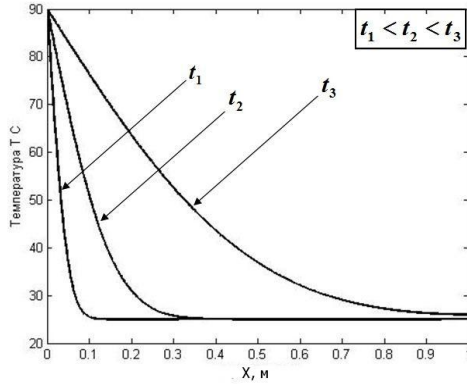


Рис. 2 Распределение температуры по пространству при  $k=\text{const}$

Рассматриваемый в данной работе нефтешлам представляет собой тяжелую углеводородную систему, при низких температурах практически не текучую и слабо теплопроводную. В работе Ковалевой Л.А. и др. [4] была получена температурная зависимость вязкости нефтяного шлама, которую аппроксимировали в виде двух экспонент.

$$\eta(T) = \begin{cases} \eta_{0_1} \exp(-\gamma_1(T - 35,5)) & 35,5 < T < 54,2 \\ \eta_{0_2} \exp(-\gamma_2(T - 54,2)) & 54,2 < T < 75,0 \end{cases}$$

где  $\eta(T)$  – вязкость углеводородной жидкости,  $\eta_{0_1} = 1460$  Па·с – вязкость углеводородной жидкости при температуре 35,5°С;  $\eta_{0_2} = 0,228$  Па·с – вязкость углеводородной жидкости при температуре 54,2°С;  $\gamma_1 = 0,497$  К<sup>-1</sup> – температурный коэффициент в диапазоне 35,5ч54,2°С;  $\gamma_2 = 0,031$  К<sup>-1</sup> – температурный коэффициент в диапазоне  $T > 54,2$ °С.

В этой же работе, в ходе математического моделирования теплового воздействия на нефтяной шлам, было установлено, что, начиная с некоторой температуры, эффективная теплопроводность дополнительно резко увеличивается.

На рис.3 приведено графическое представление температурной зависимости вязкости. Из этого рисунка видно, что начиная с температуры равной 35,5 градусов, вязкость нефтешлама изменяется на несколько порядков. Такая зависимость объясняется плавлением парафиновых фракций, содержащихся в нефтяном шламе. В такой жидкости при достаточно больших градиентах температуры могут возникать различные конвективные потоки и режимы турбулизации жидкости. При этом эффективная теплопроводность нефтешлама становится гораздо выше

табличной (молекулярной). Поэтому такая жидкость в тепловом отношении будет представлять собой аналог весьма теплопроводного твердого тела [4].

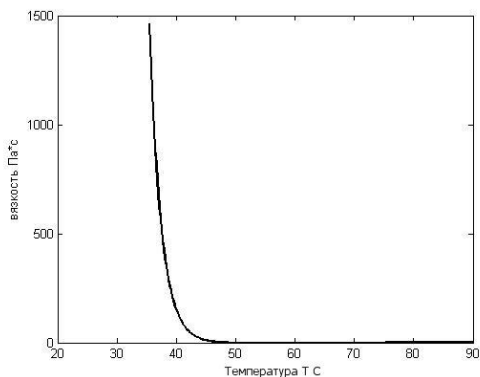


Рис. 3 Зависимость вязкости нефтешлама от температуры

Учитывая эту зависимость, можно говорить о том, что эффективная теплопроводность может сильно меняться в зависимости от большего или меньшего влияния конвективной составляющей теплопереноса. Величина эффективной теплопроводности в данной работе задается значением температурного коэффициента теплопроводности. Значение этого коэффициента определяется теплофизическими характеристиками рассматриваемой жидкости и может меняться в широких пределах. На рис.4 приведены кривые распределения вязкости нефтешлама в один и тот же момент времени при разных значениях температурного коэффициента теплопроводности.

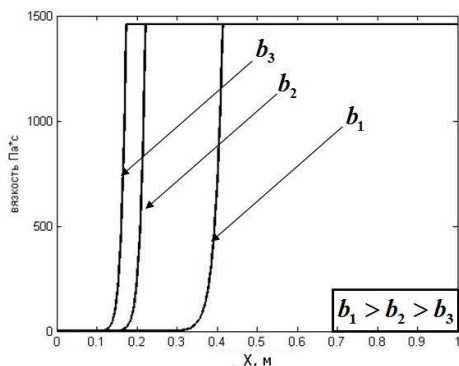


Рис. 4 Распределение вязкости нефтешлама по пространству

Из графика видно, что чем больше становится эффективный коэффициент теплопроводности, тем дальше распространяется фронт

резкого увеличения вязкости. Такое поведение связано с изменением скорости распространения тепла в среде с увеличением эффективного коэффициента теплопроводности (Рис.5).

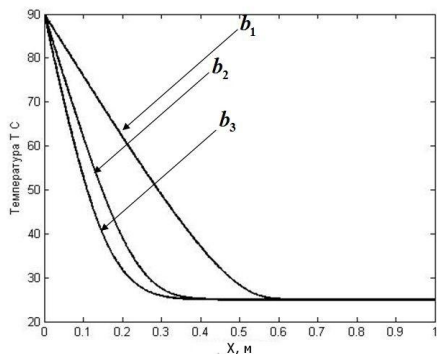


Рис. 5 Распределение температуры при различных значениях температурного коэффициента теплопроводности

Влияние данной зависимости на процесс теплопереноса можно наглядно проследить на графике динамики разогрева жидкости (Рис.6). Из графика видно, что для того чтобы разогреть объем жидкости до определенной температуры ( $70^{\circ}\text{C}$ ), необходимо затратить разное время в зависимости от величины температурного коэффициента теплопроводности. Засчет механизма конвективного переноса тепла, время разогрева жидкости на порядки увеличивается. Таким образом, весь объем разогревается быстрее при большем значении коэффициента теплопроводности.

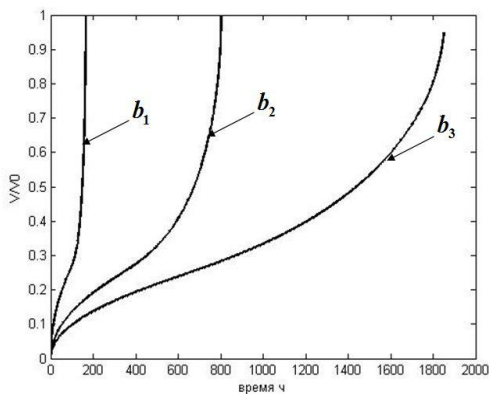


Рис.6 Динамика разогрева жидкости при разных значениях температурного коэффициента теплопроводности

### **Заключение**

В результате выполненной работы построена математическая модель процесса переноса тепла в высоковязкой углеводородной жидкости, теплопроводность которой зависит от температуры. В результате численного решения было показано, что с ростом температурного коэффициента теплопроводности, который в данной работе связан с интенсификацией конвективного переноса тепла, скорость переноса тепла в жидкости увеличивается в несколько раз.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание №3.1251.2014/К) и РФФИ (грант № 14-01-97005).

### **Литература**

1. Ковалева Л.А., Мусин А. А., Киреев В.Н. Моделирование процессов тепло - и массопереноса в углеводородной жидкости при индукционном нагреве // ПМТФ. 2009. Т. 50, № 1. С. 95-100.

2. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. // Москва. Энергоатомиздат. 1984. 122 с.

3. Хайдаров Ф.Р. Нефтьшамы. Методики переработки и утилизации // 2003. с. 10-12.

4. Л. А. Ковалева, Н. М. Насыров, В. И. Максимочкин, Р.Р.Суфьянов Изучение теплопроводности высоковязких углеводородных систем методом экспериментального и математического моделирования // ПМТФ. 2005. С.

5. Гронь В.А, Коростовенко В.В, Шахрай С.Г, Капличенко Н.М, Галайко А.В Проблема образования, переработки и утилизации нефтьшамов // 2013. С. 159-162.

УДК 539.21; 539.12.04

### **ПЛОТНОСТЬ ИМПУЛЬСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ**

Мукашев К.М.

Казахский национальный университет имени Абая, г. Алматы, Казахстан

Анализируя экспериментальные спектры угловой корреляции, энергетического или временного распределения аннигиляции позитронов, можно извлечь ценную информацию о характеристиках и физических свойствах изучаемых материалов путем идентификации самого механизма взаимодействия позитронов с электронной структурой, за одно и со структурными нарушениями кристалла. При этом справедливости ради следует отметить о том, что появление самого метода извлечения этой информации связано с именем Стюарта [1], который впервые установил связь между экспериментально измеряемой скоростью счета двухфотонной

аннигиляции  $I(q)$  и плотностью импульсного распределения электронов. Хотя эти зависимости не вполне корректно учитывают кинематику данного процесса, тем не менее, путем введения необходимых поправок, связанных с описанием статически распределенных экспериментальных данных гладкой функцией, можно восстановить явный вид плотности импульсного распределения  $c(P)$  или  $N(P)$ . Учитывая, что аннигиляция позитронов имеет равновероятный характер с электронами различных импульсов, то функцию  $N(P)$  можно представить как распределение электронов по импульсам.

В то же время результаты исследования 34 - металлов, полученные Стюартом [1], позволяют классифицировать эти металлы на отдельные группы по определенным признакам. Для одной группы характерно наличие резкого спада зависимости  $N(P)$  при энергии, равной энергии Ферми ( $E = E_F$ ), для других обнаружены более - менее плавное снижение этой зависимости. Для металлов, в которых происходит постепенное заполнение  $d$  - оболочки, характерным является последовательное увеличение скорости спада  $N(P)$  на стороне с большим импульсом, что свидетельствует об увеличении роли электронов  $d$  - полосы в процессе аннигиляции. Кроме того, было установлено возникновение сильного размытия  $c(P)$  для одних металлов при переходе из твердого в жидкое состояние (Bi, Ga, Hg, Sn, Sb, Te), а для других (Al, Cd, Zn, In, Pb) данный эффект проявляется при нагреве в твердом состоянии, но исчезал после плавления. Третья группа металлов (Na, Li, Se, Tl) вовсе не проявляет никаких признаков размытия функции  $c(P)$  ни в твердом, ни в жидком состояниях. Правда, определенного механизма наблюдаемых явлений не было предложено. Возможно, здесь имеет место влияния изменения степени ближнего или дальнего порядков в процессе нагрева или образования возбужденного электрон - дырочного состояния, возникающего в результате аннигиляции позитронов, которое в одних металлах может проявиться в результате плавления, в других - до плавления, а в третьих могут вовсе не обнаруживаться. Тем не менее, они свидетельствуют, с одной стороны, о сложности самого процесса взаимодействия позитронов с электронной подсистемой металла, с другой - о необходимости продолжения тщательных исследований в этом направлении.

В связи с этим, опираясь на предложенный в работе [2] метод восстановления плотности импульсного распределения электронов были изучены плотности импульсного распределения  $c(P)$  и распределение электронов по импульсам  $N(P)$  для некоторых металлов в зависимости от их состояния. Программа обработки допускает усреднять результаты расчета  $c(P)$  и  $N(P)$  для нескольких спектров, измеренных для одного и того же состояния образца. Это позволяет существенно снизить погрешности расчета в определении  $c(P)$  и  $N(P)$ , что очень важно для оценки уровня эффекта от внешних воздействий. В качестве примера на рис. 1 были

представлены усредненные из результатов двух измерений распределения этих зависимостей для Al в единицах  $10^{-3}mc$  (здесь  $m$ - масса покоя частицы;  $c$  – скорость света). Видно, что плотность  $c(P)$  для отожженного материала представляет близкую к распределению Ферми - Дирака кривую, имеющую плоскую вершину (в пределах погрешностей расчета) и достаточно резкий спад в области  $P < 10mc$ .

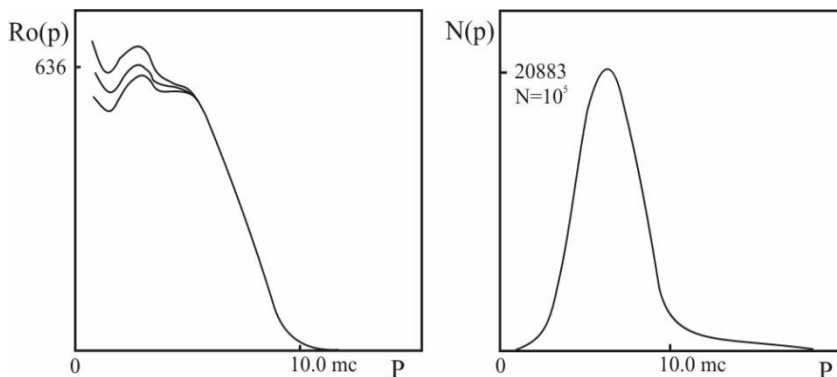


Рис. 1. Расчетная плотность импульсного распределения  $e^-e^+$  - пар в отожженном алюминии

Степень размытия  $c(P)$  от распределения Ферми - Дирака определяется состоянием валентных электронов в кристаллической решетке металла, когда теория свободных электронов не всегда является приемлемой для описания состояния электронов проводимости. Максимальная погрешность расчета  $c(P)$  наблюдается в области вершины кривой. Несмотря на достаточно точное описание статически распределенных данных гладкой кривой, скорость ее изменения в области максимума спектра остается низкой, что и вносит основной вклад в значение погрешности расчета производной. В области склона, несмотря на снижение скорости счета  $I(q)$ , погрешность определения значения каждой точки не превышает двух ее толщин и поэтому практически сливается с самой точкой, затем несколько возрастает вновь в области «хвоста» кривых, где скорость изменения  $I(q)$  также не велика. Кроме того, эффект от внешних воздействий в данном случае проявляется в области вершины и на склонах кривых и значительно превышает погрешности расчета. Поэтому в большинстве случаев зависимости  $c(P)$  и  $N(P)$  будут представлены без указания пределов отклонения.

С целью сравнения зависимостей  $c(P)$  и  $N(P)$  для простого и переходного металлов, на рис. 2 в одном масштабе построены соответствующие кривые для Ti и Al, имеющих исходное отожженное состояние. Видно, что плоская

вершина кривых  $\rho(P)$  для обоих металлов находится на одном уровне, но наклонная ее часть для Ti начинается значительно раньше, при малых импульсах и завершается позже, при больших импульсах, чем для Al, свидетельствуя о степени размытия импульсного распределения и соответствующих различиях в состояниях и концентрациях носителей заряда в металлах.

Распределение электронов по импульсам  $N(P)$  для Al представляется более вырожденной кривой, которая занимает узкую область по оси абсцисс, тогда как для Ti оно представляет более пологую и размытую кривую, проходящую в области малых импульсов ниже, а при больших импульсах ( $P \gg 10$  мс) - выше соответствующего распределения для Al. В то же время легирование титана алюминием в пределах изученных концентраций практически не вносит заметных изменений на формы  $\rho(P)$  и  $N(P)$ . Такая же картина наблюдается для большинства других сплавов Ti. В связи с этим здесь будут приведены только наиболее характерные зависимости. При этом относительно монокристаллов германия следует остановиться особо, поскольку в спектрах угловой корреляции, следовательно, и в импульсных распределениях для них могут проявиться эффект анизотропии, характерные различным плоскостям. Было установлено, что спектры

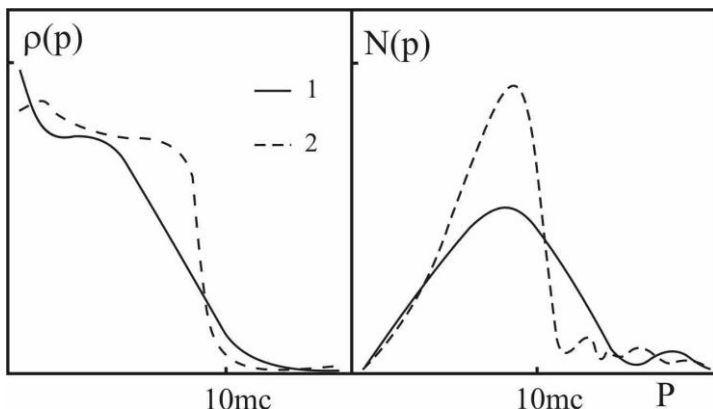


Рис. 2. Плотность импульсного распределения электрон-позитронной пары в отожженных Ti (1) и Al (2)

углового распределения для монокристаллов германия определенным образом зависят от направления плоскостей (рис. 3). Для кристалла Ge с плоскостью (111) спектр имеет обычный вид, близки к перевернутой параболе, а распределения  $\rho(P)$  и  $N(P)$  ведут себя подобно аналогичным характеристикам Al, но проходят несколько выше с двумя небольшими ступеньками в области малых импульсов.



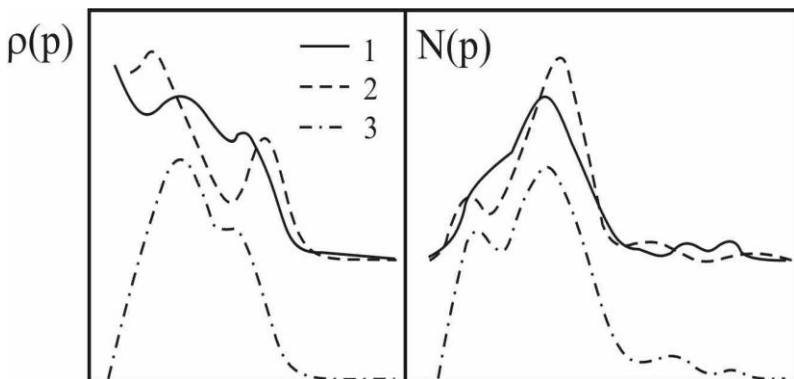


Рис. 3. Анизотропия плотности импульсного распределения электрон-позитронной пары в монокристаллах германия

Для Ge, вырезанного параллельно плоскости (110), характерен более широкий спектр угловой корреляции с небольшим провалом в области максимума, вызванный анизотропией процесса аннигиляции. Данное отличие проявляется и форме кривой  $c(P)$ , где указанные ступеньки становятся более глубокими и принимают рельефно отчетливый вид. Для образца Ge, вырезанного параллельно (100), анизотропия в угловом распределении становится еще более значительной и проявляется уже в расщеплении спектра на два максимума, разделенные между собой на угол  $\Delta\theta = 2,5-3,0$  мрад. В результате этого кривая плотности  $c(P)$  для него при малых углах принимает почти нулевое значение и проходит через максимум, а количество ступенек сокращается на единицу. Природа этих явлений пока остается не выясненной. Повышение концентрации легирующей примеси в полупроводнике существенных изменений в форму кривых распределений не вносит, но кривые принимают более гладкий вид. Во всех случаях импульсные распределения для монокристаллов Ge не имеют плоской вершины, что, вероятно, определяется ковалентным характером связи атомов кристалла. В результате облучения нейтронами флюенсом  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  заметно возрастает уровень свободных носителей заряда. В то же время для монокристалла Si характерен спектр импульсных распределений, близкий к распределению в Al.

Пластическая деформация титана до  $\varepsilon = 50\%$ , равно как и облучение протонами с  $E = 30$  МэВ при флюенсе  $D = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  заметно повышают плотность низкоэнергетических электронов при одновременном сужении горизонтального участка вершины распределения  $c(P)$  (рис. 4).

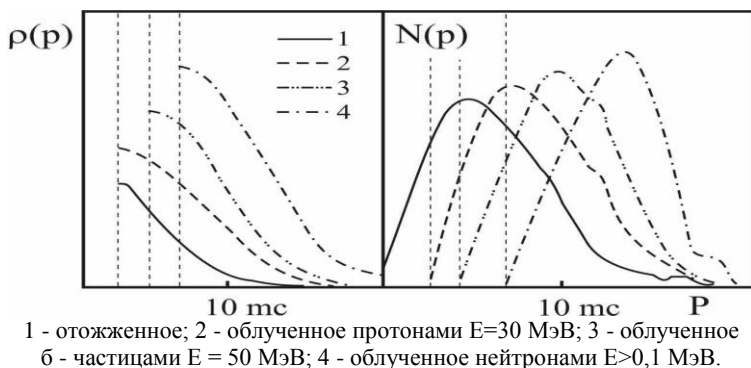


Рис. 4. Плотности импульсного распределения  $e^- - e^+$  пары в титане для различных его состояний

Облучение  $\beta$ -частицами с  $E=50$  МэВ флюенсом  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  усиливает эффект, но оно существенно уступает по уровню эффекту от облучения нейтронами, когда горизонтальный участок на распределении  $c(P)$  полностью устраняется. Облучение сплава Ti -Al нейтронами сопровождается некоторым смещением кривых плотности и распределения по импульсам в сторону малых значений последних при одновременном снижении общего уровня концентрации свободных носителей. Последнее связано, вероятно, снижением уровня повреждаемости сплава.

Таким образом, впервые было проведено систематическое исследование закономерностей изменения плотности распределения электрон – позитронной пары и импульсного распределения электронов в металлических и полупроводниковых материалах, подвергнутых воздействию пластической деформации и облучения заряженными и нейтральными частицами. Установлено, что как спектры угловой корреляции, так и плотности импульсного распределения электронов в монокристаллах Ge испытывают анизотропию в зависимости от направления роста кристаллов. Воздействие пластической деформации и облучения ионизирующим излучением проявляется в перераспределении плотности импульсного распределения. При этом облучение металла протонами по уровню воздействия на импульсное распределение эквивалентно пластической деформации сильной степени.

Разумеется, полученные в данном случае результаты исследования радиационных эффектов не претендуют на завершенность. Поиск и разработка новых направлений приложения методов позитронной диагностики продолжают.

## Литература

1. Stewart A.T. Positron annihilation in metals// Canad.Jour.Phys. 1957. Vol.35. - P. 168 - 201.

2. Сарсенбинов Ш.Ш., Мукашев К.М. Об одном методе восстановления плотности импульсного распределения электронов в металлах//Вестник АН РК. - 2000, N1.

УДК 539.12:519.25

### **ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОРОГА РЕГИСТРАЦИИ ГАММА-КВАНТОВ НА БЫСТРОТНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ**

<sup>1</sup>Мукашев К.М., <sup>2</sup>Садыков Т.Х., <sup>2</sup>Новолодская О.А.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. Абая, г. Алматы

<sup>2</sup>Физико-технический институт  
г. Алматы, Казахстан

В физике элементарных частиц высокой энергии, и в частности, в физике космических лучей широкое применение нашел анализ взаимодействий в шкале быстрых распределений. Быстрые распределения удобны тем, что они обладают лоренц-инвариантностью, т.е. не меняются при переходе из лабораторной системы в систему центра масс, различные области этой шкалы, связанные с фрагментацией мишени, фрагментацией налетающей частицы, центральной или пионизационной областью остаются постоянными при переходе из L –системы в C- систему. Кроме того, весьма существенным достоинством быстрых распределений является их непосредственная связь с углами вылета вторичных частиц -  $\theta_i$ . Особую значимость этот фактор приобретает в эмульсионных экспериментах, где удобноизмеряются угловые распределения. Действительно, в случае регистрации  $\gamma$ -квантов в рентгено-эмульсионной камере (РЭК) быстрота определяется согласно выражению:

$$y_i = -\ln \operatorname{tg} \frac{\theta_i}{2},$$

где  $\theta_i$  - угол вылета  $\gamma$ -кванта, измеряемый в РЭК с точностью  $\Delta\theta \sim 10^{-5}$  рад.

Естественно, что при наличии энергетического порога регистрации гамма-квантов происходит потеря определенной доли вторичных частиц, следующих под относительно большими углами. Причем, на практике используются два вида порогов по энергии – абсолютный, когда отбираются частицы с  $E \geq E_{\text{пор}}$  [1] и относительный, т.е. анализируются  $\gamma$ -кванты с относительной энергией  $f = E_\gamma / \sum E_i \geq f_0$ . В работах содружества «Памир» [2] применяется относительный порог  $f = 0,04$ . Делается это вынужденно, так как, в эксперименте «Памир» изучаются взаимодействия, произошедшие в атмосфере. В этом случае неизвестна высота точки взаимодействия,

преимущественно идет отбор взаимодействий с высот 1-2 км над уровнем наблюдения. Вследствие этого, существенный вклад в изучаемое семейство гамма-квантов могут дать вторичные ядерные взаимодействия в воздухе и в большей мере электронно-фотонные каскады от мягкой компоненты, развивающейся в слое воздуха порядка десяти радиационных единиц.

В этой ситуации авторами работы [3] было предложено отбирать для анализа не все гамма-кванты, зарегистрированные в РЭК с порогом  $E_{\text{пор}}=2$  ТэВ, а только те, у которых относительная энергия  $f_0=E_\gamma/\sum E_\gamma \geq 0,04$ . Таким образом, с ростом суммарной энергии  $\sum E_\gamma$  растет и энергетический порог отбора  $\gamma$ -квантов  $E_\gamma^{\text{пор}}=f_0 \cdot \sum E_\gamma$ , т.е. при  $\sum E_\gamma=100$  ТэВ  $E_\gamma^{\text{пор}}=4$  ТэВ, при  $\sum E_\gamma=1000$  ТэВ  $E_\gamma^{\text{пор}}=40$  ТэВ. Такой подход по мнению авторов [3] позволяет избавиться от каскадного размножения  $\gamma$ -квантов в воздухе и оперировать с «исходными» квантами из точки их генерации. Такая процедура была названа «омоложением» гамма-семейств. Однако введение относительного порога регистрации может привести к существенному искажению быстротных распределений. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Положим, что относительный энергетический порог  $f$  в  $L$  – системе равен  $f \approx x = x_{\text{пор}}$ , где  $x$  – фейнмановская переменная. Определим, какая доля частиц обладает быстротами  $y^*$ , при которых их значения  $x$  в  $L$  – системе будут выше пороговых:  $x \geq x_{\text{пор}}$ . Работаем в  $S$ -системе, переменные в ней обозначим индексом (\*). По определению

$$y^* = \frac{1}{2} \ln \frac{E_\#^* + P_\#^*}{E_\#^* - P_\#^*} \approx \ln \left( \frac{2P_\#^*}{\mu} \right),$$

где  $\mu = \sqrt{P_\perp^2 + m^2}$  – поперечная масса.

Учитывая, что

$$x^* = \frac{2P_\#^*}{\sqrt{S}}$$

и в области больших значений при  $x^* \approx x^L$ , получим:

$$y^* = \ln \left( \frac{x^L \sqrt{S}}{\mu} \right).$$

Из соотношения (1) следует, что при фиксированном относительном пороге по

$$x \approx x_{\text{пор}} = \text{const, порог по быстроте меняется как } \ln S$$

$$y_{i\delta}^* = \ln \left( \frac{x_{i\delta} \sqrt{S}}{\mu} \right)$$

Наблюдаемый интервал быстрых распределений равен:

$$\Delta y^* = y_{\max}^* - y_{i\delta}^*$$

при этом он не растет с увеличением энергии  $S$  и имеет вид:

$$\Delta y^* = y_{\max}^*(1, \mu, S) - y_{\text{пор}}^*(x_{\text{пор}}, \mu, S) = \ln \left( \frac{\sqrt{S}}{\mu} \right) - \ln \left( \frac{x_{\text{пор}} \sqrt{S}}{\mu} \right) = \ln \left( \frac{1}{x_{\text{пор}}} \right) = \text{const}$$

Отношение наблюдаемой части интервала быстрых распределений к полному размаху быстрых распределений  $Y(S)$  убывает с ростом энергии как  $\ln S$ :

$$\frac{\Delta y}{Y(S)} \approx \ln \left( \frac{1/x_{i\delta}}{\sqrt{S}} \right) \rightarrow 0 \quad \text{при } S \rightarrow \infty.$$

Следовательно, при введении относительного энергетического порога  $f_{\text{пор}} = E_r / YE_r \approx x_{\text{пор}}$  происходит потеря определенной доли вторичных частиц и с увеличением энергии  $E_0$ , и эта доля возрастает. Подробное рассмотрение зависимости нормированной быстроты от переменной  $x^L$  изложено в работе [4]. Приведем некоторые выводы из этой работы. Для этого введем понятие нормированной быстроты  $y_r$ , которая удобна для сравнения данных, полученных при различных энергиях  $S$ :

$$y_r = y^*(x^L, \mu, S) / y_{\max}^*(1, \mu, S)$$

Изменение этой величины в зависимости от  $x^L$  при разных энергиях налетающей частицы  $E_0$  для  $p$ - $p$  столкновений показано на рисунке 1.

По вертикали штрих-пунктирной линией отложено пороговое значение  $x_{\text{пор}} = 0,04$  (как это принято в Памирском эксперименте), а по горизонтали - соответствующие заданному  $x_{\text{пор}}$ , при разных  $E_0$  положения минимальной нормированной быстроты, т.е. пороговой быстроты  $(y_r)_{\min}(x_{\text{пор}}, E_0)$ . Из анализа этой зависимости следует:

а) одному и тому же интервалу  $x^L$  при разных энергиях  $E_0$  соответствуют различные области нормированной быстроты  $y_r$ . Это означает, что экспериментальные данные, полученные при фиксированном относительном энергетическом пороге  $x^L$  (или  $f = E_r / YE_r$ ), но полученные при разных энергиях  $E_0$ , нельзя суммировать, так как они относятся к разным

быстротным интервалам и, соответственно, могут быть обусловлены различными механизмами генерации частиц;

б) с ростом энергии взаимодействия  $E_0$  наблюдаемая доля акта взаимодействия уменьшается, соответственно увеличивается доля, остающаяся под порогом регистрации.

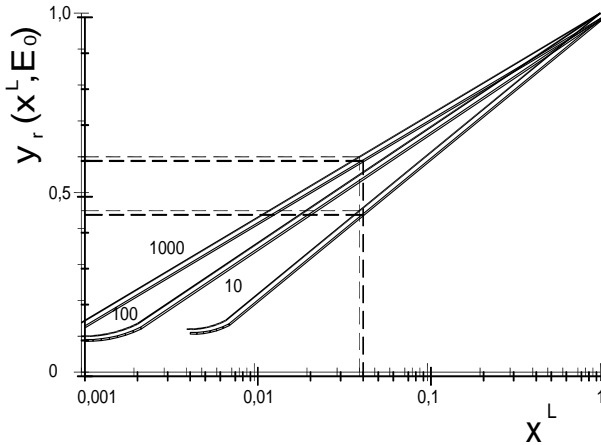


Рис. 1. Зависимость интервала нормированных быстрых распределений  $y_r$  от переменной  $x^L$  и энергии  $E_0$

То есть, с ростом энергии взаимодействия происходит проигрыш в полноте наблюдения его продуктов. Например, из рассмотрения рисунка 1 следует, что при энергии первичной частицы  $E_0=10$  ТэВ пороговое значение  $y_r \geq 0,45$  (при  $x_{пор}^L=0,04$ ), что означает включение в анализ порядка 55% от полного числа частиц, вылетающих в переднюю полусферу в С – системе. В случае, если энергия первичной частицы  $E_0=10^3$ ТэВ, то  $y_r \geq 0,60$  анализируется только порядка 40% вторичных частиц.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда используется абсолютный энергетический порог  $E=E_{пор}$ . Фиксированный абсолютный порог по энергии обычно присутствует в экспериментах, в которых на определенной высоте расположена мишень. По определению продольная быстрота  $u_{//}$  связана с продольным импульсом в L-системе  $p_{//}$  следующим соотношением:

$$p_{//} = m \operatorname{sh} y_{//},$$

где  $\operatorname{sh}$  - гиперболический синус,

$$\mu = \sqrt{P_{\perp}^2 + m^2} \quad \text{- поперечная масса.}$$

$$\text{Тогда, } y_{//} = \operatorname{arsh}\left(\frac{p_{//}}{\sqrt{m^2 + p_{\perp}^2}}\right),$$

имея в виду, что  $arshx = \ln(x + \sqrt{x^2 + 1})$ ,  
получим:

$$y_{//} = \ln \left[ \frac{p_{//}}{\mu} + \sqrt{\frac{p_{//}^2}{\mu^2} + 1} \right] - \ln \left[ \frac{p_{//}}{\sqrt{m^2 + p_{\perp}^2}} + \sqrt{\frac{p_{//}^2 + m^2 + p_{\perp}^2}{m^2 + p_{\perp}^2}} \right].$$

Учитывая, что

$$p_{//}^2 + p_{\perp}^2 + m^2 = p^2,$$

получаем:

$$y_{//} = \ln \frac{E + p_{//}}{\sqrt{m^2 + p_{\perp}^2}} = \ln \frac{2E}{\mu},$$

т.к. при больших энергиях  $p_{//} \approx p \approx E$ .

Из выражения (2) следует, что пороговая быстрота определяется пороговой энергией регистрации частиц  $E_{\text{пор}}$

$$y_{\text{пор}} = \ln(2E_{\text{пор}}/\mu).$$

В свою очередь максимально реализуемая быстрота  $y_{\text{max}}$  обусловлена максимально возможной энергией вторичной частицы, т.е. практически энергией взаимодействия  $E_0$

$$y_{\text{max}} = \ln(2E_0/\mu).$$

Тогда наблюдаемый интервал быстротных распределений  $\Delta y$  при фиксированном абсолютном пороге регистрации будет равен:

$$\Delta y = y_{\text{max}} - y_{\text{пор}} = \ln(E_0/E_{\text{пор}})$$

Согласно выражению (3), наблюдаемый интервал быстротных распределений в этом случае растет с энергией первичной частицы как  $\ln E_0$ . Определим наблюдаемую долю интервала быстротных распределений:

$$\begin{aligned} \eta(y) &= \Delta y / y_{\text{max}} = \ln(E_0/E_{\text{пор}}) / \ln(2E_0/\mu) = \\ &= (1 - \ln E_{\text{пор}} / \ln E_0) / (1 + \ln 2 / \ln E_0 - \ln \mu / \ln E_0) \end{aligned}$$

Из выражения (4) следует, что при  $E_0 \rightarrow \infty$  величина  $\eta(y) \rightarrow 1$ . То есть, с ростом первичной энергии увеличивается доля регистрируемых быстротных распределений, тем самым растет полнота наблюдаемого взаимодействия при фиксированном абсолютном энергетическом пороге регистрации. Положим величину поперечной массы  $m = 0,5$  ГэВ и определим долю наблюдаемых быстротных распределений при разных энергиях первичной частицы  $-Y(y)$ .

Таблица 1 - Доля наблюдаемых быстрот при различных энергиях

$E_0, \text{ТэВ}$	10	100	1000
$Ю(y)$	0,51	0,70	0,78

Из данных, представленных в таблице 1 видно, что при переходе энергии  $E_0$  от 10 до 1000 ТэВ доля наблюдаемых быстротных распределений растет от 0,5 до 0,78.

Т.о., наличие энергетического порога регистрации гамма-квантов в РЭК приводит к неизбежной потере вторичных частиц, относящихся к фрагментации мишени и центральной области, т.е. пионизации. Более уверенно регистрируются частицы узкого конуса, вылетающие в переднюю полусферу в С-системе, т.е. вторичные от фрагментации налетающей частицы. Введение относительного фиксированного порога регистрации  $f_{\pi} = \text{const}$  существенно урезает интервал наблюдаемых быстротных распределений и приводит к дополнительной потере частиц фрагментации налетающего адрона. Причем, доля интервала наблюдаемых, т.е. включаемых в анализ, частиц падает с ростом энергии  $S$  как  $\ln S$ . В случае присутствия абсолютного порога регистрации  $E_{\gamma} = E_{\text{пор}}$  дискриминация быстротных распределений значительно меньше и с ростом энергии взаимодействия  $E_0$  влияние энергетического порога уменьшается.

### Литература

1. Еременко Ю.А. Изучение лидирующих нейтральных пионов. - Алматы: Наука, 1988. – 205 с.
2. Байбурина С.Г., Борисов А.С., Гусева З.М. Взаимодействия адронов космических лучей сверхвысоких энергий (эксперимент "Памир") // Труды ФИАН. 1984. Т. 154. - С. 3-217.
3. Жданов Г.Б., Ройнишвили Н.Н., Смородин Ю.А., Томашевский А.А. Скейлинг и степенные спектры в процессах размножения и распространения космических лучей // Препринт ФИАН, №163.- М., 1975.- 14 с.
4. Кучин И.А. Дифракционная диссоциация.- Алма-Ата: Наука, 1984.- 150 с.



# ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОГО РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1570С

О.Э. Мухаметдинова<sup>1</sup>, Е.В. Автократова<sup>1</sup>, Исанбердина Л.Р.<sup>2</sup>,  
О.Ш. Ситдииков<sup>1,3</sup>, М.В. Маркушев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, <sup>2</sup>Уфимский  
государственный авиационный технический университет,

<sup>3</sup>Башкирский Государственный Университет, г. Уфа, Россия

В настоящее время большой интерес для авиакосмической промышленности представляют новые конструкционные материалы, к числу которых относятся термически неупрочняемые алюминиевые сплавы системы Al-Mg-Sc(-Zr), содержащие нанодисперсные когерентные частицы  $Al_3(Sc,Zr)$  и демонстрирующие повышенные параметры эксплуатационных свойств [1]. В данной системе наибольшей прочностью обладают сплавы, содержащие более 4% Mg, однако их применение в промышленности сдерживается, в частности, из-за низкой технологической пластичности [1,2]. Решением указанной проблемы может быть использование в технологических операциях эффекта сверхпластичности (СП).

Недавние исследования показали, что существенного повышения сверхпластических характеристик Al-Mg-Sc(-Zr) сплавов можно добиться формированием в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры (размер зерна  $\leq 1$  мкм), используя интенсивную пластическую деформацию равноканальным угловым прессованием (РКУП) [3-6]. После такой обработки сплавы, имеющие высокую долю ультрамелких зерен в структуре ( $\sim 90\%$ ), т.е. практически однородную УМЗ структуру, могут демонстрировать высокоскоростную СП с рекордно высокими удлинениями до разрушения (4100% при скоростях деформации  $\sim 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) [4]. Однако влияние степени деформации при РКУП на СП свойства Al-Mg-Sc(-Zr) сплавов изучены в настоящее время недостаточно.

Цель работы – оценить параметры СП высокопрочного Al-Mg-Sc-Zr с различной долей ультрамелких зерен, полученной РКУП с разной степенью деформации.

Гомогенизированный слиток алюминиевого сплава 01570с (Al-5Mg-0,18Mn-0,2Sc-0,8Zr-0,01Si-0,01Fe (масс. %)) со средним размером зерна  $\sim 24$  мкм подвергали РКУП при температуре  $325^\circ\text{C}$  ( $\sim 0,6T_{пл}$ ) до  $\epsilon \sim 3$  и 8, что соответствовало 3 и 8 проходам. Для анализа термической стабильности полученных структур проводили 1 часовой отжиг в интервале температур  $350-520^\circ\text{C}$ . Структуру сплава исследовали методами оптической и просвечивающей электронной микроскопии (ОМ и ПЭМ), подробно описанными в [7]. Показатели сверхпластичности сплава определяли при растяжении образцов с размером рабочей части  $1,5 \times 3 \times 6 \text{ мм}^3$  в диапазоне

температур 350-520 °С и скоростей деформации  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  с<sup>-1</sup>. Коэффициент скоростной чувствительности,  $m$ , определяли методом переключения скоростей деформации [8].

После 3 проходов РКУП в сплаве сформировалась смешанная структура, состоящая на ~20-30% из новых мелких зерен размером ~1,2 мкм, образующих «мантию» вдоль границ бывших исходных зерен (рис. 1а). По результатам ПЭМ анализа было установлено, что для такой структуры характерна невысокая плотность решеточных дислокаций (рис. 1б), что, по всей видимости, обусловлено повышенной температурой деформации. РКУП до 8 проходов привело к увеличению объемной доли новых мелких зерен до ~60-70% (рис. 1в). Средний размер (суб)зерен при этом составил ~1 мкм (рис. 1г).

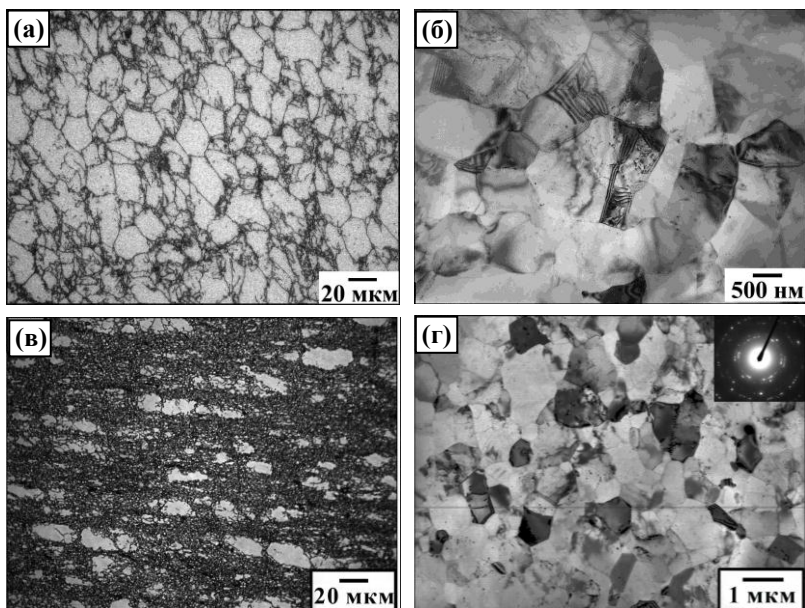


Рис. 1 Структура сплава 01570с после РКУП с  $e = 3$  (а,б) и  $e=8$  (в,г); (а,в) ОМ, (б,г) ПЭМ

Анализ микроструктуры образцов после отжига (рис. 2) показал, что структуры, сформированные по указанным режимам РКУП, обладают хорошей термической стабильностью. В обоих состояниях при отжиге наблюдается нормальный рост зерен в мелкозернистой фракции. Даже после отжига при температуре 520°С средний размер таких зерен составил менее 5 мкм (рис. 2в и г).

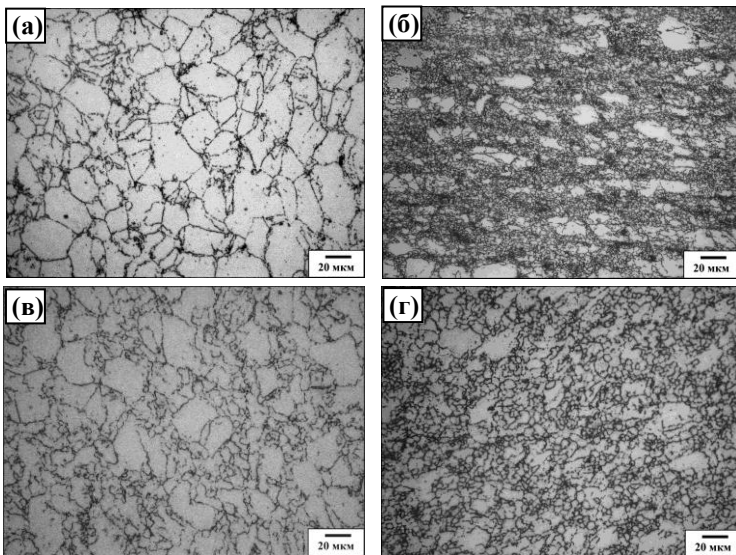


Рис. 2 - Структура сплава 01570с после РКУП до  $\epsilon \sim 3$  (а, в) и 8 (б, г), и последующего часового отжига при температурах 425°C (а, б); 520 °C (в, г)

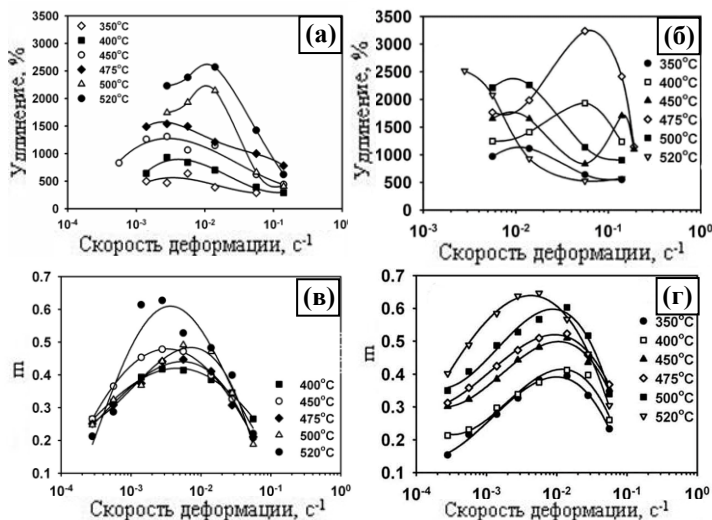


Рис.3 Зависимости коэффициента скоростной чувствительности (в, г) и удлинений до разрушения (а, б) от скорости деформации и температуры для сплава 01570с после РКУП до  $\epsilon \sim 3$  (а, в) и 8 (б, г)

Характеристики СП сплава после РКУП приведены на рис. 3. Видно, что даже после 3 проходов РКУП сплав демонстрирует очень высокие удлинения до разрушения, причем их максимум с повышением температуры испытания смещается в сторону больших скоростей деформации (рис. 3а).

Высокоскоростная сверхпластичность с удлинениями до разрушения более 2000% и коэффициентом  $m > 0,35$  (рис. 3в) наблюдается при температурах выше 475 °С и скорости деформации  $\sim 1,4 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Наибольшее удлинение до разрушения  $\sim 2500 \%$  было зафиксировано при данной скорости деформации при 520°С. Несколько иное поведение сплав показал после 8 проходов РКУП: с повышением температуры максимум удлинений, напротив, смещался в сторону более низких скоростей деформации. При этом наибольшее удлинение до разрушения  $\sim 3300\%$  было достигнуто при меньшей температуре (475 °С) и более высокой скорости деформации ( $5,6 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ ) по сравнению с 3 проходами РКУП (рис. 3б). Кроме того при температуре 350 °С и скорости деформации  $1,4 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  сплав продемонстрировал низкотемпературную СП с удлинениями выше 1000%.

Анализ микроструктуры в рабочей части образцов, продемонстрировавших наибольшие удлинения до разрушения, показал, что в обоих рассматриваемых структурных состояниях СП деформация приводит к формированию полностью рекристаллизованной структуры. Средний размер зерна в рабочей части образца после 3 проходов РКУП в продольном и поперечном направлении составил 8,6 и 4,4 мкм, соответственно (коэффициент формы зерна =1,9). Такой коэффициент формы указывал на увеличение вклада в общую деформацию внутризеренного дислокационного скольжения [8, 9]. В то же время высокие значения коэффициента  $m \sim 0,5-0,6$  (рис. 3 б) свидетельствовали о том, что основным механизмом деформации является зернограничное проскальзывание (ЗПП). После 8 проходов РКУП средний размер зерна в рабочей части образца составил  $\sim 9,8$  и 6,6 мкм в продольном и поперечном направлении, соответственно. Коэффициент формы зерен при этом был

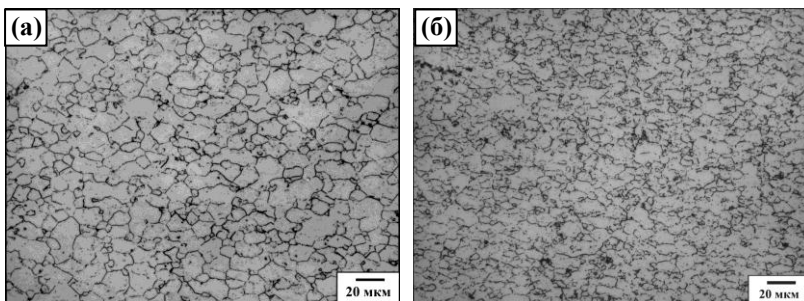


Рис. 5. Структура сплава 01570с после РКУП и растяжения: (а)  $e=3$ , 520°С,  $1,4 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$  ( $\delta=2570\%$ ); (б)  $e=8$ , 475°С,  $5,6 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ , ( $\delta=3300\%$ )

равен 1,48 и соответствовал значению близкому для величины, характерной для СП деформации, когда значительный вклад в общее удлинение материала вносит ЗГП [4].

### **Заключение**

Таким образом, по результатам данной работы можно сделать следующее заключение. Сплав 01570с демонстрирует уникальные показатели высокоскоростной сверхпластичности даже при наличии в его структуре перед началом сверхпластической деформации мелких зерен, объемная доля которых не превышает 30%. В этом случае высокие характеристики сверхпластичности достигаются за счет дополнительного измельчения зеренной структуры сплава на ранних стадиях сверхпластической деформации вследствие развития в нем динамической рекристаллизации.

Увеличение степени деформации при РКУП с  $\epsilon=3$  до 8 обеспечивает повышение объемной доли мелких зерен с ~30 до 70 %, практически не оказывая влияния на их средний размер (уменьшение с 1,2 до 1 мкм), что способствует дополнительному улучшению показателей сверхпластичности.

### **Литература**

1. Y.A. Filatov, V.I. Yelagin, V.V. Zacharov, New Al-Mg-Sc alloys, Mater. Sci. Eng. 2000, V. A 280, pp. 97-101
2. T.G. Nieh, L.M. Hsiung, J. Wadsworth, R. Kaibyshev, High strain rate superplasticity in a continuously recrystallized Al-6%Mg-0.3%Sc alloy, Acta Mater. 1998, V.46, pp. 2789-2880
3. S. Lee, A. Utsunomiya, H. Akamatsu, K. Neishi, M. Furukawa, Z. Horita, T.G. Langdon, Influence of scandium and zirconium on grain stability and superplastic ductilities in ultrafine-grained Al-Mg alloys, Acta Mater. 2002, V. 50, pp 553-564
4. E. Avtokratova, O. Sitdikov, M. Markushev, R. Mulyukov. Extraordinary high-strain rate superplasticity of severely deformed Al-Mg-Sc-Zr alloy, Mater. Sci. Eng., 2012, V. A 538, pp. 386-390
5. K. Turba, P. Málek, M. Cieslar, Superplasticity in an Al-Mg-Zr-Sc alloy produced by equal-channel angular pressing, Mater. Sci. Eng. 2007, V. A 462, pp. 91-94
6. М.В. Маркушев, К вопросу об эффективности некоторых методов интенсивной пластической деформации, предназначенных для получения объемных наноструктурных материалов, Письма о материалах, 2011, Т.1, с. 36-42
7. O. Sitdikov, T. Sakai, E. Avtokratova, R. Kaibyshev, K. Tsuzaki, Y. Watanabe, Microstructure behavior of Al-Mg-Sc alloy processed by ECAP at elevated temperature, Acta Mater. 2008, V. 56, pp. 821-834

8. J. Pilling, N. Ridley, Superplasticity in crystalline solids. London: The Institute of Metals, 1989, 214 p.
9. О.А. Кайбышев, Сверхпластичность промышленных сплавов. М.: Металлургия, 1984, 264 с.

© Мухаметдинова О.Э., 2014 г.

УДК 538.7

## ДВУХФАЗНОЕ ТЕЧЕНИЕ ВОЗДУХА И ВОДЫ В ШИРОКОЙ ЩЕЛИ В ОДНОМЕРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Назмутдинов А.Ф., Назмутдинов Ас. Ф.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург,  
Московский государственный университет, Москва

Рассматривается установившаяся плоская задача о ламинарном изотермическом течении жидкости и газа, имеющих постоянную вязкость, через щель постоянной ширины  $H$ , которая предполагается много меньшей длины щели  $L$ .

$$V_x = u, V_y = v \tag{1}$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \tag{2}$$

$$u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \tag{3}$$

Последнее предположение позволяет считать давление зависящим только от продольной координаты  $p = p(x)$ , пренебрегать поперечной составляющей скорости и решать задачу в квазиодномерном приближении, что явно следует из уравнения Навье-Стокса.

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \tag{4}$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = 0 \tag{5}$$

На основе данных предположений упростили уравнение Навье-Стокса отдельно для жидкости и отдельно для газа.

$$p' = \frac{\partial p}{\partial x}$$

$$\mu_1 \frac{\partial u_1}{\partial y} = p' y + c_1 \tag{6}$$

$$\mu_2 \frac{\partial u_2}{\partial y} = p' y + c_2 \quad (7)$$

Эти 2 уравнения решаются с граничными условиями: равенство напряжений трения на граничном слое (жидкости и газа), равенство скорости на граничном слое, условия прилипания на стенках.

Получили распределения скоростей:

$$u_1 = \frac{y(y-c)}{2\mu_1} \frac{dp}{dx} \quad (8)$$

$$u_2 = \frac{(y-H)(y+H-c)}{2\mu_2} \frac{dp}{dx} \quad (9)$$

$$c = \frac{H^2 - h^2 (1 - \frac{\mu_2}{\mu_1})}{H - h(1 - \frac{\mu_2}{\mu_1})}$$

где

В силу постоянства расхода и с учетом уравнения состояния Клапейрона можно получить систему из 2-х дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \bar{f}_1 \frac{dp'}{dx} + p' \frac{\partial \bar{f}_1}{\partial \bar{h}} \frac{d\bar{h}}{dx} = 0 \\ p \bar{f}_2 \frac{dp'}{dx} + p p' \frac{\partial \bar{f}_2}{\partial \bar{h}} \frac{d\bar{h}}{dx} = -(p')^2 \bar{f}_2 \end{cases} \quad (10)$$

Добавим в систему третье уравнение  $\frac{dp}{dx} = p'$  и разрешим относительно производных.

Обозначим

$$\Delta = p p' \bar{f}_1 \bar{f}_2' - p p' \bar{f}_2 \bar{f}_1' = p p' (\bar{f}_1 \bar{f}_2' - \bar{f}_2 \bar{f}_1') = p p' \delta.$$

$$\begin{cases} \frac{dp'}{dx} = \frac{(p')^2 \bar{f}_1 \bar{f}_2}{p \delta} \\ \frac{d\bar{h}}{dx} = \frac{-p' \bar{f}_1 \bar{f}_2}{p \delta} \\ \frac{dp}{dx} = p' \end{cases} \quad (11)$$

Следует заметить, что при изменении  $H$  дифференциальные уравнения и их решения не меняются. Меняются лишь скорости по  $H^2$  и  $Re$  по  $H^3$ .

Рассмотрим основную задачу, но теперь не будем пренебрегать

величинами  $u \frac{\partial u}{\partial x}, v \frac{\partial u}{\partial y}$ , остальные предположения примем те же.

Уравнение неразрывности.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{V}) = 0 \Rightarrow \operatorname{div}(\rho \vec{V}) = 0 \quad (12)$$

Для жидкость в силу несжимаемости:

$$\operatorname{div} \vec{V} = 0 \quad (13)$$

Для газа:

$$\operatorname{div}(\rho \vec{V}) = \rho \operatorname{div} \vec{V} + \vec{V} \nabla \rho = \rho \operatorname{div} \vec{V} + u_2 p' = 0 \quad (14)$$

Обобщенные уравнения Рейнольдса для смазочного слоя.

Следующий метод применяется в теории смазки. В нашем (ламинарном) случае используется для учета ускорений, которыми не пренебрегаем. Обозначим  $W^*$ :

$$W^*(x, y) = u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \quad (15)$$

Тогда уравнение Навье-Стокса примет вид:

$$\rho W^* + p' = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (16)$$

В силу того, что толщина слоя много меньше, чем длина, то осреднения картину течения не исказят и вместо  $W^*(x, y)$  будем использовать  $W(x)$ , среднее по сечению:

$$W_1(x) = \frac{1}{h(x)} \int_0^{h(x)} (u_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + v_1 \frac{\partial u_1}{\partial y}) dy \quad (17)$$

$$W_2(x) = \frac{1}{H-h(x)} \int_{h(x)}^H (u_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} + v_2 \frac{\partial u_2}{\partial y}) dy \quad (18)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial \rho_1}{\partial y} = \frac{\partial \rho_1}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} (p' + \rho_1 W_1) \\ \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} = 0 \end{cases} \quad (19)$$



$$\begin{cases} \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial \rho_{\Gamma}}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial^2 u_2}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} (p' + \rho_{\Gamma} W_2) \\ p \left( \frac{\partial u_2}{\partial x} + \frac{\partial v_2}{\partial y} \right) + u_2 p' = 0 \end{cases} \quad (20)$$

$$p = \rho_{\Gamma} RT \quad (21)$$

Дважды проинтегрировав обобщенные уравнения Рейнольдса, получаем систему из 2-х уравнений, содержащих 4 константы (на самом деле, функций от  $x$ ). Эти произвольные функции определяются из краевых условий: равенства скорости и напряжения трения на границе раздела жидкости и газа и условия прилипания на верхней и нижней стенках.

В силу условия постоянства расхода, получим два уравнения, продифференцировав которые, получим 2 уравнения искомой системы дифференциальных уравнений:

$$Q_1 = \rho_1 \int_0^{h(x)} u_1 dy = \text{const} \quad (22)$$

$$Q_2 = \rho_{\Gamma} \int_{h(x)}^H u_2 dy = \text{const} \quad (23)$$

Уравнения для  $W$ , с помощью формулы Лейбница (о дифференцировании интеграла с переменными пределами интегрирования), интегрирования по частям и уравнения неразрывности приводятся к виду

$$w_i = f_i(h, w_1, w_2, p, p', h', w_1', w_2', p'').$$

В этом случае возникает еще по 1-й произвольной функции, которые определяются из условия непротекания на стенках. Они же - условия обтекания:

$$\frac{v_i}{u_i}(y = h) = \frac{dh}{dx}, i = 1, 2. \quad (24)$$

Полученная система достаточно громоздкая и численно решается методом Рунге-Кутты 4, на каждом шаге которого система разрешается относительно производных численно, прямым методом (Гаусс).

Влияние осредненных инерциальных членов (разность решений) для данной системы оказалось незначительным: менее 4%. И в стационарном случае нет смысла их учитывать.

#### Литература

1. Валландер С.В. Лекции по гидроаэромеханике.
2. Гинзбург И.П. Прикладная гидрогазодинамика.
3. Мысовских И.П. Лекции по методам вычислений.
4. Слэзкин Н.А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости.

## ОСОБЕННОСТИ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

Назмутдинов А.Ф.<sup>1</sup>, Назмутдинов Ас.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «Гапромнефть-НТС», г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет, г. Москва, Россия

Введение, постановка задачи

Имеется замкнутая теплоизолированная емкость постоянного объема ( $V$ ). В емкости находится жидкий пропан и вода (в совокупности занимают объем  $V_0$ ) при определенной температуре ( $T_0$ ). Над жидкостями – вакуум.. Нижние индексы: l соответствует жидкому пропану, g - газообразному пропану, w - жидкой воде и v - пару воды.

Рассматривается процесс перехода системы к равновесию. Данный процесс описывается уравнение теплового баланса:

$$\dot{m}_l r_l + \dot{m}_w r_w + m_l c_{pl} \frac{dT}{dt} + m_g c_{vg} \frac{dT}{dt} + m_v c_{vv} \frac{dT}{dt} + m_w c_{pw} \frac{dT}{dt} = 0,$$

где  $\dot{m}_j = -\frac{dm_j}{dt}$  – скорость испарения  $j$ -го вещества;  $r_j$  – удельная (скрытая) теплота парообразования  $j$ -го вещества;  $c_{vj}$  – теплоемкость  $j$ -го газа (при  $V = const$ ),  $c_{pj}$  – теплоемкость  $j$ -й жидкости (при  $p = const$ ).

Это уравнение разрешается относительно  $\frac{dT}{dt}$ , Добавив к уравнению баланса, уравнения скорости испарения, относительно 3-х ОДУ  $(\frac{dT}{dt}, \frac{dm_l}{dt}, \frac{dm_w}{dt})$ , которая решается численно:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{-(\dot{m}_l r_l + \dot{m}_w r_w)}{m_l c_{pl} + (m_{l0} - m_l) c_{vg} + (m_{w0} - m_w) c_{vv} + m_w c_{pw}},$$

$$\frac{dm_l}{dt} = -\dot{m}_l = \alpha_l (p_l^* - p_l),$$

$$\frac{dm_w}{dt} = -\dot{m}_w = \alpha_w (p_w^* - p_w),$$

при выполнении уравнения состояния:  $p_j = \rho_j R_j (T + 273.15)$  - Клапейрона и закона Дальтона:  $p = p_v + p_g$  (где  $p_v$  и  $p_g$  – парциальные давления).

Жидкости считаются несжимаемыми, т.е.  $\rho_l = const, \rho_w = const$ ;  $c_{vv} = c_{vv}(p, T) = (c_{pv}(p, T) - R_v)$  – аппроксимируется многочленом 2-го порядка по  $p$ , коэффициенты которого аппроксимируются многочленом 2-го

порядка по  $T$ ; остальные теплоемкости аппроксимированы для некоторого фиксированного значения  $P$  линейной функцией:  $c_{pv} = c_{pv}(T)$ ,  $c_{vg} = c_{vg}(T) = (c_{pg}(T) - R_g)$ ,  $c_{pl} = c_{pl}(T)$ ; удельная теплота парообразования аппроксимирована для некоторого  $P$  многочленами 2-го порядка:  $r_l = r_l(T)$ ,  $r_w = r_w(T)$ ; давление насыщенных паров пропана аппроксимировано по формуле Антуана  $\ln p^*(T) = A - \frac{B}{T+273.15+C}$  (мм рт.ст.), где  $A, B, C$  – табличные данные; давление насыщенных паров воды, как и в случае, описанном выше, найдены более точной формулой.

При расчетах использовались следующие формулы:

$$c_{pv}(T,p) = [(0.000000012688374 * T^2 - 0.000010323694739 * T + 0.002132674736069) * p^2 / 10^{10} + (-0.000000105361647 * T^2 + 0.000024603860694 * T + 0.013223331613543) * p / 10^5 + (0.000000175596031 * T^2 + 0.000517190163502 * T + 1.826753648960001)] * 1000 \text{ Дж/кг*град,}$$

$$c_{pl}(T) = (-0.0014 * T + 2.6464) * 1000 + 1500 \text{ Дж/кг*град,}$$

$$c_{pl}(T) = (0.0022 * T + 2.2863) * 1000 \text{ Дж/кг*град,}$$

$$c_{pg}(T) = (2.1744 + 0.0017 * T) * 1000 + 2000 \text{ Дж/кг*град,}$$

$$r_l(T) = (-0.014 * T^2 - 1.79 * T + 387.3) * 1000 \text{ Дж/кг,}$$

$$r_w(T) = (-0.015 * T^2 + 0.763 * T + 2398) * 1000 \text{ Дж/кг.}$$

Использованы те же выражения для давления насыщенных паров.

В выражениях  $\dot{m}_j = -a_j(p_j^* - p_j)$   $a_j = \text{const} > 0$ , причем, от величины этих констант зависит только скорость выхода на равновесия, поэтому, их выбор был обусловлен физичностью процесса.

На Рис.1-4 представлены результаты расчетов при различных исходных параметрах.

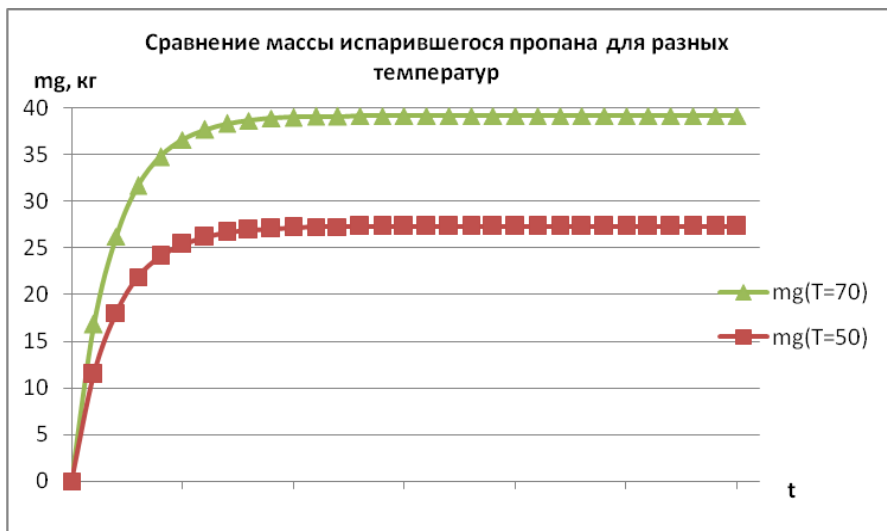


Рис.1

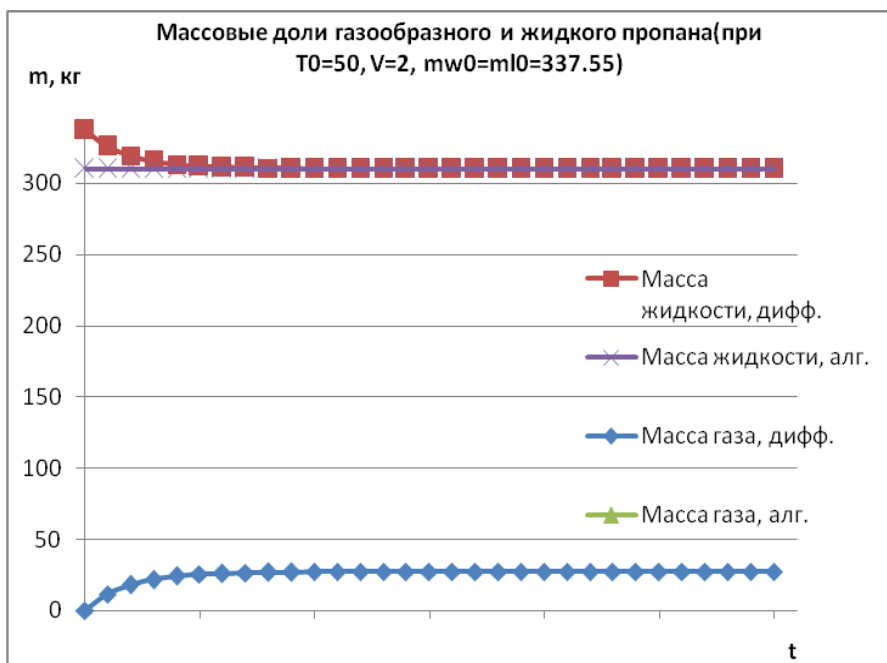


Рис.2

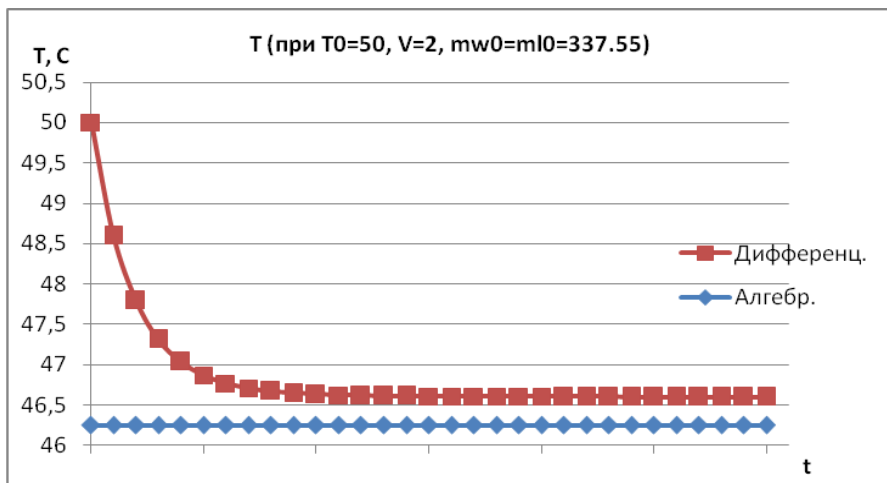


Рис.3

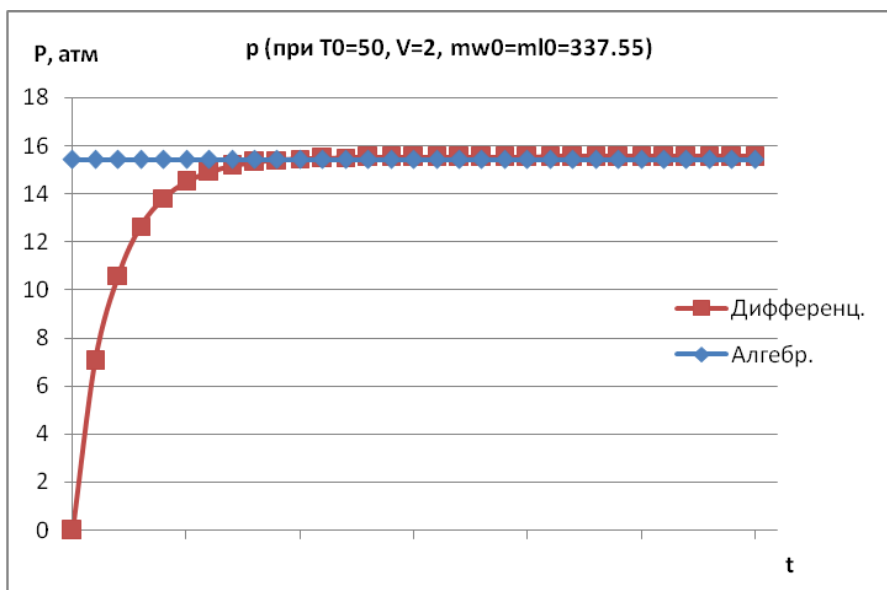


Рис.4

Полученные результаты позволяют определить темп, конечное значение и особенности перехода системы к равновесию.

### Литература

1. Reid R., Prausnitz J., Sherwood T. The Properties of Gases and Liquids. 1982.
2. World Meteorological Organization. Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation. 2008.
3. Назмутдинов А.Ф., Назмутдинов А.Ф. Установление динамического равновесия в замкнутом объеме. ВНКСФ-20, г.Екатеринбург-Ижевск, изд.АСФ, 2014, с.207-208.

© Назмутдинов А.Ф., Назмутдинов Ас.Ф., 2014 г.

**РАСЧЕТ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА СМЕСИ ГАЗОВ**

Низаева И.Г., Абдрахимова В.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Проблема гидратообразования актуальна преимущественно в системах добычи, транспортировки и хранения традиционных углеводородов в связи с переходом к эксплуатации месторождений в осложненных условиях: в зоне распространения многолетнемерзлых пород, наличия в составе углеводородного сырья агрессивных и легкообразующих гидраты компонентов, водопроявлений. При добыче сырья гидраты могут образовываться в призабойных зонах, стволах скважин, промысловых коммуникациях и магистральных газопроводах. Газогидраты осложняют процесс исследования и эксплуатации скважины, резко уменьшают их пропускную способность.

Также газогидрат можно рассматривать как новый вид энергетического топлива, добыча которого не освоена на данный момент.

Природный газ, представляющий собой смесь различных компонентов, в соединении с водой в определенных условиях образует гидраты – твердые кристаллические соединения. Условиями образования являются равновесные давление и температура.

Для различных составов природного газа равновесные условия гидратообразования существенно различаются. Особенно значительное влияние оказывают на равновесные давление и температуру такие компоненты как углекислый газ и сероводород. Чем выше молярное содержание этих газов, тем сильнее равновесные условия отличаются от значений для метана, основного компонента природного газа. Чем больше тяжелых углеводородов содержит газ, тем ниже давление, при котором могут образоваться гидраты [2].

Для определения зоны возможного гидратообразования необходимо знать давление добываемого газа и его температуру. Наиболее удобно зону возможного гидратообразования обозначать с помощью равновесной кривой (рис. 1 [1]). Как видно из рисунка, область, лежащая выше кривой, соответствует зоне образования гидратов.

В гидратном процессе разделения газовых смесей используются различия в термодинамических условиях образования гидратов отдельными газами, которые проиллюстрированы на рис.2 и рис.3 [1].

Определение условий гидратообразования природного газа возможно следующими методами:

1. Наиболее точным является экспериментальный, реализуемый с помощью малогабаритного оборудования в лабораториях и промысловых условиях [1].

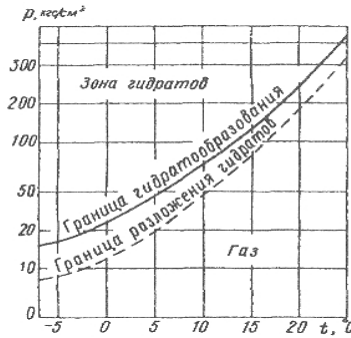


Рис.1. Зависимость гидратообразования от температуры и давления природного газа

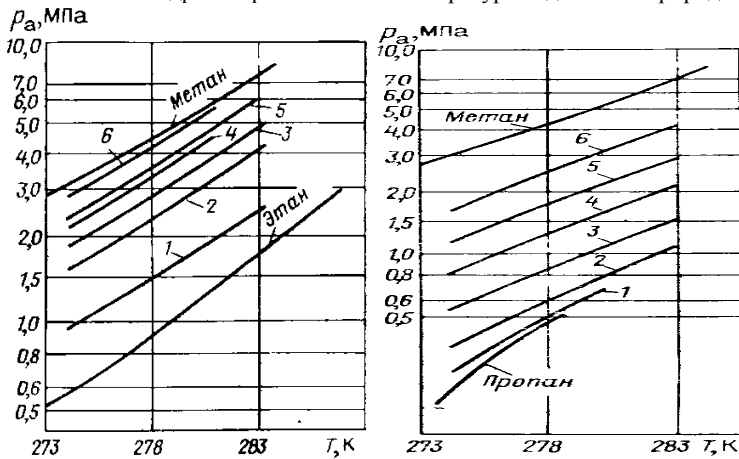


Рис. 2,3. Графики гидратообразования для природных газов с различной плотностью

2. Метод приближенных аналитических зависимостей для определения равновесных условий гидратообразования на основе анализа экспериментальных данных, полученных при различных режимах испытания [1].

3. Графический метод определения равновесной температуры и давления гидратообразования по кривым, построенным как для отдельных компонентов, так и в целом для природных газов в зависимости от их отдельной плотности [1].

4. Существует метод определения условий гидратообразования по константам равновесия. В нем используют константы фазового равновесия газ-гидрат, выражаемый формулой



$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (1)$$

где  $y_i$  - молярная доля  $i$ -го компонента природного газа в газовой фазе;

$x_i$  - молярная доля  $i$ -го компонента газа в гидрате.

Для разработки программы расчета гидратообразования был использован метод Пономарева. Данный метод описывает приближенные аналитические зависимости на основе анализа экспериментальных данных.

Расчет данной программы производился для образования газогидрата из газовых смесей с учетом молярной концентрации компонент, содержащихся в природном газе, плотностей компонент изучаемого газа по воздуху при известной температуре, либо при известном давлении.

Вводились молярные концентрации в газе и плотности газов. Используя формулу (1), рассчитывалась приведенная плотность газа исследуемого состава.

$$\varepsilon = \frac{\sum x_i \rho_i}{\sum x_i} \quad (2)$$

где  $\sum x_i \rho_i$  - сумма парциальных плотностей изучаемого состава газа,

$\sum x_i$  - сумма молярных концентраций компонентов в газе.

Затем, используя графическую зависимость (рис.4, [1]), программа рассчитывала коэффициенты  $B$  и  $B_1$ , характеризующие гидратообразующую способность данного газа.

Для различного компонентного состава природного газа при давлении до 90 кгс/см<sup>2</sup> температуру гидратообразования приближенно можно оценить при положительных температурах:

$$t_p = 18,47 \lg p_p - B \quad (4)$$

$$\lg p_p = 0,0541 (t_p + B) \quad (5)$$

при отрицательных температурах:

$$t_p = -58,5 \lg p_p - B_1 \quad (6)$$

$$\lg p_p = 0,0171 (B_1 - t_p) \quad (7)$$

где  $t_p$  - температура гидратообразования,

$p_p$  - давление гидратообразования,

$B$  и  $B_1$  — коэффициенты, определяемые по графику или по таблице в зависимости от отношения суммы парциальных плотностей изучаемого газа к сумме их объемных (в долях единицы) концентраций в газе, которое

лучше характеризует гидратообразующую способность данного газа, чем его общая средняя плотность

$\epsilon$  – приведенная плотность газа исследуемого состава.

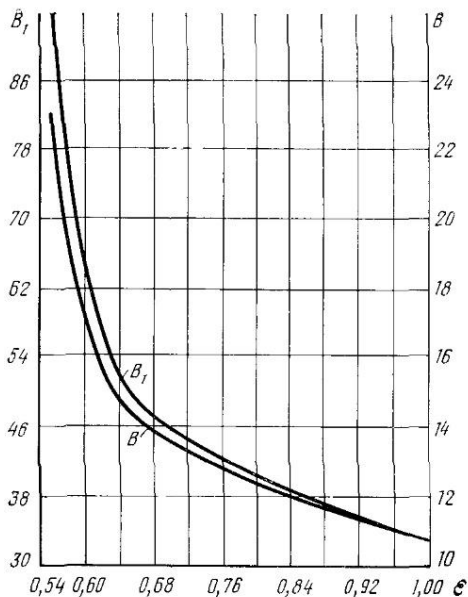


Рис. 4. Значения коэффициентов  $B$  и  $B_1$

Для тестовой проверки программы был проведен расчет условий гидратообразования для чистого метана. Полученные результаты совпадают с литературными данными [2].

На рис.5 представлены результаты расчета условий гидратообразования для природного газа заданного состава. По заданной температуре определялось равновесное значение давления либо по заданному давлению рассчитывалось равновесное значение температуры.

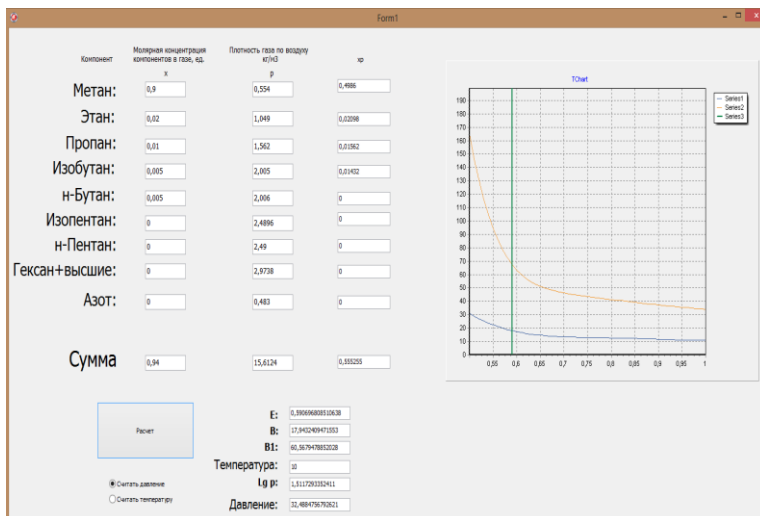


Рис. 5. Пример расчета условий гидратообразования

### Заключение

Разработанная программа позволяет рассчитывать условия гидратообразования природного газа с учетом молярных концентраций газов различного состава.

В дальнейшем планируется расширение данной программы на случай учета влажности и наличия компонентов непарафинового ряда, а также внедрение других программ на основе остальных трех методов расчета условий гидратообразования.

### Литература

1. Зотов Г.А., Алиев З.С. «Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин», 1980 - 301 с.
2. Истомин В.А. «Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти.» – М.: изд. ВНИИЭГазпром, 1990 – 214 с.

©Низаева И.Г., Абдрахимова В.И., 2014 г.

**Самоподобные элементы поверхности раздела при сварке взрывом;  
их фрактальная размерность.**Пушкин М.С., Танкеев А.П., Иноземцев А.В.

Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

**1. Введение**

Фракталами называют самоподобные объекты, т.е. объекты, которые при различных увеличениях подобны друг другу, а также подобны и целому. Фракталы - универсальны. Их универсальность означает, что они не привязаны к природе объекта. Не важно, откуда получены данные: из физики, химии, биологии, или же объект изучения – колебание цены на рынке. Их универсальность позволяет использовать фрактал, как единую количественную меру структуры. В материаловедении традиционно используется евклидова размерность  $d$ , позволяющая описывать точечные дефекты размерностью  $d=0$ , отрезки прямых линий -  $d=1$ , плоских элементов -  $d=2$ , объёмных -  $d=3$ . Однако, в природе существуют и объекты с дробной размерностью, которые и называют фракталами. Их структура может быть количественно оценена, и эта оценка всегда больше топологической размерности объекта. Полного определения фракталов пока не существует. Приведённое выше определение весьма расплывчато, а боле строгое, более точное может оказаться ограниченным, поскольку в таком случае диаметр объекта, покрывающего множество должен стремиться к нулю. Что же касается физических систем, то они обладают характерным минимальным размером, например радиусом молекулы, что весьма ограничивает возможности работы с ними.

В настоящей работе фрактальный метод применён к необычной микроструктуре внутри переходной зоны соединений, которая возникает при сварке взрывом. Необычность этой структуры обусловлена тем, что сварка взрывом представляет собой высокоинтенсивное быстротекущее воздействие. Характерные времена процесса: длительность сварки примерно  $10^{-6}$  с, скорость охлаждения  $10^5$  К/с.

Поиск фракталов внутри переходной зоны был инициирован наблюдением объектов, которые производят впечатление самоподобных [1]. Это выступы, имеющие форму всплесков, дендриты, вязкие пальцы, частицы твёрдых фаз внутри зон локального расплавления и т.д.

При всем многообразии материалов и режимов сварки центральной является проблема перемешивания в переходной зоне вблизи поверхности раздела. Структура переходной зоны, по своей физической сущности очень сложная, включает в себя рельеф поверхности раздела (плоской или волнообразной); неоднородности поверхности раздела (твердофазные выступы и зоны локального расплавления); истинные или коллоидные

растворы внутри зон; частицы фаз, не испытывающих расплавления, внутри растворов [2-4].

Неоднородности поверхности раздела являются трёхмерными. Электронно-микроскопические изображения дают двумерные сечения поверхности раздела. Продольные сечения как выступов, так и зон локального расплавления представляют собой острова, окружённые другими фазами. Хотя частицы внутри зон локального расплавления имеют другое происхождение, они также представляют собой острова. Острова, в свою очередь, являются возможными фрактальными объектами. Взаимопроникновение разнородных материалов в процессе сварки взрывом делает неизбежным возникновение островов разного цвета, что составляет специфику структуры сварных соединений.

Наблюдение островов и вычисление их фрактальной размерности даёт возможность сравнивать различные соединения, полученные сваркой взрывом, как для разных пар исходных металлов, так и для одной и той же пары, но при разной интенсивности внешнего воздействия. Переход от плоской границы к волнообразной сопровождается переходом от островов к береговой линии. Фрактальный анализ переходной зоны содействует выявлению не только структур и связи между ними, но и связи между процессами. Фрактальный анализ позволил выявить связь двух процессов: разлёта частиц и локального расплавления. Такой вывод был сделан на основе наблюдения комплексов островов разного цвета (мультифракталов).

Образование выступов в результате бездиффузионных выбросов одного из свариваемых металлов в другой представляет собой типичный стохастический процесс. Именно такой характер процесса, а также многочисленные электронно-микроскопические наблюдения, которые свидетельствуют о повторяемости структур, стимулируют развитие фрактального подхода для описания рельефа поверхности раздела.

## 2. Материалы и методика исследования

В настоящей работе исследованы фракталы для следующих соединений: титан-орторомбический алюминид титана (далее, для краткости, алюминид), медь-тантал, алюминий-тантал. При этом мы использовали следующие обозначения соединений (нижний индекс – форма границы):

( $A_w$ ) - титан - алюминид, волнообразная граница;

( $C_p$ ) – медь-тантал, плоская граница;

( $C_w$ ) - медь- тантал, волнообразная граница;

( $E_p$ ) - алюминий-тантал, плоская граница.

На рис. 1 для рассматриваемых сварных соединений приведены параметры сварки:  $\gamma$  - угол соударения;  $V_k$  – скорость точки контакта. Соединения имели либо плоскую, либо волнообразную границу. Нижний индекс в названии соединения соответствует типу границы:  $p$  – плоская,  $w$  –

волнообразная. Свариваемые пары отличаются друг от друга по взаимной растворимости: пара титан - алюминид, а также пара алюминий-тантал (соединения ( $E_p$ ), ( $E_w$ )) и сталь-сталь имеют взаимную растворимость. Пары медь-тантал (соединения ( $C_p$ ) ( $C_w$ )), практически не имеют взаимной растворимости.

Если бы существовали свои процессы формирования для каждого из соединений, то выявление процессов было бы вполне безнадёжным, как и выявление причин свариваемости. Однако, несмотря на многообразие сварных соединений, таких процессов не так уж много.

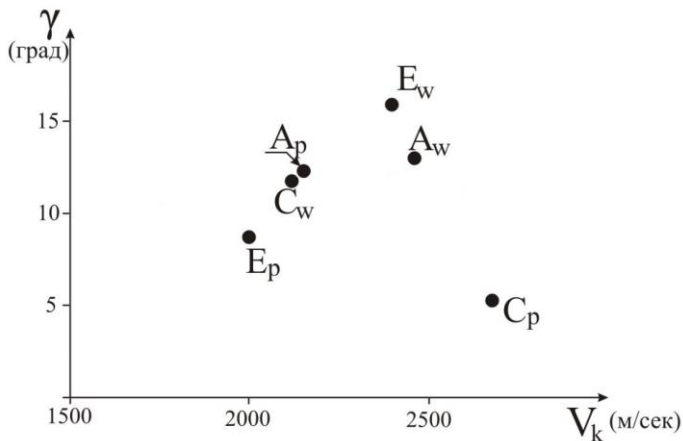


Рис. 1 Исследуемые соединения

Образцы были изготовлены в ФГУП ЦНИИКМ "Прометей", С.-Петербург, Волгоградский государственный технический университет, ОАО Уральский завод химического машиностроения (Екатеринбург). Сварка взрывом происходит при экстремальных условиях: огромном давлении и температуре порядка 2000 К.

Для решения поставленной задачи необходимо было, используя методы математического моделирования, рассчитать фрактальную размерность. Многообразие сварных соединений приводит к реализации многих известных типов фракталов. Естественно, как для каждого нового типа поверхности (плоская, волнообразная), так и для каждой новой зоны (зоны расплава, зоны материалов) необходим свой метод расчёта.

### 3. Фрактальный анализ рельефа поверхности

Трудно ожидать, чтобы возникшие случайным образом выступы представляли бы собой идеальные фракталы. Тем не менее, подобные объекты можно считать фракталами при выполнении хотя бы одного из

следующих условий: они обладают достаточно сложной структурой на всех масштабах, и увеличение масштаба не ведёт к упрощению структуры; они являются самоподобными или приближённо самоподобными; они обладают дробной метрической размерностью [5, 6]. Существует много определений фракталов. Одно из них, достаточно упрощённое: фракталом называется структура, состоящая из частей, которые в каком-то смысле подобны целому [6]. Фрактальная размерность показывает степень заполненности пространства объектом или структурой.

### 3.1. Острова

Поверхность раздела может представлять собой совокупность островов. Форма этих островов может быть различной. В работе [5] А. Федерера было показано, что для семейства фрактальных островов выполняется соотношение:

$$L(\delta) = C \delta^{(1-D)} [A(\delta)]^{D/2}, \quad (1)$$

где,  $C$  – коэффициент пропорциональности,  $L(\delta)$  - периметр острова,  $A(\delta)$  - его площадь.

Этот подход можно использовать для исследования поверхности различных материалов, полученных сваркой взрывом. На рис. 2а приведены чередующиеся области для соединения ( $C_p$ ) медь-тантал, имеющие разный состав (показаны разным цветом) [2]. На самом деле, из-за того, что граница является узкой, приходится использовать наклонные сечения, так что на рисунке слева видна зона меди, справа – тантала. На рис. 2б видна поверхность раздела при увеличении, на порядок большем, чем на рис. 2а.

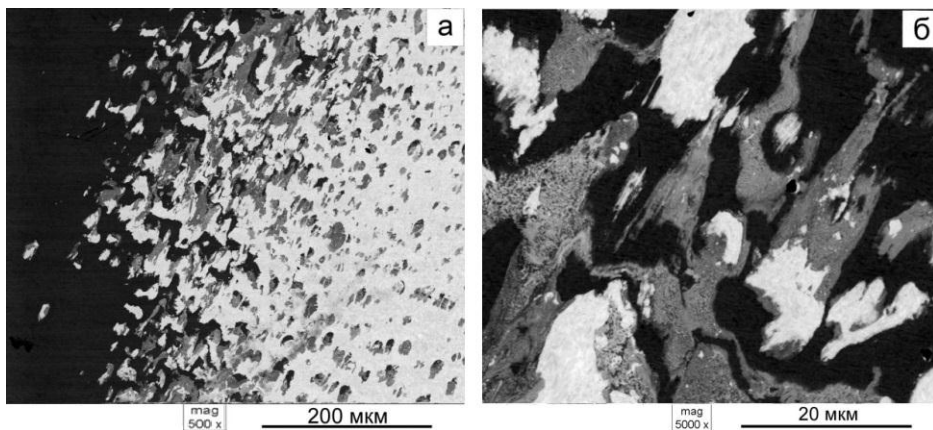


Рис. 2 Cu-Ta, плоская граница, продольное сечение; белый цвет - тантал, чёрный (темно-серый) - медь, серый - зоны расплавления (СЭМ): а, б – при разном увеличении

Заметим, что если бы не было выступов, то на продольных сечениях выше границы раздела наблюдался бы один металл, а ниже – другой. При этом СЭМ изображения были бы одноцветными. При наличии выступов в результате их пересечения плоскостью продольного сечения наблюдались бы одновременно области, содержащие разные металлы, так что изображение было бы двухцветным. Однако, на рис. 2 наблюдаются не две, а три области. Как показало исследование их внутренней структуры, две из них (белая и черная) заполнены исходными металлами (практически без изменения состава), а третья – смесью металлов. Поэтому СЭМ изображения продольного сечения являются трехцветными, причем серая зона соответствует расплавленной области, содержащей смесь металлов. В результате поверхность раздела представляет собой хаотический рельеф с большим числом выступов и впадин.

Для того чтобы программа могла корректно обрабатывать подобные изображения, трёхцветное изображение, которое приведено на рис. 3а для соединений ( $C_p$ ) медь-тантал, было преобразовано следующим образом. Оставлены только продольные сечения выступов тантала. Это белые острова. Их окружение включает в себя области, заполненные медью, и серые области. Окружение белых островов считается черным фоном. Исследуемая далее совокупность белых островов представлена на рис. 3а. Аналогичным образом получены серые острова на чёрном фоне для того же соединения ( $C_p$ ) (рис. 3б).

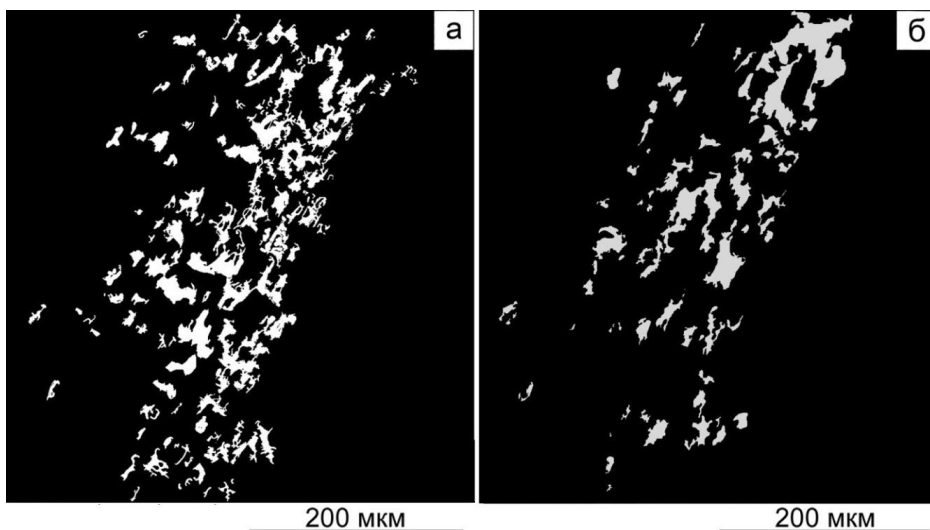


Рис. 3 Cu-Ta, плоская граница, продольное сечение; белый цвет - тантал, чёрный (темно-серый) - медь, серый - зоны расплавления (СЭМ): а, б –при разном увеличении



Для того чтобы выяснить, являются ли острова фрактальными объектами, необходимо получить соотношение между периметром каждого из островов и его площадью. Проведём расчёты, используя соотношение (1), прологарифмируем его:  $\ln(A) \propto (2/D) * \ln(L)$ . Каждый остров – одна точка на графике зависимости  $\ln A$  от  $\ln L$ . Эта процедура была применена для островов меди, островов тантала, внутреннему строению медных островов. Показано, как по многочисленным точкам, используя метод наименьших квадратов, построена эта линия. Сам факт, что результаты измерения укладываются на одну и ту же линию, является, в определённой степени, свидетельством фрактального характера островов. Зная тангенс угла наклона, равный  $2/D$ , вычисляем величину  $D$ . В результате для островов тантала  $D=1.68 \pm 0.07$ , для зон локального расплавления  $D=1.58 \pm 0.06$ , а для зон внутреннего строения серых островов  $D=1.44 \pm 0.03$ .

Все линии были сведены на один график на рис 4, так же были добавлены ещё две линии, которые помогут понять особенности фрактального подхода. Прямая линия 4 соответствует зависимости площадь–периметр для круглых островов. Как уже говорилось ранее, круглые острова - не фрактальны, и для них  $D=1$ . Эта линия очень важна, так как является проверкой "работоспособности" программы. Были взяты несколько окружностей, и для них действительно получилась фрактальная размерность  $D=1$ . Линия 4' же является верхней границей, для неё  $D=2$ . Эта линия – предел того, как можно "закрутить" множество точек в плоскости, чтобы их значение  $D$  было приблизительно равно этому числу. Выше этого значения величины  $D$  не может реализоваться ни один объект изучения.

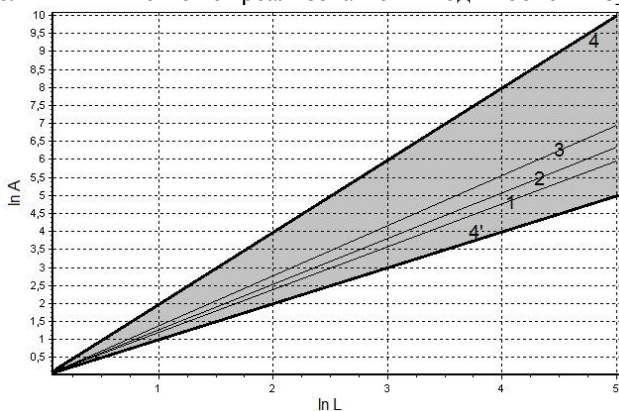


Рис.4 Соединение ( $C_p$ ) Cu-Ta, продольное сечение: зависимость площадь–периметр для островов тантала (линия 1), зон локального расплавления (линия 2), наноостровов тантала (линия 3), круглых островов (линия 4), верхняя граница значения фрактальной размерности (линия 4')

Сравнение линии 1, 2 с линией 4 показывает, что при фиксированном значении площади  $A$  соответствующее значение периметра  $L$  меньше для круглых островов. Такая ситуация возникает за счёт отличия очертания островов от окружности. В результате для островов тантала и зон локального расплавления величина  $2/D$  меньше, следовательно  $D$  больше, чем для круглых островов. Это означает, что увеличение размерности может быть достигнуто за счёт изрезанности островов. Как видно из сравнения рис. 3а и 3б, серые острова являются менее изрезанными, чем белые. Это обусловлено тем, что они могут расплываться, пока не застыли. В результате серые острова имеют меньшую размерность по сравнению с белыми.

Для выяснения влияния взаимной растворимости исходных металлов сравним фрактальную размерность островов для соединений ( $C_p$ ) медь-тантал и ( $E_p$ ) алюминий-тантал. Для соединения ( $E_p$ ) на рис 5 приведено трёхцветное изображение поверхности [7], подобное изображению, приведённому на рис. 3 для соединения ( $C_p$ ). Видно слипание островов при приближении к пластине тантала (из-за наклонного сечения). На рис. 5 трёхцветное изображение преобразовано так же, как и выше: выделены белые острова тантала на чёрном фоне. В результате расчёта получено, что для соединения ( $E_p$ ) размерность белых островов  $D \square 1.31 \pm 0.06$ . Мы полагаем, что в общем случае выпуклая форма островов понижает фрактальную размерность, тогда как наличие вогнутых сегментов в очертании островов, напротив, повышает размерность.

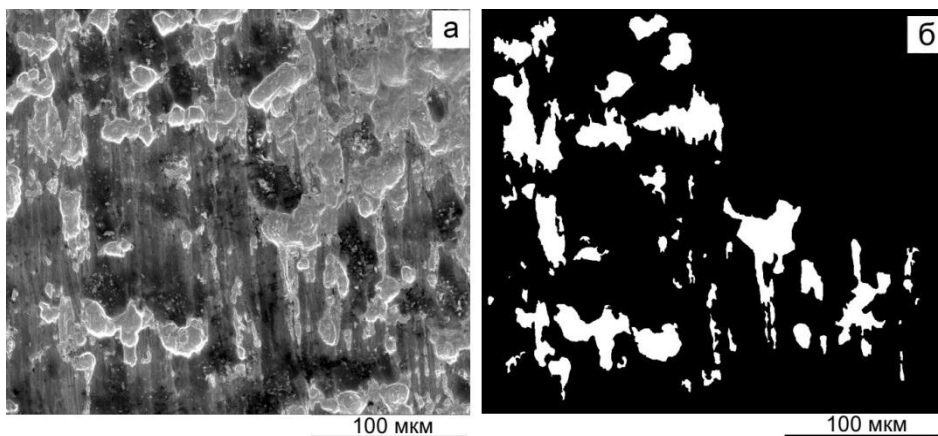


Рис. 5 Соединение ( $E_p$ ) Al-Ta, продольное сечение (СЭМ): а – трёхцветное изображение, белый цвет - тантал, чёрный - алюминий, серый - зоны расплавления; б – острова тантала

Полученное в этом случае значение  $D$  гораздо меньше полученного выше значения размерности белых островов для Cu-Ta, равного  $(1.68 \pm 0.07)$ , что является максимальным значением. Отсюда следует, что острова обладают большей изрезанностью для соединения ( $C_p$ ), чем для соединения ( $E_p$ ). Можно полагать, что это связано с наличием взаимной растворимости для пары алюминий-тантал, благодаря которой выступы тантала в расплавленном алюминии становятся более гладкими. Соответственно менее изрезанными являются в этом случае и острова тантала (рис. 5). Напротив, из-за отсутствия взаимной растворимости для пары медь-тантал выступы тантала, а соответственно и острова тантала (рис. 2), в расплавленной меди сильно изрезаны. Это помогает выступам наиболее эффективно выполнять упоминаемую выше роль “клиньев”, связывающих контактирующие материалы. Парадоксально, но отсутствие взаимной растворимости, которое считалось опасным, в определённых случаях содействует свариваемости.

В обоих случаях для соединений ( $C_p$ ) и ( $E_p$ ) зоны локального расплавления, не будучи изолированными, прижаты к островам тантала. Однако, площадь указанных зон для Al-Ta гораздо больше, чем для Cu-Ta. Возможно, это связано с низкой температурой плавления алюминия (933K).

### 3.2. Береговая линия

В отличие от исследованной выше плоской границы продольное сечение волнообразной границы представляет собой набор чередующихся полос обоих исходных материалов.

На рис. 6а приведено СЭМ изображение волнообразной границы для соединения ( $C_w$ ) медь – тантал. На рис. 6а отчётливо видны обрывы, ветвления полос. Между ними возникают перетяжки и экстраполосы, а на границах полос видны выступы и зоны локального расплавления. Следствием этого является своеобразие фрактального ландшафта: многочисленные протоки с изрезанными берегами и заливами. Некоторые протоки перекрыты из-за упоминаемых выше перетяжек.

Размерность береговой линии вычислялась наиболее простым способом. Из множества квадратов со стороной  $\delta$ , определяем число тех, которые покрывают береговую линию. В результате получаем зависимость  $N(\delta)$ . Используем соотношение, которое выполняется асимптотически при малых  $\delta$ :

$$N(\delta) \propto \frac{1}{\delta^D} \quad (2)$$

Подсчитав количество квадратов, необходимых для покрытия береговой линии, получаем число  $N(\delta)$ , и повторяем процедуру, лишь уменьшая значения

Из (2) определяем фрактальную размерность береговой линии. Для того, чтобы избежать третьего цвета при расчёте размерности, зоны локального расплавления включаются либо в черные, либо в белые полосы. Для вычисления размерности береговой линии необходимо оставить на рис. 6а территории двух цветов.

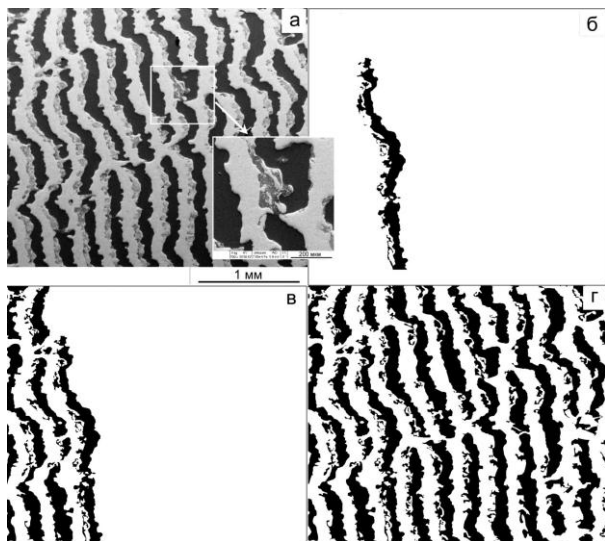


Рис 6 Cu-Ta, волнообразная граница, продольное сечение: а – СЭМ изображение; б–г – разное число полос, зоны локального расплавления включены в черные полосы

На рис. 6б-г приведены элементы ландшафта, соответствующие рис. 6а. При этом зоны локального расплавления (заливы), как уже было сказано, включены в черные полосы меди. Используя формулу (2), определяем фрактальную размерность береговой линии для исследуемого соединения. Начинаем итерации, с каждым следующим шагом уменьшая  $\delta$ , и каждый раз получаем всё новые  $N(\delta)$ . Таким образом, была посчитана фрактальная размерность для одной полосе рис 6б:  $D=1.19 \pm 0.03$ , а также для нескольких полос  $D=1.31 \pm 0.02$ . Дальнейшее увеличение количества полос не ведёт к изменению фрактальной размерности.

## Выводы

1. Предложен новый фрактальный подход для описания структуры переходной зоны сварных соединений. Найдены различные типы фракталов: острова, мультифракталы, береговая линия, и рассчитана их размерность.

2. Острова являются результатом продольного сечения неоднородностей поверхности раздела, таких как выступы и зоны локального расплавления. Именно острова разного цвета неизбежно возникают при взаимопроникновении разнородных материалов в процессе сварки взрывом.

3. Для соединения медь-тантал с плоской границей наибольшую фрактальную размерность ( $\approx 1.68 \pm 0.07$ ) имеют белые острова (сечения выступов тантала). Это обусловлено их большей изрезанностью. В соответствии с этим большую изрезанность имеет и сама поверхность выступов. В этом состоит особая роль выступов как “клиньев”, удерживающих соединение от разрушения

4. Фрактальный анализ впервые позволил выявить связь двух процессов: разлёта частиц и локального расплавления. Именно образование и разлёт частиц, в первую очередь, провоцируют локальное расплавление, благодаря трению между частицами и их окружением. Подтверждением этого является наблюдение комплексов, состоящих из островов разного цвета (мультифракталов).

#### Литература

1. Гринберг Б.А., Иванов М.А., Пушкин М.С., Волкова А.Ю., Иноземцев А.В. Фрактальный анализ поверхности раздела при сварке взрывом // Деформация и разрушения материалов 2014. №10. С.21-30.

2. Greenberg B.A., Ivanov M.A., Rybin V.V., Elkina O.A., Antonova O.V., Patselov A.M., Inozemtsev A.V., Plotnikov A.V., Volkova A.Yu., Besshaposhnikov Yu.P. The problem of intermixing of metals possessing no mutual solubility upon explosion welding (Cu-Ta, Fe-Ag, Al-Ta) // Materials Characterization. 2013. V. 75. P. 51-62.

3. Гринберг Б.А., Иванов М.А., Рыбин В.В., Иноземцев А.В., Антонова О.В., Елкина О.А., Пацелов А.М., Кузьмин С.В., Лысак В.И., Кожевников В.Е. Неоднородности поверхности раздела при сварке взрывом // ФММ. 2012. Т. 113 № 2. С. 187-200.

4. Гринберг Б.А., Иванов М.А., Рыбин В.В., Елкина О.А., Пацелов А.М., Антонова О.В., Иноземцев А.В., Толмачев Т.П. Процессы фрагментации при сварке взрывом // Деформация и разрушение материалов. 2012. №8. С. 2-13.

5. Федер Е. Фракталы: Пер. с англ. Москва: Мир, 1991. 254с.

6. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. Москва: Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.

7. Волкова А.Ю., Гринберг, Б.А., Ёлкина О.А., Антонова О.В., Иноземцев А.В., Плотников А.В., Кожевников В.Е. Электронно-микроскопическое исследование зоны перемешивания биметаллических соединений алюминий-тантал (сварка взрывом) // ФММ. 2013.Т. 115. №4. С. 4-6.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Сагадеева А.Д., Богданова О.В., Алдошина Н.Д.  
МБОУ СОШ № 74, г. Уфа, Россия

«Выдуйте мыльный пузырь и смотрите на него: вы можете заниматься всю жизнь его изучением, не переставая извлекать из него уроки физики».  
Кельвин.

В окружающем нас мире действуют разные силы. Это сила тяжести, упругости, трения. О них мы знаем из школьного курса физики. Но существует еще одна сила, на которую многие не обращают внимания. Это сила поверхностного натяжения. Действие сил поверхностного натяжения приводит к тому, что жидкость в равновесии имеет минимальную возможную площадь поверхности.

Целью данной работы являлось рассмотрение методов исследования поверхностного натяжения жидкостей.

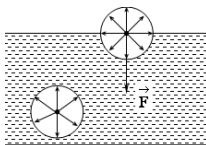
Для достижения цели нами были поставлены следующие задачи:

1. Определить силу поверхностного натяжения растворов и рассчитать коэффициент поверхностного натяжения.
2. Провести исследования различными методами и оценить погрешность измерения.
3. Рассмотреть опыты зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры растворов.
4. Провести эксперименты с растворами различной концентрации.
5. Сделать выводы по работе о зависимости коэффициента поверхностного натяжения от физических величин: температуры и плотности.

Актуальность исследования заключается в следующем.

Во-первых, явление поверхностного натяжения входит в обязательный минимум содержания, определяемый ФГОС, но в настоящее время в программе школьного курса данная тема не изучается совсем, либо рассматривается только факультативно. Во-вторых, поверхностное натяжение является определяющим фактором многих технологических процессов, например, пропитки пористых материалов, нанесения покрытий, моющего действия, в порошковой металлургии. Оно играет большую роль в организме человека. Например, изменение поверхностного натяжения клеток организма значительно влияет на такое явление, как клеточное деление, изменение клеточных мембран и др.

Когда молекула жидкости находится внутри жидкости, то силы взаимодействия со стороны других молекул



компенсируются, а для молекулы поверхностного слоя, силы взаимодействия соседних молекул жидкости больше, чем силы взаимодействия её с молекулами воздуха, поэтому равнодействующая сила направлена вниз. По определению, сила поверхностного натяжения – это сила, которая действует вдоль поверхности жидкости перпендикулярно линии, ограничивающей эту поверхность, и стремится сократить её до минимума. Она характеризуется коэффициентом поверхностного натяжения, который численно равен силе, действующей на единицу длины контура, ограничивающего поверхность жидкости.

Как известно, существуют различные методы исследования поверхностного натяжения. В ходе нашей работы были рассмотрены три метода, с помощью которых вычисляется коэффициент поверхностного натяжения. Это сталагмометрический метод, метод поднятия жидкости в капилляре, метод отрыва кольца. Для проведения экспериментов использовались растворы различных концентраций: это раствор мыла, соли, соды и сахара.

### 1. Сталагмометрический метод (метод падения капель).

При исследовании данным методом учитывалось, что вес капли при отрыве численно равен силе поверхностного натяжения [1], а она в свою очередь зависит от длины граничащего с жидкостью контура пипетки [3] и коэффициента поверхностного натяжения [4], таким образом:

$$1) P_0 = F \quad 2) P_0 = m_0 g \quad 3) F = \sigma \cdot l = \sigma \cdot \pi d \quad 4) \sigma = \frac{P_0}{\pi d} = \frac{m_0 g}{\pi d} = \frac{mg}{N\pi d} = \frac{\rho V g}{N\pi d}$$

Раствор соды	Объем жидкости, V, см <sup>3</sup>	Диаметр капилляра d, м	Число капель, N	Коэффициент поверхностного натяжения, σ, Н/м
40%	5,8*10 <sup>-6</sup>	2*10 <sup>-3</sup>	100	100*10 <sup>-3</sup>
20%	5,4*10 <sup>-6</sup>			90*10 <sup>-3</sup>
10%	5,2*10 <sup>-6</sup>			80*10 <sup>-3</sup>
5%	3,2*10 <sup>-6</sup>			50*10 <sup>-3</sup>

Плотность жидкости	Объем жидкости, V, м <sup>3</sup>	Диаметр капилляра, d, м	Число капель, N	Коэффициент поверхностного натяжения, σ, Н/м
Раствор соли 1200 кг/м <sup>3</sup>	6,2*10 <sup>-6</sup>	2*10 <sup>-3</sup>	100	116*10 <sup>-3</sup>
Раствор соли 1120 кг/м <sup>3</sup>	6*10 <sup>-6</sup>	2*10 <sup>-3</sup>	100	104*10 <sup>-3</sup>
Раствор соли 1060 кг/м <sup>3</sup>	5,8*10 <sup>-6</sup>	2*10 <sup>-3</sup>	100	95*10 <sup>-3</sup>
Раствор соли 1035 кг/м <sup>3</sup>	5,6*10 <sup>-6</sup>	2*10 <sup>-3</sup>	100	90*10 <sup>-3</sup>

В основе метода лежит закон: масса капли, отрывающейся от пипетки, пропорциональна коэффициенту поверхностного натяжения. Силы поверхностного натяжения действуют по периметру капли и направлены по касательной к поверхности жидкости. В момент отрыва сила поверхностного натяжения направлена

вертикально вверх, дальнейшее увеличение массы капли нарушает равновесие силы тяжести и натяжения жидкости, и капля отрывается от кончика пипетки.

Вывод: Соли, щелочи, кислоты – поверхностно инактивные вещества, которые увеличивают коэффициент поверхностного натяжения. В нашей работе с уменьшением концентрации растворов соли и соды уменьшается и коэффициент поверхностного натяжения.

Так же в результате исследования мыльного раствора получена зависимость поверхностного натяжения от растворов различных концентраций при комнатной температуре. В результате чего был сделан вывод: мыло относится к поверхностно активным веществам, коэффициент поверхностного натяжения увеличивается с уменьшением концентрации раствора.

## 2. Метод поднятия жидкости в капилляре.

Метод измерения капиллярного поднятия основан на определении разности уровней жидкости в капилляре радиуса  $r$  и в широком сосуде. В основе расчета метода лежит формула Журена для смачиваемых поверхностей [1], через которую был выражен коэффициент поверхностного натяжения [2]

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{\rho g d h}{4} \quad (2)$$

Жидкость	Плотность жидкости	Диаметр капилляра	Высота поднятия жидкости	Коэффициент поверхностного натяжения	Температура
	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$d$ , м	$h$ , м	$\sigma$ , Н/м	$t$ , °C
Раствор соды 15%	$1,22 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,005	$29,89 \cdot 10^{-3}$	10
			0,004	$23,91 \cdot 10^{-3}$	20
			0,003	$17,94 \cdot 10^{-3}$	30
			0,002	$11,96 \cdot 10^{-3}$	40
Раствор соли 5%	$1,1 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,005	$269 \cdot 10^{-3}$	10
			0,004	$215 \cdot 10^{-3}$	20
			0,003	$161 \cdot 10^{-3}$	30
			0,002	$107 \cdot 10^{-3}$	40



Результаты опытов для растворов соды и соли одинаковой концентрации при разных температурах представлены в таблицах.

После проведения экспериментов с растворами соды и соли можно сделать следующий вывод: с увеличением температуры уменьшается высота подъема жидкости в капилляре, следовательно, коэффициент поверхностного натяжения жидкости уменьшается.

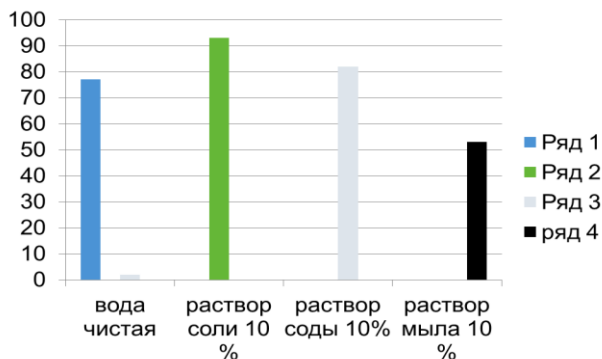
При исследовании раствора сахара мы пришли к выводу, что с увеличением температуры коэффициент поверхностного натяжения изменяется незначительно.

Жидкость (Сахарный раствор)	Плотность жидкости, $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Диаметр капилляра, d, м	Высота поднятия жидкости, h, м	Коэффициент поверхностного натяжения, $\sigma$ , Н/м	Температура, t, °C
5%	1022	$2 \cdot 10^{-3}$	0,008	$39 \cdot 10^{-3}$	30
			0,007	$37 \cdot 10^{-3}$	40
			0,009	$41 \cdot 10^{-3}$	50

Сахар – поверхностно неактивное вещество, не сильно изменяет силу поверхностного натяжения.

### 3. Метод отрыва кольца.

В определении по методу отрыва кольца было использовано определение понятия силы поверхностного натяжения, где L- длина контура кольца, выраженного через диаметр. Выполнив эксперимент с разными растворами одинаковой концентрации при комнатной температуре можно сделать заключение: по сравнению с чистой водой растворы соли и соды увеличивают коэффициент поверхностного натяжения, а мыльный раствор уменьшает. Этот вывод отражает следующая диаграмма:



Таким образом, в результате проделанных опытов, были сделаны выводы относительно зависимости коэффициента поверхностного натяжения от физических величин: концентрации растворов или плотности жидкостей и температуры.

При увеличении температуры для ПИВ (поверхностно - инактивные вещества) коэффициент поверхностного натяжения жидкости уменьшается, для ПНВ (поверхностно-неактивные вещества) коэффициент поверхностного натяжения с ростом температуры изменяется незначительно.

При увеличении концентрации для ПИВ коэффициент поверхностного натяжения увеличивается, а для ПАВ (поверхностно-активные вещества) коэффициент поверхностного натяжения уменьшается с увеличением плотности раствора.

#### Литература

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение – 2-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1981. — 304 с.
2. Оно С., Кон до С., Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях, пер. с англ., М., 1963;
3. Русанов А. И., Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., 1967;

© Сагадеева А.Д. и др., 2014 г.

УДК 539.12:519.25

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПИОННЫХ КЛАСТЕРОВ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ КОСМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ**

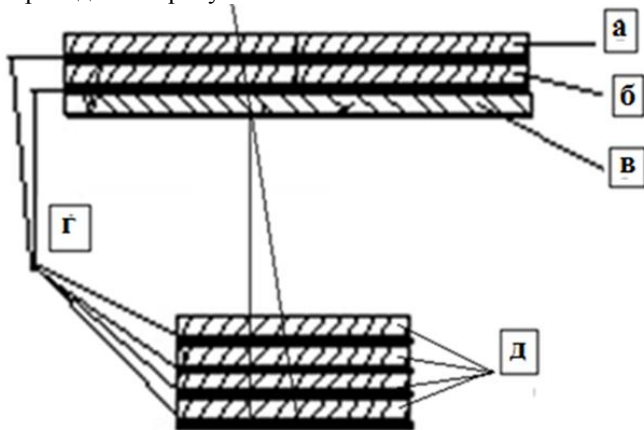
- <sup>1</sup>Садыков Т.Х., <sup>2</sup>Мукашев К.М., <sup>1</sup>Покровский Н.С., <sup>1</sup>Застрожнова Н.Н.,  
<sup>1</sup>Новолодская О.А., <sup>1</sup>Таутаев Е.М.  
<sup>1</sup>Физико-технический институт  
<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. Абая,  
г. Алматы, Казахстан

На Тянь-Шаньской станции по изучению космических лучей были обнаружены события, когда в одном взаимодействии образовались два кластера, продукты распада которых обладают в основном большими поперечными импульсами. Для этих событий были определены поперечные импульсы кластеров, массы и размеры области взаимодействия. В данной работе для этих событий получены двухчастичные угловые корреляции по широкому диапазону псевдобыстроты ( $\zeta$ ) и азимутального угла ( $\psi$ ).

Исследования взаимодействий частиц космического излучения с плотной мишенью с использованием рентгеноэмульсионных камер (РЭК) проводились на Высокогорной научной станции космических лучей, расположенной на высоте 3340 м в горах Заилийского Алатау на перевале

Джусалы-Кезень [1,2]. Метод РЭК основан на рентгеноэмульсионных детекторах, которые позволяют вести накопление статистики в течение определенного времени. Основной объект исследований – группы генетически связанных частиц (гамма-квантов и адронов) достаточно большой энергии, которые возникают в результате взаимодействия с плотной мишенью или с ядрами атомов воздуха первичной частицей высокой энергии. Такие группы частиц принято называть семействами.

Установка в которой было зарегистрировано двухструйное семейство гамма-квантов [3] включала в себя две разнесенные рентгеноэмульсионные камеры. Нижняя РЭК площадью  $3\text{ м}^2$ , состояла из четырех рядов фотопакетов, переложенных четырьмя сантиметровыми слоями свинцового поглотителя. Фотопакеты содержали два листа рентгеновской пленки РТ-6 и одного листа ядерной эмульсии Р-2Т. На высоте 1.8 м. над РЭК была установлена мишень - графит площадью  $6\text{ м}^2$  с толщиной 10 см. Над всей площадью мишени располагалась РЭК состоящая из двух рядов фотопакетов прослоенных пластинами свинца толщиной 2 и 3 сантиметра. Верхняя РЭК служила для отсекаания электромагнитной компоненты космических лучей и определения места генерации частиц. Схема установки приведена на рисунке 1.



а-свинец толщиной 3 см., б- свинец толщиной 2 см., в- мишень из графита, г- фотопакеты, д- четыре слоя свинца по 1 см.

Рис. 1 - Схема установки

В результате просмотра и обработки нижней РЭК по рентгеновской пленке и ядерной эмульсии было обнаружено семейство гамма-квантов, точка генерации которого произошла в графитовой мишени или в тонком слое свинца над мишенью. Координаты частиц прослеживались по четырем

слоям рентгеновской и ядерной эмульсии с точностью не менее 50 мкм. Несмотря на тщательный поиск следов частиц в верхней РЭК, частицы обнаружить не удалось. Отсюда следует, что взаимодействие произошло в графитовой мишени. В РЭК было обнаружено семейство из 25 частиц. Визуально частицы от этого взаимодействия разделились на две струи (см. рис.1). Основные характеристики события, составляющего семейство из 25 гамма квантов, приводятся в таблице. Суммарная энергия частиц составляет  $E_{\Sigma} = 23,8$  Тэв.

Событие было обработано несколькими способами с различными предположениями:

1. Первое предположение, когда все гамма-кванты возникают от распада  $\pi^0$ -мезонов, образованных в одном акте взаимодействия одной первичной частицы с атомным ядром вещества мишени. В этом случае характеристики события выглядят так, как это предоставлено в третьем столбце таблицы.

1	2	3	4	5
Анализ события	Характеристики событий	Основное семейство	Подсемейство, кластер I	Подсемейство, кластер II
I. Общие характеристики	Размер семейства, $мм^2$	14Ч17	5Ч6	7Ч9
	Число гамма квантов	25	16	9
	Суммарная энергия, Тэв	23,8	16,3	7,5
	Средний поперечный импульс, Гэв/с	$2,9 \pm 1,7$	$1,2 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,5$
II. Два кластера	$\Gamma_s$		894	724
	M, Гэв/с <sup>2</sup>		36,0	35,0

2. Предполагается, что мы имеем случайное наложение двух независимых событий семейств. В одном семействе  $N_{\Gamma} = 16$ , а в другом  $N_{\Gamma} = 9$ , При таком предположении вероятность попадания двух ливней в пределах данной площадки составляет  $10^{-4}$ , что чрезвычайно мало.

3. Можно предположить, что два семейства образованы двумя адронами, идущими близко друг от друга. Хорошо известно, что в области энергии больше  $10^{12}$  эВ адроны на высотах гор идут группами. Это связано с тем, что с увеличением энергии первичной частицы угол раствора вторичных частиц уменьшается. Поэтому энергичные вторичные адроны обычно идут группами, если место их зарождения расположено не очень высоко над регистрирующей установкой. И, тем не менее, это предположение также становится маловероятным. Дело в том, что близко

идущие адроны обычно сопровождаются гамма-квантами такой же большой энергии. В нашем эксперименте в предполагаемом районе в пленках под 2,5 и 5 см свинцовыми поглотителями не было обнаружено гамма-квантов или их семейств. Расчеты приведены в работе [ 4].

4. Наиболее подходящим для описания наблюдаемого события является предположение об образовании больших кластеров [5,6] (суперкластеров) в одном акте взаимодействия. Продукты распадов этих кластеров, как это следует из строки II таблицы, обладают большими поперечными импульсами. Два кластера с массами  $M_{клI}=36 \text{ ГэВ}/c^2$  и  $M_{клII}=35 \text{ ГэВ}/c^2$  в системе  $P_{1г}+P_{2г}=0$  распадаются соответственно на 16 и 9 гамма-квантов. Поперечные импульсы кластеров равны  $p_{\perp 1}=32,4 \text{ ГэВ}/c$  и  $p_{\perp 2}=33,6 \text{ ГэВ}/c$ , то есть они почти равны и противоположны. Размер области взаимодействия  $\langle r \rangle \sim \hbar / \langle p_{\perp} \rangle \sim 10^{-16}$  (см. генерацию двух кластеров в одном акте взаимодействия) представляли следующим образом. В процессе соударения еще до окончания взаимодействия сгустки мезонов отрываются от нуклонов. Если в результате такого процесса нуклоны возбуждаются, то происходит испускание ими адронов различной массы. Однако основными источниками пионов являются кластеры. Кластеры возникают непосредственно в самом акте соударения. Они появляются раньше испускания мезонов возбужденными нуклонами. Это объясняется тем, что время генерации кластера определяется соотношением  $\phi \sim \hbar / \langle M_{кл} \rangle c^2$ . В случае большого коэффициента неупругости, по-видимому, образуется один кластер, а в случае небольшого коэффициента неупругости более вероятно образование двух кластеров, генерированных соответственно двумя пролетающими нуклонами. Естественно после вылета (отрыва) кластера нуклон может оказаться на одном из своих возбужденных дискретных уровней. Кластеры обладают самыми различными массами, так как энергетический уровень «возбуждения» нуклона, в результате которого возникает кластер, попадает в непрерывную область энергетического возбуждения системы.

В связи с тем, что генерация вторичных частиц произошла в мишени, были построены угловые корреляции с использованием двумерных корреляционных функций  $\Delta\eta$  и  $\Delta\phi$  (рис.2). Здесь  $\Delta\eta$  - разность псевдобыстрот  $\eta = -(\ln(\tan(\vartheta/2)))$ , где  $\vartheta$  - полярный угол, измеряющий отклонение частиц от оси пучка), а  $\Delta\phi$  – разность азимутальных углов (в радианах) двух частиц.

На рисунке наблюдаются два пика (кластера) шириной около двух единиц в  $\Delta z$ . В данном случае целесообразно измерить такой эффект, предположив, что при первоначальном взаимодействии испускаются так называемые «независимые кластеры», которые затем изотропно

распадаются в собственной системе покоя на наблюдаемые адроны [5, 6]. Такая простая модель независимых кластеров (МНК) для описания наблюдаемой корреляционной функции позволяет количественное сравнение данных и моделирует ситуацию на различной энергии столкновения и для различных сталкивающихся частиц.

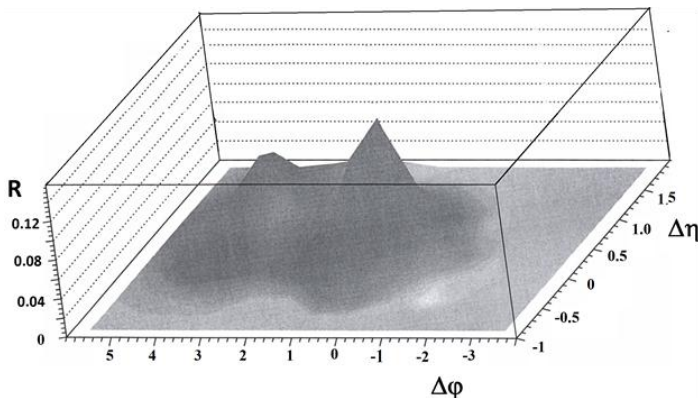


Рис. 2 - Двухчастичные корреляции в координатах Дз и Дц в столкновении космической частицы с углеродом при энергии  $\geq 25,0$  ТэВ

Данный подход использует такие скорректированные параметры, как множественность или «размер» кластера (среднее количество частиц (16 и 9), на которые распадается кластер) и «ширина» распада (область рассеяния дочерних частиц по псевдобыстроте  $-2$ ). Данный подход представляет собой феноменологическую параметризацию, которая не дает понимания природы рассматриваемых кластеров и механизма их формирования. Соотнесение данных результатов с лежащей в их основе КХД требует дальнейшего моделирования.

### Литература

1. Емельянов Ю.А., Такибаев Т.Х., Садыков Т.Х. и др. Эксперимент с плотной мишенью в области сверхвысоких энергий // Физика высоких энергий космических лучей. - А-Ата: Наука. – 1974. - С.3-16.
2. Емельянов Ю.А., Звонков В.М., Иваненко В.М., Садыков Т.Х. и др. Заряженные и нейтральные пионы из неупругих взаимодействий при энергии больше 1012 эВ // Физика высоких энергий и космических лучей. - Алма-Ата: Наука. – 1974. - С.56-64.
3. Ж.С.Такибаев, Т.Х.Садыков Парное образование пионных кластеров в области энергий 25 ТэВ. Изв ИИИ КазССР. Серия Физико-математическая. N4, Стр.15-19.

4. Алибеков М.И., Бабаев М.К., Садыков Т.Х. и др. и др. «Моделирование процессов прохождения различных частиц через атмосферу и экспериментальную установку «Адрон-44» Ядерные взаимодействия частиц высоких и сверхвысоких энергий. «Наука» Казахской ССР, Алма-Ата. 1989.

5. Berger E. L., “Rapidity Correlations at Fixed Multiplicity in Cluster Emission Models”, Nucl. Phys. B85 (1975) 61.

6. PHOBOS Collaboration, “System Size Dependence of Cluster Properties from Two-Particle Angular Correlations in Cu+Cu and Au+Au Collisions at  $\sqrt{s_{NN}} = 200$  GeV”, Phys. Rev. C81 (2010) 024904, arXiv:0812.1172. doi:10.1103/PhysRevC.81.024904.

УДК 536.33

## **ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В СЛОИСТЫХ ОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ**

Садыкова Л.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Исследование распространения электромагнитного излучения в поглощающих средах представляет интерес для разработки технологий, основанных на тепловом воздействии электромагнитных волн ВЧ и СВЧ диапазона, например, возможность разработки новых калориметрических методов исследования электрофизических свойств сред, разработка нестационарных методов определения теплофизических параметров и электрофизических методов исследования свойств теплоносителей, разработка теории и технологий электротермомеханического разрушения мерзлых пород и т. д. Исследование теплового рельефа (температурных профилей) является одним из методов анализа распределения электромагнитного поля, так как температурные профили в определенной степени отображают распределение мощности электромагнитного излучения[1-4].

*Постановка задачи.* Рассматривается плоско-одномерное последовательное движение двух флюидов, например, поршневое вытеснение одного флюида другим в поле электромагнитного излучения, создаваемого источником, расположенным на поверхности  $x=0$  (рис.1). Среды считаются несжимаемыми, скорость движения – постоянная. В области движения флюида имеется неподвижная поверхность, на которой электрофизические свойства терпят разрыв (прохождение флюида через частично отражающий электромагнитное излучение экран).

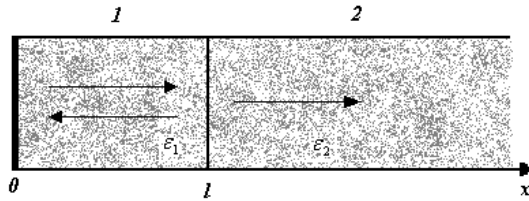


Рис. 1. Схема процесса

Примерами таких движений являются фильтрация жидкости в составной пористой среде с разрывом пористости и проницаемости при  $x=l$ , истечение жидкости из пористой среды в свободное пространство и обратная ситуация – сток жидкости из свободного пространства в пористую среду (например, капиллярная пропитка), движение жидкости в свободном пространстве через проницаемую перегородку и т. д.

*Математическая постановка задачи.* Температурное поле описывается следующей задачей:

$$\lambda_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} - c_1 v \frac{\partial T_1}{\partial x} + Q_1 = c_1 \frac{\partial T_1}{\partial t}, \quad 0 < x < l \quad (1)$$

$$\lambda_{II} \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} - c_1 v \frac{\partial T_2}{\partial x} + Q_{II} = c_{II} \frac{\partial T_2}{\partial t}, \quad x > l \quad (2)$$

$$T_1(0, t) = T_{\Gamma} \quad T_2(L, t) = T_2(x, 0) = T_0 \quad (3)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1(l, t)}{\partial x} = \lambda_{II} \frac{\partial T_2(l, t)}{\partial x} \quad T_1(l, t) = T_2(l, t) \quad (4)$$

Задача (1)-(4) сформулирована для случая фильтрации флюидов в пористой среде  $m$ , при этом  $\lambda_1, \lambda_{II}, c_1, c_{II}$  - усредненные по объему теплопроводности и теплоемкости насыщенной пористой среды (индексы I и II относятся к областям  $0 < x < l$  и  $x > l$ );  $c_1, c_2$  - объемные теплоемкости флюидов. А также рассматривается распространение электромагнитных волн в двухслойной среде с различными диэлектрическими свойствами:  $0 < x < l$  и  $x > l$ . При этом методологически более обоснованным является рассмотрение электродинамической задачи также в области  $x < 0$ . Можно считать, что в области  $x < 0$  находится вакуум (воздух), который не поглощает электромагнитное излучение. При этом на поверхности  $x=0$  имеет место отражение части энергии падающей от излучателя электромагнитных волн[5]. Таким образом, плотности тепловых источников определяются из решения трехобластной электродинамической задачи о распространении плоских электромагнитных волн, и эти выражения имеют вид:



$$Q_1 = q_{01} \left[ e^{-2\alpha_1 x} + 2|\gamma| \cos(2\beta_1 x - \psi_1) + |\gamma|^2 e^{2\alpha_1 x} \right] = 0,$$

$$Q_2 = Q_1 = q_{02} \frac{4|1 + Z_{23}|^2}{|B|^2} \left[ e^{-2\alpha_2 x} + F e^{-2\alpha_2 l} \cos[2\beta_2(x-l) - \psi_2] + H e^{2\alpha_2 x - 4\alpha_2 l} \right],$$

$$Q_3 = Q_{II} = q_{03} |r|^2 e^{-2\alpha_3 x}, \quad \text{где } q_{0i} = \frac{\alpha_i E_0^2}{|Z_i|} \cos \varphi_i.$$

Здесь  $q_{0i}$  - интенсивность электромагнитного излучения,  $\alpha_i$  - коэффициенты поглощения излучения,  $Z_{23}, B, H, r, F, \gamma$  - электродинамические постоянные определяющие и прохождение, и отражение излучения в трехслойной среде.

*Аналитическое решение задачи.* В поглощающих средах происходит необратимое преобразование энергии электромагнитной волны в теплоту, когда при пренебрежении молекулярной теплопроводностью распределение температуры в слое  $0 < x < l$  можно описать задачей

$$v \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{Q}{\rho c}, \quad T(x, t = 0) = T_0 \quad (5)$$

Здесь  $\rho c, v$  - объемная теплоемкость и скорость движения среды.

Решение задачи (5), полученное методом характеристик, имеет вид:

$$T = T_0 + \frac{q_{01}}{2\alpha_1 \rho c v} e^{-2\alpha_1 x} \left[ e^{2\alpha_1 v t} - 1 \right] +$$

$$+ \frac{q_{01} A}{\beta_1 \rho c v} e^{-2\alpha_1 l} \sin(\beta_1 v t) \cdot \cos(2\beta_1(x-l) - \beta_1 v t - \varphi) -$$

$$- \frac{q_{01} H}{2\alpha_1 \rho c v} e^{-2\alpha_1 x - 4\alpha_1 l} \left[ e^{-2\alpha_1 v t} - 1 \right] \quad (6)$$

Из выражения (6) видно, температура в целом с увеличением  $x$  убывает, но «осцилляционная» часть температуры имеет постоянную амплитуду. Пространственная периодичность температуры определяется волновым числом  $\beta_1$ , по времени температурное поле оказывается частотно-модулированным. Частота температурного поля определяется из выражения:

$$\omega_T = \frac{c_1}{c_i} \beta_1 g = \frac{c_1}{c_i} \sqrt{\varepsilon'_1} \omega \frac{g}{c_0} \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{\cos \delta_1} \right)}, \quad (c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}).$$

Таким образом, частота температурных волн зависит от диэлектрических ( $\varepsilon'_1, \delta_1$ ) и теплофизических ( $c_1, c_i$ ) параметров среды, скорости движения жидкости ( $g$ ) и частоты электромагнитной волны ( $\omega$ ). А также между длиной, частотой и скоростью ( $\lambda_T, \omega_T, g_T$ ) температурных

волн и длиной, частотой и фазовой скоростью электромагнитных волн  $(\lambda_e, \omega, \vartheta_e)$  имеют место соотношения

$$\lambda_T = \frac{\lambda_e}{2}, \quad \omega_T = \omega \frac{\nu}{\nu_e}, \quad \nu_T = \frac{\nu}{2}.$$

Поскольку  $\vartheta \ll \vartheta_e$ , оказывается что  $\omega_T \ll \omega$ , т.е. температурные волны, реализующиеся при нагреве сред электромагнитными волнами ВЧ и СВЧ диапазона, являются низкочастотными. Получено, что при интерференции падающей и отраженной волн в поглощающем слое образуется осциллирующее по координате и времени температурное поле в виде бегущих волн.

*Численное решение задачи.* Решение задачи в полной постановке аналитического решения не имеет, поэтому было осуществлено численное моделирование с использованием неявной конечно-разностной схемы и процедуры прогонки. В качестве движущегося флюида рассматривалась вода, которая обладает достаточно широким спектром коэффициента поглощения. При расчетах использованы следующие базовые значения параметров:  $\varepsilon_1 = 39$ ,  $\text{tg} \delta_1 = 0,06$ ,  $\varepsilon_2 = 2$ ,  $\text{tg} \delta_2 = 0,14$ ,  $E_0 = 3 \cdot 10^3$  В/м,  $f = 915$  МГц,  $\lambda_1 = \lambda_{II} = 1$  Вт/м·К,  $c_1 = 4,2 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>·К,  $c_{II} = 2 \cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>·К,  $\vartheta = 10^{-4}$  м/с,  $l = 10$  м,  $T_T = T_0 = 300$  К.

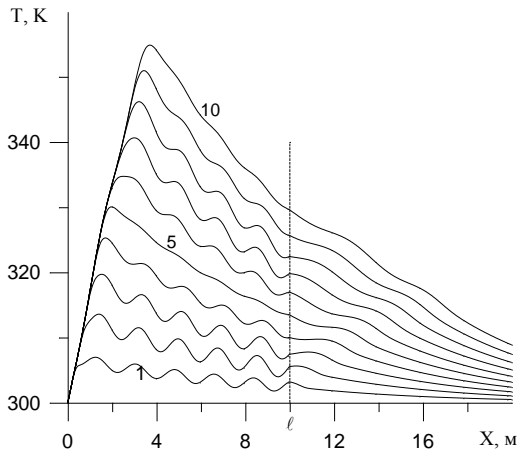


Рис. 2. Распределение температуры в зависимости от времени и координаты

На рис. 2. представлены профили температуры через каждые 3600с. В области движения жидкости выделяются три зоны, отличающиеся характером изменения температуры. Максимальная температура в данный момент времени достигается в окрестности фронта  $x_c$  конвективного переноса тепла. Однако, в отличие от однородной среды, координата

изотермы максимальной температуры может существенно отличаться от положения фронта конвективного теплопереноса, что является следствием интерференционного характера распределения тепловых источников. Так, при  $t=3600$  с (кривая 1),  $x_c=0,36$  м,  $T(x=x_c)=305,17$ К,  $T_{max}(x=1,24\text{м})=306,97$ К. Таким образом фронт конвективного теплопереноса отстает от фронта изотермы максимальной температуры. При  $x < x_c(t)$  (зона нагнетания жидкости), температура со временем выходит на асимптотику. В малом объеме среды, количество тепла, выделяемое за счет диссипации энергии излучения, со временем становится равным количеству тепла, уносимому конвекцией. Последующий (после прохождения через данное сечение фронта конвективного теплопереноса) слабый нагрев происходит за счет переноса тепла молекулярной теплопроводностью изнутри области, где температура выше.

Во второй зоне  $x_c(t) < x < l$ , ширина которой со временем сужается, имеет место четко выраженный осцилляционный характер распределения температуры, обусловленный интерференцией падающей и отраженной от поверхности  $x=l$  волн. Со временем температура в этой зоне также выходит на асимптотику, причем по мере увеличения абсолютного значения температуры, осцилляции температуры становятся менее заметными.

При  $x > l$ , тепловой источник по координате монотонно убывает, тем не менее, в этой зоне наблюдается некоторый немонотонный характер температурных профилей. Таким образом проявляется эффект тепловой памяти, смысл которого заключается в том, что в эту зону за счет движения переносятся осцилляционные температурные профили, образованные в области  $x < l$ . Естественно, за счет теплопроводности происходит сглаживание этих профилей.

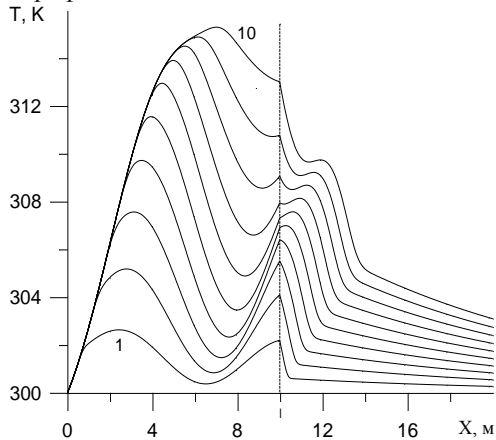


Рис. 3. Распределение температуры в зависимости от времени и координаты, кривые 1 – 10 построены через 3600 с

На рис. 3. приведены профили температуры при базовых значениях параметров, но для случая, когда среды переставлены местами. Таким образом, в этом случае фактор диэлектрических потерь для второй среды ( $\varepsilon_2 t g \delta_2 = 2,34$ ) больше чем для первой среды ( $\varepsilon_1 t g \delta_1 = 0,28$ ). В целом эффект нагрева меньше, т.к. первая область обладает меньшими потерями. Уменьшение волнового числа для первой области существенно меняет и температурные профили. Со временем осцилляционный характер изменения температуры ослабляется и при достижении фронта конвективного переноса тепла поверхности  $x=l$ , осцилляции исчезают. В области  $x>l$  наблюдается формирование четко выраженного температурного фронта. Из-за наложения эффектов интерференции и конвекции в фиксированной точке температура со временем изменяется немонотонно, что особенно заметно в окрестности линии  $x=l$ .

*Заключение.* В данном исследовании показано, что при интерференции электромагнитных волн в поглощающем подвижном слое образуются бегущие температурные волны, скорость и частота которых определяется скоростью движения среды и частотой электромагнитной волны. А также на основе аналитического решения установлено, что динамика температурных волн определяется характеристиками электромагнитного излучения (интенсивность и частота), электрофизическими и теплофизическими свойствами сред, общими свойствами среды и электромагнитного поля (показатель поглощения и волновое число излучения), геометрическими (длина области интерференции) и гидродинамическими (скорости движения сред и границы их раздела) факторами.

### Литература

1. Электрофизические методы исследования свойств теплоносителей. / Голубев Б.П., Смирнов С.Н., Лукашов Ю.Н., Свистунов Е.П. М.: Энергоатомиздат, 1985.- 184 с.
2. Некрасов Л.Б. Основы электротермомеханического разрушения мерзлых пород. Новосибирск: Наука, 1979.- 230 с.
3. Окресс Э. СВЧ энергетика. Т. 3. М.: Мир, 1971.- 248 с.
4. Филиппов Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей. М.: Изд-во МГУ. 1970. -240 с.
5. Хабибуллин И.Л. Электромагнитная термогидромеханика поляризующихся сред. Уфа: РИЦ Башкирского государственного университета, 2000.

**ЭЛЕКТРОФИЗИКА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА**

Салихов Т.Р., Юмагузин Ю.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В последнее время интенсивно исследуются электрофизические свойства высокомолекулярных полисопряженных соединений – электроактивных полимеров. Показано, что представители этого класса – полианилины (PANI), а именно тонкопленочные структуры на их основе, перспективны для создания различных наноэлектронных устройств в виде светодиодных источников, солнечных элементов и полевых транзисторов [1-2]. Для обеспечения оптимальной работы электронных устройств актуальны разработки специальных технологий нанесения полимерных слоев с контролируемой толщиной и заданной морфологией на различные типы носителей (подложек). Эта задача сложна, поскольку PANI, как и другие электропроводящие полимеры, относится к категории перерабатываемых материалов. Полимер не плавится и практически нерастворим, поэтому традиционные технологии нанесения слоев из расплава или раствора для него неприменимы. В данном исследовании проведены измерения электропроводности тонких пленок PANI, полученных вакуумным способом.

Для этого в работе была отработана методика получения тонких пленок полианилинов методом термического вакуумного напыления из эффузионной ячейки Кнудсена. Длина цилиндрической ячейки 25 мм, внутренний диаметр 4 мм, рабочая температура варьировалась в интервале 600-650К. Морфология поверхности и толщина осаждаемых пленок контролировалась на основе анализа АСМ изображений, полученных с помощью «Наноскан 3D» (рис. 1). Толщина исследованных пленок варьировалась и принимала значения в диапазоне 100 - 300 нм (рис. 2). Все полученные пленки были однородными по толщине и имели удельную проводимость порядка  $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ .

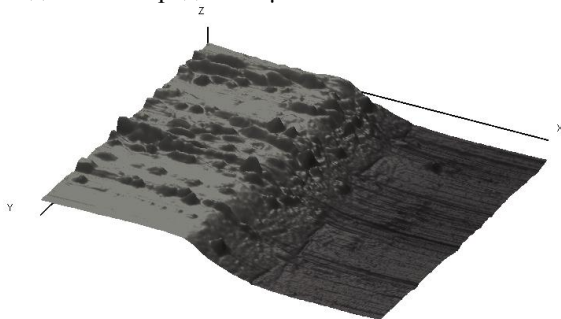


Рис. 1. Морфология поверхности пленки PANI на стеклянной подложке

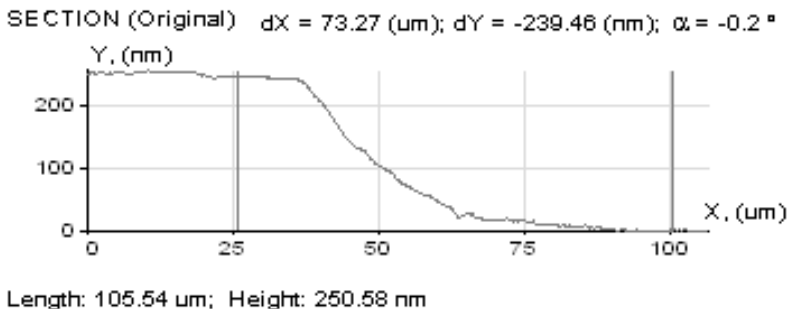


Рис. 2. Профиль края пленки на основе анализа АСМ изображений

Для увеличения проводимости полианилиновых слоев подбирался температурный режим напыления из ячейки Кнудсена. Наиболее оптимальным оказался температурный диапазон 500-550К. Кроме того, осуществлялось протонирование свежеприготовленных пленок в парах раствора соляной кислоты [3]. В результате достигалась удельная электропроводность пленок PANI порядка 1.0 mS/cm и выше. На основе исследованных пленок получены экспериментальные образцы солнечных элементов и полевых транзисторов. Были исследованы органические фотоэлектрические элементы на основе пленочных структур в виде плоского гетероперехода. Для формирования бинарных донорно-акцепторных систем была использована комбинация PANI с фуллеренсодержащим мономером.

В работе было также проведено исследование полевой эмиссии электронов из полимерной пленки полианилина, нанесенной на поверхность вольфрама в условиях сверхвысокого вакуума с помощью ячейки Кнудсена. С этой целью были измерены вольтамперные характеристики вольфрамового острия с исходной (атомарно-чистой) поверхностью и острия, с нанесенной на него полимерной пленкой. В ходе работы были также изучены энергетические спектры эмитированных электронов. Ранее аналогичная работа была проведена с применением другого полимера - полидифениленфталида [4]. В этих полимерах можно реализовать anomalно высокий уровень проводимости без использования процедуры допирования. Высокая проводимость в таких объектах наблюдается при соблюдении нескольких условий, среди которых главным является обеспечение малой, меньше определенной критической, толщины полимерного образца. Явление anomalно высокой проводимости в тонких полимерных пленках это, по-видимому, одно из немногих проявлений нанoeлектронных свойств материалов, то есть электронных свойств, присущих только объектам пониженной размерности.

Проведенные исследования в данной работе показали высокую эмиссионную способность катода, покрытого полианилином, как показано на рис. 3. Обращает на себя внимание тот факт, что одна и та же интенсивность эмиссионного тока получается, когда к образцу с полимерным покрытием приложено поле почти в три раза меньше, чем к чистому металлическому катоду.

Исследования проводились на установке, включающий в себя полевой эмиссионный микроскоп и электронный спектрометр. Измеренные энергетические распределения эмитированных электронов (рис. 4) показывают незначительные различия по сравнению с металлическими катодами, что выгодно при использовании таких типов катодов.

По анализу энергетических распределений в работе определена эффективная температура эмитированных электронов с пленки полианилина, проанализировано явление переноса заряда в системе металл-полианилин-вакуум, построена модель энергетических зон контакта металл-полимерная пленка.

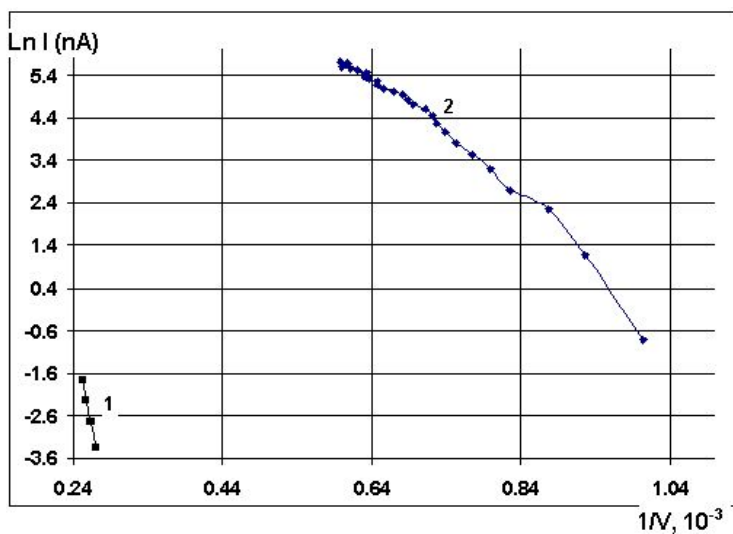


Рис. 3. Характеристики Фаулера-Нордгейма для атомарно чистого вольфрамового острья (1) и с пленкой полианилина, нанесенной на острие (2)

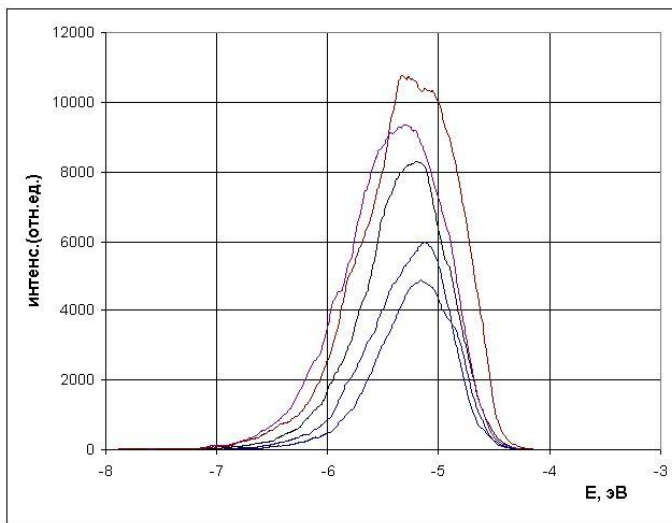


Рис. 4. Серия энергетических распределений электронов острия с полимерным покрытием при различном эмиссионном напряжении

### Литература

1. Salikhov R.B., Biglova Yu.N., Salikhov T.R., Yumaguzin Yu.M. New polymers for organic solar cells. Functional Materials – 2013. Abstracts of International Conference ICFM-2013. September 29-October 5, 2013. Ukraine, Crimea, Yalta, Haspra. Simferopol, DIP, 2013. P. 468.
2. Салихов Р.Б., Биглова Ю.Н., Юмагузин Ю.М., Салихов Т.Р., Мифтахов М.С., Мустафин А.Г. Фотопреобразователи солнечной энергии на основе тонких пленок органических материалов // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 19. С. 25-31.
3. Ivanov V.F., Nekrasov A.A., Gribkova O.L., Vannikov A.A. // Electrochimica Acta. 1996. V. 41. P. 1811-1814.
4. Юмагузин Ю.М., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. Энергетические распределения электронов в системе металл-полимер-вакуум. // ЖЭТФ, Т.130, вып.2.- 2006. С.303-308



## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В ДВУМЕРНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ $\text{CuCrS}_2$ - $\text{AgCrS}_2$

Г.И. Самарбаева, Г.Р. Акманова

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Особенностью соединений  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{AgCrS}_2$  является их слоистая структура, образованная тройными слоями  $\text{CrS}_2$ , между которыми легко могут внедряться атомы меди и серебра. Они обладают высокой подвижностью в межслоевых промежутках, и явление суперионной проводимости в них носит двумерный характер. Слоистая структура соединений  $\text{CuCrS}_2$ ,  $\text{AgCrS}_2$  описывается ромбоэдрической симметрией с пространственной группой  $R3m$ . Элементарная ячейка этих соединений имеет при температуре 300 К следующие параметры:  $a=0.3481$  нм,  $c=1.8697$  нм для соединения  $\text{CuCrS}_2$ ,  $a=0.3497$  нм,  $c=2.0481$  нм – для  $\text{AgCrS}_2$  [1,2]. Соединения  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{AgCrS}_2$  испытывают фазовый переход при температуре 673 К [3,4]. Исследование структуры сплавов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{CrS}_2$  в интервале составов от  $x=0$  до  $x=1$  показало, что до 673 К они существуют как смесь двух фаз  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{AgCrS}_2$ , а выше 673 К – как твердый раствор на основе матричной структуры. Величина ионной проводимости для  $\text{CuCrS}_2$  при 678 К имеет значение  $0.093 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , энергия активации  $(0.81\pm 0.10)$  эВ и  $(0.31\pm 0.03)$  эВ до и после фазового перехода соответственно. Для соединения  $\text{AgCrS}_2$  энергии активации ниже точки фазового перехода составляет  $(0.90\pm 0.10)$  эВ и выше –  $(0.22\pm 0.03)$  эВ. Величина ионной проводимости имеет значение  $0.35 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при 673 К [5].

Образцы для исследований были получены спеканием при температуре 1273 К из чистых элементов в соответствующих пропорциях в кварцевых ампулах в вакууме. Ионная проводимость измерялась на постоянном токе методом подавления электронной составляющей с использованием сложного ионного электрода  $\text{Ag}/\text{AgI}$  [5]. В стационарном состоянии через образец протекал только ток катионов, а электроны блокировались электродами. Величина ионной проводимости вычислялась по установившимся значениям разности потенциалов  $V_i^i$  из кривых установления и спада концентрационной

поляризации:

$$\sigma_i = \frac{I_i L}{S V_i^i}, \quad (1)$$

где  $I_i$  - величина ионного тока,  $L$  - длина образца между ионами зондами,  $S$  - площадь сечения образца. Коэффициент химической диффузии определялся из угла наклона прямых в координатах  $\ln V_i^i = f(t)$ .

Определение коэффициентов самодиффузии серебра осуществлялось методом радиоактивных изотопов. Коэффициент хаотической диффузии

определялся из измерений ионной проводимости по соотношению Нернста-Эйнштейна в следующем виде:

$$D_i = \frac{RTV_m}{F^2} \sigma_i, \quad (2)$$

где  $V_m$  - молярный объем,  $F$  - число Фарадея,  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Экспериментально измеренные значения коэффициентов самодиффузии для твердых тел в широком интервале температур описываются соотношением

$$D^* = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3)$$

Экспоненциальная зависимость  $D^*$  от  $T^{-1}$  естественным образом вытекает из статистической теории диффузии.

На рис.1 представлена температурная зависимость  $\ln D_{Ag}^* = f(1/T)$  для соединения  $AgCrS_2$  в области температур ниже точки фазового перехода. Экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию, и энергия активации процесса диффузии, определенная по наклону прямой, составляет  $E_{a,D^*} = (0.73 \pm 0.08)$  эВ.

В табл. 1 представлены параметры диффузионного переноса для систем  $Cu_xAg_{1-x}CrS_2$  при 693 К в области, когда в данной системе существует неограниченный ряд твердых растворов. В колонке 2 приведены значения общей ионной проводимости, обусловленной ионами серебра и меди в

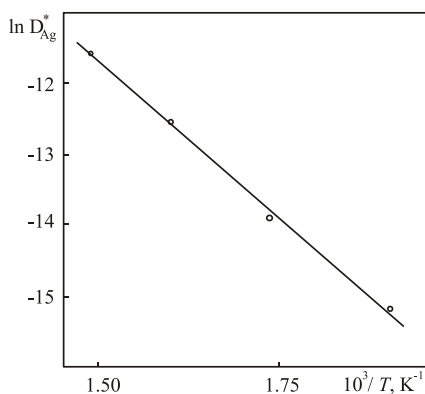


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии серебра в соединении  $AgCrS_2$

четверных системах. В колонке 3 представлены рассчитанные значения коэффициентов хаотической диффузии по соотношению Нернста-

Эйнштейна. При вычислении  $D_i$  по формуле (2), для определения молярного объема были использованы значения рентгеновской плотности. В колонке 4 экспериментально определенные значения коэффициентов диффузии радиоактивных изотопов серебра в  $\text{AgCrS}_2$  и его твердых растворов с  $\text{CuCrS}_2$ . Значение фактора корреляции, рассчитанное по соотношению Хэвена

$$D^* = fD_i, \quad (4)$$

где  $f$  – корреляционный фактор, приведено в колонке 5. Как видно из таблицы, с уменьшением содержания серебра как  $D_i$ , так и  $D^*$  уменьшается.

Таблица 1. Параметры ионного переноса системы  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{CrS}_2$  при 693 К

Состав	$\sigma_i$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$D_i \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$D^* \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{с}$	f
$\text{AgCrS}_2$	0.43	13.5	8.4	0.62
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{CrS}_2$	0.26	7.7	5.7	-
$\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{CrS}_2$	0.17	4.8	5.5	-
$\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{CrS}_2$	0.12	3.2	3.7	-
$\text{CuCrS}_2$	0.10	2.4	2.7	1.1

Фактор корреляции для случая самодиффузии серебра в  $\text{AgCrS}_2$  близок к теоретически рассчитанной величине для плоской гексагональной решетки 0,56 [6]. С увеличением содержания меди в твердых растворах уменьшаются корреляционные эффекты, и поэтому фактор корреляции имеет значения, близкие к 1.

Для изучения процессов химической диффузии в соединениях  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{AgCrS}_2$  и их сплавах использовался метод подавления электронной составляющей путем подбора токовых электродов.

В образце длиной  $L$  временная зависимость разности потенциалов между двумя ионными зондами имеет вид:

$$V_i^i = \frac{IL}{\sigma_i} [1 - t_e \psi(t)] \quad (5)$$

при установлении и

$$V_i^i = \frac{IL}{\sigma_i} t_e \psi(t) \quad (6)$$

при спаде концентрационной поляризации, где

$$\psi(t) \approx \frac{8}{\pi^2} \exp \left[ -\frac{\pi^2 \tilde{D} t}{L^2} \right] \quad (7)$$

$y_i$  - удельная ионная проводимость,  $t_e$  - число переноса электронов,  $\tilde{D}$  - коэффициент химической диффузии.

Используя соотношения (5)-(7) и временные зависимости установления и спада концентрационной поляризации, были построены графики

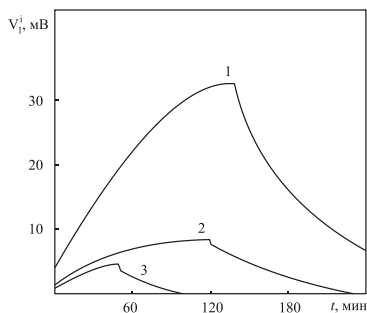


Рис. 2. Кривые установления и спада концентрационной поляризации для соединения  $\text{CuCrS}_2$  при температурах: 563 К(1), 673 К(2), 713 К (3).

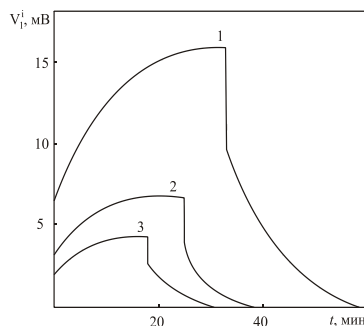


Рис.3.Кривые установления и спада концентрационной поляризации для соединения  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{CrS}_2$  при температурах:621 К(1),672 К(2), 710 К(3).

зависимостей  $\ln V_i^i = f(t)$  и рассчитаны значения коэффициентов химической диффузии для исследуемых систем.

На рис. 2 и 3 представлены типичные кривые установления и спада концентрационной поляризации при пропускании через исследуемый образец прямоугольного импульса ионного тока для соединений  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{CrS}_2$  соответственно при трех различных температурах. Величины коэффициентов химической диффузии  $\tilde{D}$ , представлены в табл.2 для различных составов и температур.

В табл.3 представлены значения химической диффузии  $\tilde{D}$  для всех составов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{CrS}_2$  при температуре 673 К. В таблице также представлены значения чисел переноса ионов  $t_i$  для исследуемых систем. Числа переноса определялись как из прямых измерений общей и ионной составляющей проводимости (колонка 3), так и по значениям концентрационной эдс в момент включения и выключения тока.

Таблица 2. Значения коэффициентов химической диффузии системы  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{CrS}_2$  при различных температурах

Состав	$\tilde{D} \cdot 10^{-3}, \text{cm}^2/\text{c}$		
	T=623 К	T=673 К	T=710 К
$\text{AgCrS}_2$	1.2	1.5	1.8
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{CrS}_2$	1.6	1.7	2.0
$\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{CrS}_2$	1.7	2.1	2.3
$\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{CrS}_2$	1.6	1.8	2.2
$\text{CuCrS}_2$	0.3	0.5	0.8

Таблица 3. Значения коэффициентов химической диффузии, чисел переноса ионов и термодинамических факторов при температуре 673 К

Состав	$\tilde{D} \cdot 10^{-3}, \text{cm}^2/\text{c}$	$t_i = \frac{V_i^i(0)}{V_i^i(\infty)}$	$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_0}$	$\frac{d \ln a_{Me}}{d \ln N_i}$
$\text{AgCrS}_2$	1,5	0.90	0.92	$14 \cdot 10^2$
$\text{Cu}_{0,25}\text{Ag}_{0,75}\text{CrS}_2$	1,7	0.66	0.73	$6.5 \cdot 10^2$
$\text{Cu}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}\text{CrS}_2$	2,0	0.36	0.45	$6.8 \cdot 10^2$
$\text{Cu}_{0,75}\text{Ag}_{0,25}\text{CrS}_2$	1,8	0.19	0.21	$8.4 \cdot 10^2$
$\text{CuCrS}_2$	0.5	0.07	0.10	$2.2 \cdot 10^2$

Действительно, из соотношения (5) при  $t=0$  и  $t=\infty$  легко можно получить для числа переноса ионов выражение:

$$t_i = \frac{V_i^i(0)}{V_i^i(\infty)} \quad (8)$$

В колонке 5 таблицы также представлены значения термодинамических факторов ( $d \ln a_{Me} / d \ln N_i$ ), вычисленные с использованием

экспериментальных величин  $\tilde{D}$ ,  $t_e$ ,  $D_i$  по соотношению:

$$\tilde{D} = t_e D_i \frac{d \ln a_{Me}}{d \ln N_i}. \quad (9)$$

Как видно из таблицы, для всех исследуемых систем термодинамический фактор лежит в интервале  $10^2$ - $10^3$ . Величина термодинамического фактора показывает, насколько ускоряется процесс химической диффузии за счет термодинамической неидеальности диффузионной среды.

Полученные экспериментальные результаты и их анализ для соединений  $\text{CuCrS}_2$  и  $\text{AgCrS}_2$  и их сплавов по ионной проводимости и коэффициентов диффузии меченных атомов позволяют определить величину корреляционного фактора и соответственно уточнить механизм диффузии. Проведены измерения коэффициентов хаотической диффузии серебра в твердых растворах системы  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{CrS}_2$  и показано, что с увеличением содержания меди в твердом растворе коэффициент диффузии серебра уменьшается. При малых содержаниях серебра в твердом растворе корреляционные эффекты уменьшаются и экспериментально определенная величина фактора корреляции близка к единице. Для всех исследуемых составов в интервале температур 473-723 К определены величины коэффициентов химической диффузии. Показано, что высокие по сравнению с коэффициентами хаотической диффузии значения коэффициентов химической диффузии обусловлены высокими значениями термодинамических факторов.

### Литература

1. Bongers P.F., van Bruggen C.F., Koopstra J., Omloo W.P.F.A.M., Wiegers G.A., Jellinek F. // J.Phys.Chem.Solids. -1968.- V. 29.- № 6.- P. 977.
2. Nagard N.Le., Collin G., Gorochov O. // Mat.Res.Bull. -1979.- V.14. - № 11.- P.1411.
3. Engelsman F.M.R., Wiegers G.A., Jellinek F., van Laar B. // J.Solid State Chem. -1973.- V.6.- № 4. P. 574.
4. Антропов В.М., Плещев В.Г., Конев В.Н., Кискин С.М. // Физика твердого тела.- 1983.- Т. 25.- № 9.- С. 2767.
5. Акманова Г.Р. Биккулова Н.Н., Давлетшина А.Д. // Электрохимия.- 2013.- Т.49.- № 8.-С.921.
6. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М.: Мир. 1971. 278 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАСЫЩАЮЩЕЙ ПЛАСТ НЕФТИ НА ДИНАМИКУ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ВНУТРИПЛАСТОВОГО ГОРЕНИЯ

Сельтикова Е.В., Мусин А.А.

Башкирский Государственный Университет, г.Уфа,  
Центр Сколтеха по добыче углеводородов, Сколковский институт науки и технологий, г.Москва, Россия

**Введение.** Рост доли трудноизвлекаемых запасов нефти во всем мире приводит к необходимости поиска новых и совершенствования известных методов повышения их извлечения. Одним из таких методов является метод внутрипластового горения, осуществляемый с помощью закачки воздуха под высоким давлением (НРАИ) [2].

Суть метода состоит в том, что в продуктивный пласт нагнетают воздух, обладающий существенно меньшей вязкостью, чем насыщающие пласт нефть и вода, который может проскальзывать сквозь нефть и воду, частично вытесняя их из пласта, к забоям добывающих скважин. Таким образом осуществляется сообщаемость воздухом нагнетательных и добывающих скважин, после чего включают глубинное нагревательное устройство и нагревают пласт. В результате в нем повышается температура, скорость окисления нефти возрастает и окисление переходит в горение. При этом характеристики процесса внутрипластового горения в большей степени будут зависеть от параметров насыщающей пласт нефти [1].

Для того, чтобы повысить эффективность применения технологии НРАИ на месторождениях необходимо всесторонне изучить характеристики пласта и насыщающих его флюидов. Данная работа посвящена исследованию влияния параметров нефти на характеристики процесса внутрипластового горения.

**Постановка задачи.** Рассматривается нефтенасыщенный пласт протяженностью  $L$ , с левой границы которого с постоянной скоростью нагнетается воздух. Считается, что весь нагнетаемый кислород практически мгновенно вступает в реакцию окисления с пластовой нефтью. Нефтенасыщенность пласта равна остаточной, остальное пространство насыщено инертным газом, конвективным переносом тепла пренебрегается, теплотери в кровлю и подошву не учитываются. Тогда процесс переноса тепла можно описать уравнением теплопроводности:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + JQ, \quad (1)$$

где  $Q$  - теплотворная способность топлива, [МДж/кг],  $J$  - скорость изменения массы нефти в единице объема среды в процессе окисления нефти, [кг/м<sup>3</sup>\*с],  $\rho$  - плотность, [кг/м<sup>3</sup>],  $c$  - удельная теплоемкость, [Дж/кг\*К],  $k$  - коэффициент теплопроводности, [Вт/м\*К],  $T$  - температура, [К],  $t$  - время, [с].

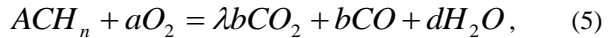
Считалось, что температура в начальный момент времени равнялась пластовой температуре. На границах пласта поддерживается пластовая температура.

$$T(x,0) = T_0, \quad (2)$$

$$T(0,t) = T_0, \quad (3)$$

$$T(L,t) = T_0, \quad (4)$$

Как правило, в процессе внутрислоевого горения участвуют тяжелые фракции нефти, превратившиеся в углеводородный остаток. Химическую формулу горения остатка можно записать следующим образом [1]:



где  $A$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $d$  – численные коэффициенты химических реакций;  $n$  – отношение числа атомов водорода Н к числу атомов углерода С в углеводородном остатке;  $\lambda$  – отношение числа молей  $CO_2$  к числу молей  $CO$  в продуктах горения.

С помощью уравнения горения мы, зная характеристики пласта и параметры процесса, можем получить основные параметры горения и впоследствии использовать их для расчета технических показателей внутрислоевого горения. С использованием данных характеристик мы можем оценить динамику изменения температуры в процессе внутрислоевого горения в зависимости от физико-химических характеристик нефти.

### Результаты исследований

Для решения задачи был создан программный инструмент, состоящий из модуля для расчета характеристик нефти по её составу и вычислительного модуля для динамики температуры в процессе внутрислоевого горения. Задача решалась численно на языке программирования MATLAB, методом контрольного объема по неявной схеме [4].

### 1. Технические показатели внутрислоевого горения

В этой части работы рассматриваются технические показатели внутрислоевого горения, основываясь на химической формуле реакции горения (5). В качестве основных показателей можно выделить:



теплотворную способность топлива, массу кислорода, необходимого для сгорания углеводородного остатка и массы продуктов сгорания [2].

Теплотворная способность топлива рассчитывается по формуле Менделеева [2]. Из рис.1 видно, что при увеличении молярной массы углеводородного остатка, его теплотворная способность снижается, что является достаточно важным фактором при работе с трудноизвлекаемыми запасами.

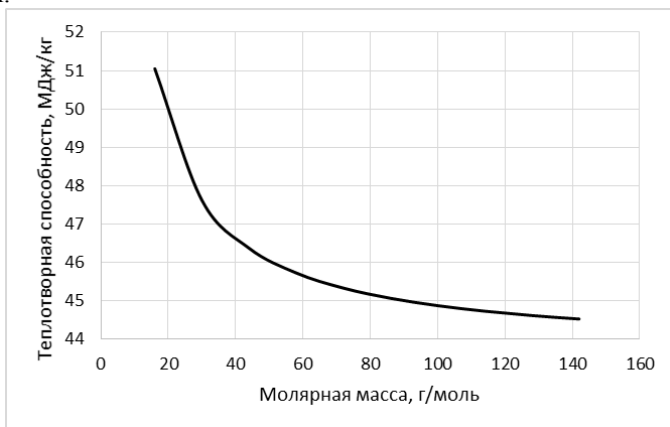


Рис. 1. Зависимость теплотворной способности топлива от его молярной массы

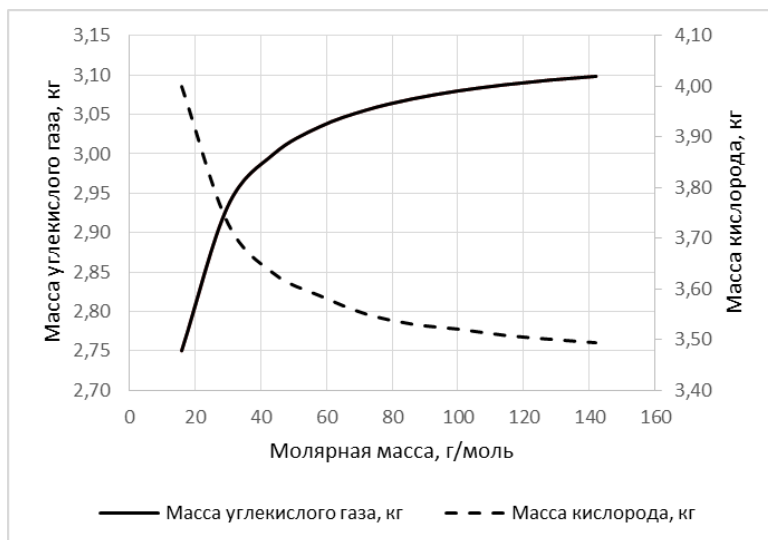


Рис. 2. Зависимости масс кислорода, необходимого для сгорания 1 кг углеводородного остатка, и углекислого газа, образующегося при сгорании, от молярной массы углеводородного остатка

На рис. 2 приведена аналогичная зависимость для массы кислорода, участвующего в реакции и массы углекислого газа, образующегося при сгорании 1 кг углеводородного остатка. Видно, что при увеличении молярной массы углеводородного остатка, масса кислорода, необходимого для сгорания этого остатка снижается, в то время как масса углекислого газа, образующаяся при сгорании остатка, увеличивается. Увеличение количества углекислого газа оказывает положительный эффект на процесс внутрипластового горения, так как он впоследствии растворяясь в нефти, уменьшает ее вязкость. Данные зависимости необходимо учитывать при реализации внутрипластового горения.

На рис. 3 показана зависимость массы продуктов сгорания(углекислого газа и водяного пара), образовавшихся в результате окисления 1 кг углеводородного остатка, от молярной массы этого углеводородного остатка. Продукты сгорания оказывают комплексный эффект на процесс внутрипластового горения. Как уже отмечалось ранее, углекислый газ, растворяясь в нефти, уменьшает ее вязкость, в то время как водяной пар прогревает передние зоны фронта горения. Выявлено, что при увеличении молярной массы углеводородного остатка, масса продуктов сгорания уменьшается, что также следует учитывать при проектировании внутрипластового горения на реальных месторождениях.

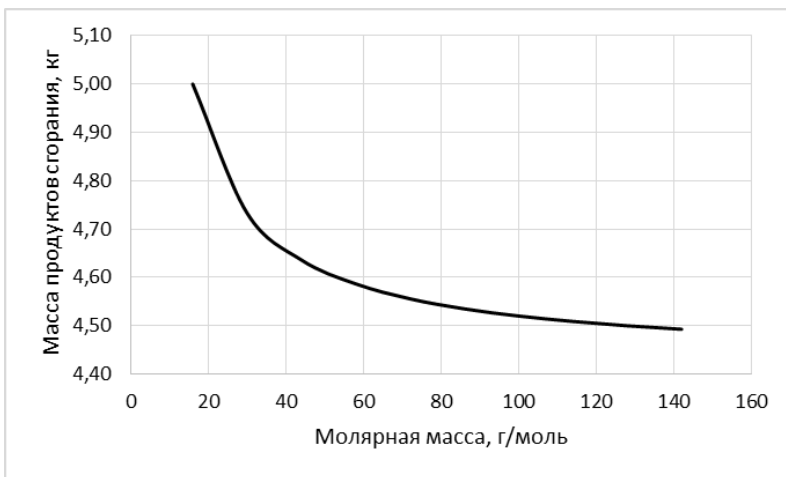


Рис. 3. Зависимость массы продуктов сгорания, образовавшихся в результате окисления 1 кг углеводородного остатка, от молярной массы

## 2. Исследование динамики температуры в пласте

Следующая часть работы посвящена исследованию динамики температуры в пласте в процессе внутрипластового горения, так как температура является одним из главных факторов данного процесса. Рассматривается распределение температуры в зависимости от различных параметров нефти и пласта, таких как: молярная масса, нефтенасыщенность и скорости нагнетания воздуха.

В ходе исследования динамики температуры выявлено, что по мере продвижения фронта горения температура пласта повышается. После продвижения фронта горения на глубину более 20 м температура выходит на стационар. Это связано с установлением термодинамического равновесия в системе. Величина максимальной температуры будет зависеть как от характеристик пласта, так и от параметров нефти.

На рис. 4 приведены кривые распределения температуры в пласте, построенные при различных значениях параметров нефти и пласта. Для сравнения за базовый результат берется распределение температуры, полученное при следующих параметрах: молярная масса нефти (отношение водорода к углероду 13-15 %)  $M_0 = 299$  г/моль, скорость нагнетания воздуха в пласт  $V_0 = 1e-6$  м/с, начальная нефтенасыщенность  $S_0 = 0,1$  (кривая 1 на рис. 4).

Из сравнения кривых 2 и 1 на рис. 4 видно, что для нефти с меньшей молярной массой характерно более высокое значение температуры внутрипластового горения. Фронт горения для такой нефти будет отставать от базового результата (кривая 2 на рис. 4).

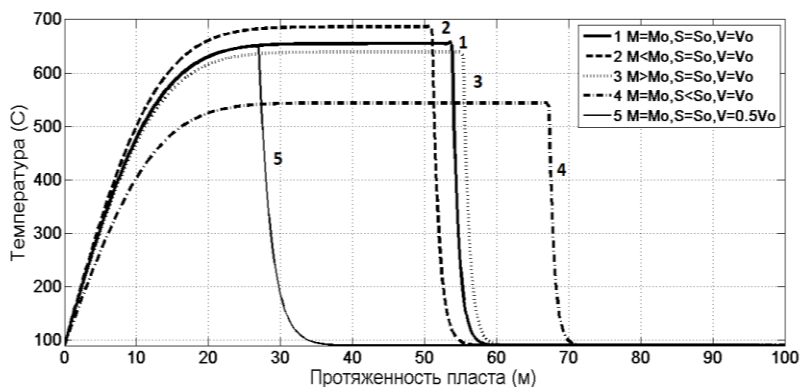


Рис. 4. Распределение температуры в зависимости от параметров нефти

Для тяжелой нефти (с большей молярной массой) характерно снижение температуры, в то время как скорость продвижения фронта повышается (кривая 3 на рис. 4).

При уменьшении нефтенасыщенности пласта замечено значительное снижение температуры, что негативно повлияет на процесс внутрипластового горения (кривая 4 на рис. 4).

Уменьшение темпа закачки воздуха в пласт значительно снижает скорость продвижения фронта горения, что в свою очередь оказывает отрицательный эффект на развитие процесса внутрипластового горения (кривая 5 на рис. 4).

### **Заключение**

В результате выполнения работы создан программный инструмент для расчета основных параметров горения. Исследована зависимость параметров горения от состава нефти, а также влияние параметров нефти на динамику температуры в процессе внутрипластового горения. Показано, что с увеличением молярной массы нефти, количество кислорода, необходимого для сжигания 1 кг нефти, уменьшается. Выявлено, что при уменьшении молярной массы углеводородного остатка, скорость продвижения фронта горения уменьшается, и, соответственно, увеличение молярной массы приводит к увеличению скорости продвижения фронта внутрипластового горения. Уменьшение темпа закачки воздуха приводит к снижению скорости продвижения и температуры фронта горения.

Таким образом, были рассмотрены различные возможные варианты развития процесса внутрипластового горения. Результаты исследований показывают необходимость учета параметров нефти и пласта при проектировании технологии внутрипластового горения на реальных месторождениях.

*Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (11.G34.31.0040).*

### **Литература:**

1. Бурже Ж., Сурио П., Комбарну М. // Термические методы повышения нефтеотдачи пластов. Пер. с франц. М.: Недра. 1989. С.422.
2. Желтов Ю. П. // Разработка нефтяных месторождений: Учебник для вузов.-М.: Недра. 1986. С.332..
3. Басниев К. С. // Подземная гидромеханика. Учебник для вузов. – М.: Недра, 1993. С.416
4. Патанкар С. // Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. Пер. с англ. М.:Энергоатомиздат. 1984. С.152.

© Сельтикова Е.В., Мусин А.А., 2014 г.

УДК 537.9

# **ИНДИКАЦИЯ ОГРОМНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРЕ НИКЕЛЬ-ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИД ПРИ ПОМОЩИ КОНТАКТНОГО НАПРЯЖЕНИЯ**

Султанов И.Ф.

Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акумуллы ,  
г. Уфа, Россия

## **1. Введение**

При исследованиях структур спинтроники особенно актуальными представляются проблемы достижимости большой величины магниторезистивного эффекта при комнатной температуре, а также увеличение толщины спин-транспортного слоя. В широком диапазоне материалов и структур реализуются явления магнитосопротивления и спинового транспорта, основанные на принципиально новых физических эффектах, ранее остававшихся без внимания исследователей.

В таком аспекте перспективным выглядит исследование магниторезистивных и спин-транспортных свойств для органического диэлектрического материала, а также гетероструктуры ферромагнетик/органический диэлектрик и структур типа спинового вентиля с использованием в качестве спин-транспортного слоя органического полимера с широкой запрещенной зоной, так как такие материалы могут переключать проводимость при комнатной температуре

Ранее было показано, что гетероструктура типа никель-полидифениленфталидная пленка может изменить свое сопротивление на 6-8 порядков при изменении внешнего магнитного поля [1].

В экспериментах, проведенных до настоящей работы (например, [1,2]) наличие источника напряжения в измерительной схеме создавала дополнительное воздействие, которое усложняло физическую картину эффекта. В связи с этим для уменьшения количества воздействующих факторов была поставлена задача выяснить возможно ли переключение проводимости в магнитном поле без источника электрического напряжения (на контактной разности потенциалов).

## **2. Эксперимент**

### **2.1. Получение образца**

Для создания образца мы использовали никелевую пластинку для подложки. Полимерную пленку наносили методом центрифугирования. Сначала закрепляли никелевую подложку на центрифуге. Затем наносили на подложку раствор полимера. Использовали 7% раствор в циклогексаноне.

Скорость вращения 2000 об/мин, время вращения 20с. После центрифуги образцы помещались в сушильный шкаф 150<sup>0</sup>С на 30 минут. Далее образец припаивался к подставке из неферромагнитного материала. Подставка была снабжена специальным приспособлением для создания нормального давления.

Сверху и снизу полимерной пленки обеспечивался площадки для электро контактов. Приставка фиксировалась между полюсами электро магнита.

## 2.2.Установка

Собрали установку (рис 2.1.), состоящую из 1 – вольтметр, 2 – источник напряжения, 3 – индикаторное сопротивление ~ 2 кОм, 4 – полюса магнита, 5 – измерительная ячейка, 6 – тесламетр, 7 – балластное сопротивление 200 кОм. В установке использовали электро магниты. Только магниту подведен источник напряжения. В компьютере использовалась программа автоматической обработки результатов измерения.

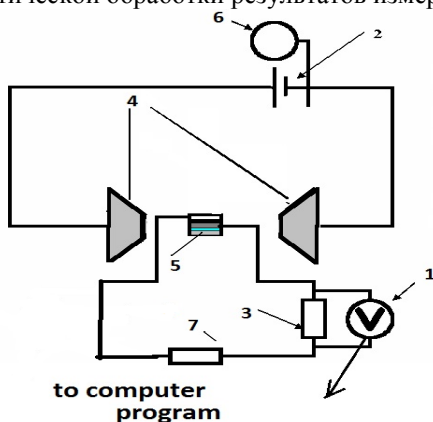


Рис .2.1. Установка

## Измерение

Измерение проводилось в случаях, когда образец находился вне магнитного поля, в магнитном поле при постоянном внешнем давлении и в случаях, когда меняли внешнее давление. Сигнал получали в магнитном поле на контактное напряжение (без источника напряжения). Контактное напряжение было 0,15 мВ. Магнитное поле изменяли в диапазоне от 0 до 375 мТл. Наличие шумов фиксировалось вплоть до 150 мТл при возрастании магнитного поля.

### 3. Результаты

При воспроизведении эксперимента из [1] без внешнего электрического поля для гетероструктуры никель-полидифениленфталидная пленка, находящийся в метастабильном предпереходном состоянии был идентифицирован переход структуры в высокопроводящее состояние при значении внешнего магнитного поля 155 мТл по изменению характера шумов прибора Aglient 34401A (рис.3.1). Следует отметить, что такой переход из низкопроводящего состояния в высокопроводящее при увеличении значения внешнего магнитного поля был зафиксирован на этом образце и обычным способом, описанным в [1] при значении подаваемого на исследуемую структуру напряжения 1 В.

Сравнение шумов для разных состояний полимерной пленки, оценка, порядок величины (среднее значение).

Короткое замыкание выхода вольтметра  $\pm 2 \cdot 10^{-10}$  вольт.

Диэлектрическое состояние полимерной пленки  $\pm 2,5 \cdot 10^{-9}$  вольт.

Предпереходное состояние полимерной пленки (диэлектрическое состояние, до перехода в высокопроводящее состояние)  $\pm 1 \cdot 10^{-8}$  вольт.

Постпереходное состояние (после перехода в высокопроводящее состояние при увеличении магнитного поля)  $\pm 6 \cdot 10^{-10}$  вольт.

На рисунке 3.1. хорошо заметны диапазоны шумов для участка 0 – 100 мТл (диэлектрическое состояние); 100 – 155 мТл (предпереходное состояние) и более 155 мТл – высокопроводящее состояние полимерной пленки.

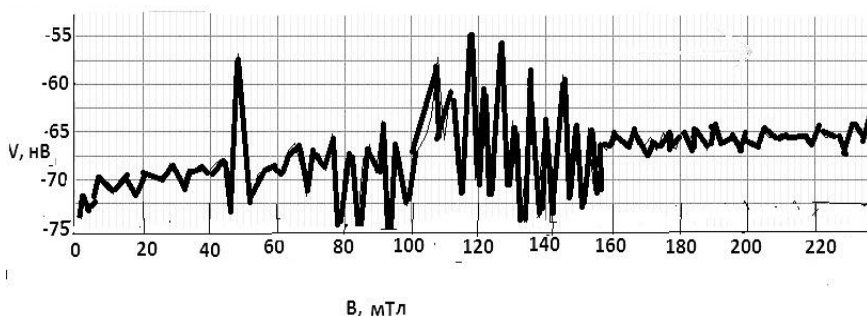


Рис.3.1. Изменение характера шумов прибора при возрастании внешнего магнитного поля

### Заключение

Получено значение характерного размера шума для каждого состояния проводимости полимерной пленки в измерительной схеме. При увеличении воздействия магнитного поля на образец, изменялась его проводимость, т.е. образец переходит из обычного состояния в высокопроводящее состояние.

Это можно увидеть на рисунке 3.1. Резкое уменьшение шума соответствует переключению в высокопроводящее состояние. В диэлектрическом состоянии шумы больше, а самая большая амплитуда шумов в предпереходном состоянии. Получено связи того, что переключение проводимости полимерной пленки по магнитному полю возможно даже при отсутствии источника напряжения в цепи, т.е. без внешнего электрического поля.

### **Литература**

1. Лачинов А.Н., Воробьева Н.В., Лачинов А.А. Особенности гигантского магнитосопротивления в системе ферромагнетик – полимер // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т.84, №11. С.720-722.

2. Воробьева Н.В., Лачинов А. Н., Jan Genoe., Лачинов А.А., Корнилов В.М. Особенности инжекционного гигантского магнитосопротивления в системе Ni-полимер-Cu // Известия РАН.Серия физическая. 2009. Т73. №1. С.18-22.

© Султанов И.Ф., 2014 г.

УДК 004.93

## **ПРОГРАММНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ КАРОТАЖНЫХ ДИАГРАММ**

Хашпер А.Л.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

С начала 70-х годов прошлого века стали появляться компьютеризированные станции, обеспечивающие высокоэффективную цифровую регистрацию данных геофизических исследований скважин (ГИС). Тем не менее, в архивах многих проектных институтов нефтяных компаний хранятся каротажные диаграммы на бумажных носителях, полученные ранее аналоговым способом. Для компьютерной обработки и интерпретации таких данных их необходимо представить в цифровой форме, т.е. в виде последовательности чисел, соответствующих показаниям скважинных приборов на различной глубине.

Существующие программные продукты обработки данных ГИС позволяют осуществлять оцифровку данных, представленных в графическом виде, в полуавтоматическом режиме, что является неэффективным из-за влияния человеческого фактора и необходимости обработки большого объема информации. Поэтому поставлена задача разработки программного продукта, реализующего корректную оцифровку каротажных диаграмм в автоматическом режиме, как для оцифровки каротажных диаграмм, для которых нет цифровых аналогов, так и для повышения точности ранее оцифрованных в полуавтоматическом режиме диаграмм.



При оцифровке каротажных диаграмм обычно приходится иметь дело со следующими проблемами: наклон рисунка при сканировании, разрывность кривых, наличие надписей «от руки». Кроме того, для корректной интерпретации каротажной диаграммы нужно, чтобы каждой точке по глубине сопоставлялось определенное значение каждого параметра, т. е. чтобы значение было и только одно. Для устранения указанных проблем необходимо применять математические методы усреднения, интерполяции и нормировки.

Усреднение требуется, если на каротажной кривой некоторым значениям глубины сопоставляется более одного значения каротажа. Это может быть вызвано начертанием кривой (толстая линия) либо некорректной увязкой нескольких кривых.

В программе усреднение реализуется следующим образом. Пусть глубине  $x$  соответствует  $n$  значений каротажа  $y_1, y_2, \dots, y_n$ , где  $y_1 < y_2 < \dots < y_n$ . Тогда в качестве значения каротажа, соответствующего глубине  $x$ , выбирается  $y_{n/2}$ .

Каротажные кривые требуется интерполировать, если они разрывны (в данном случае это означает, что для некоторых значений глубины нет соответствующего значения каротажной кривой), что может наблюдаться по следующим причинам:

1) выход значения каротажа за границу стандартного диапазона; 2) пунктирное начертание кривых; 3) пересечение двух кривых, вследствие чего точки одной кривой перекрываются точками другой кривой; 4) утрата точек кривой в процессе сканирования и оцифровки.

Устранить разрывность кривой можно путем интерполяции. В общем виде задача интерполяции заключается в следующем. На отрезке  $[a, b]$  заданы  $n+1$  точки  $x_0, x_1, \dots, x_n$ , которые называются узлами интерполяции, и значения некоторой функции  $f(x)$  в этих точках

$$f(x_0) = y_0, f(x_1) = y_1, \dots, f(x_n) = y_n. \quad (1)$$

Требуется построить функцию  $\Phi(x)$  (интерполяционная функция), принадлежащую известному классу и принимающую в узлах интерполяции те же значения, что и  $f(x)$ , т. е. такую, что

$$\Phi(x_0) = y_0, \Phi(x_1) = y_1, \dots, \Phi(x_n) = y_n \quad (2)$$

Эта задача становится однозначной, если вместо произвольной функции  $\Phi(x)$  искать полином  $\varphi(x)$  (интерполяционный полином) степени не выше  $n$ , удовлетворяющий условиям (2), т. е. такой, что

$$\varphi(x_0) = y_0, \varphi(x_1) = y_1, \dots, \varphi(x_n) = y_n. \quad (3)$$

Полученную интерполяционную формулу

$$\varphi(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \dots + a_1 x + a_0 \quad (4)$$

обычно используют для приближенного вычисления значений данной функции  $f(x)$  для значений аргумента  $x$ , отличных от узлов интерполяции. Такая операция называется интерполяцией функций [1].

Различают два вида интерполяции:

1) глобальная – соединение всех точек  $f(x)$  единым интерполяционным полиномом; 2) локальная – соединение точек отрезками прямой (по двум точкам), отрезками параболы (по трем точкам).

Для устранения разрывов любого типа применяется интерполяция коротажных кривых кубическими сплайнами.

Под сплайном понимают функцию  $g(x)$ , заданную в некоторой области  $\Omega$ , такую, для которой существует разбиение области на подобласти такое, что внутри каждого элемента разбиения функция  $g(x)$  представляет собой многочлен некоторой степени  $m$  [2]. Функция  $g(x)$   $m$  раз непрерывно дифференцируема в  $\Omega$ , а  $m$ -ая производная суммируема с квадратом по  $\Omega$ . В данной работе реализованы кубические сплайны, т. е.  $m=3$ .

Исходными данными являются массивы глубин и значений коротажей. Программно создаются массивы узловых точек и значений коротажей в этих точках. В массив узловых точек заносятся точки, ограничивающие разрыв, также создается и заполняется массив шагов (сетка узлов не является равноотстоящей).

Далее производится расчет значений функции  $g(x)$  для точек, принадлежащих разрыву, по формуле (5), где  $x_{i-1}$ ,  $x_i$  – точки, ограничивающие  $i$ -й разрыв,  $h_i = x_i - x_{i-1}$  – шаг для  $i$ -го разрыва,  $f_{i-1}$ ,  $f_i$  – значения данного коротажа в точках, ограничивающих  $i$ -й разрыв, а  $m_i$  – коэффициенты, найденные методом Гаусса из системы (6).

$$g(x) = m_{i-1} \frac{(x_i - x)^3}{6h_i} + m_i \frac{(x - x_{i-1})^3}{6h_i} + (f_{i-1} - \frac{m_{i-1}h_i^2}{6}) \times \quad (5)$$

$$\times \frac{x_i - x}{h_i} + (f_i - \frac{m_i h_i^2}{6}) \frac{x - x_{i-1}}{h_i}, x \in [x_{i-1}, x_i]$$

$$\frac{h_i}{6} m_{i-1} + \frac{h_i + h_{i+1}}{3} m_i + \frac{h_{i+1}}{6} m_{i+1} = \quad (6)$$

$$\frac{f_{i+1} - f_i}{h_{i+1}} - \frac{f_i - f_{i-1}}{h_i}, i = \overline{1, n-1}$$

Таким образом, значение  $g(x)$  в точке, принадлежащей разрыву, зависит от текущей точки  $x$ , от шага для этого разрыва и от коэффициентов, найденных методом Гаусса, которые вычисляются отдельно для каждого разрыва. Следовательно, интерполяционный полином получается для каждого разрыва уникальным, не совпадающим, в общем случае, с полиномами для других разрывов.

Нормировка – это корректировка ряда (вектора) значений в соответствии с некоторыми функциями преобразования, приведение кривых к стандартным условиям измерений.

В заголовке каротажной диаграммы указываются границы изменения каждого из приведенных каротажей (рис. 1).

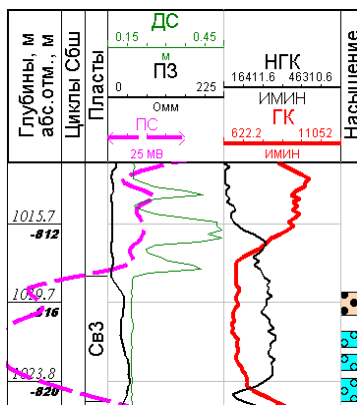


Рис 1. Заголовок каротажной диаграммы

При считывании кривой ей сопоставляются координаты в пикселах. Необходимо привести эти значения к реальным (т.е. по ширине значения должны изменяться в соответствии с границами для данного каротажа, а по длине – в соответствии с заданной глубиной). Следовательно, необходимо выполнить преобразование координат по следующим формулам:

$$X = (X_{\max} - X_{\min}) \frac{P - P_{\min}}{P_{\max} - P_{\min}} + X_{\min} \quad (7)$$

где  $X_{\min}$  и  $X_{\max}$  – соответственно, минимальное и максимальное значения каротажа (в соотв. ед. изм.),  $P_{\min}$  и  $P_{\max}$  – соответственно, минимальное и максимальное значения соответствующей кривой в ширину (в пикселах),  $X$  и  $P$  – соответственно, текущее значение каротажа (в соотв. ед. изм.) и абсциссы соответствующей точки кривой (в пикселах);

$$Y = (Y_{\max} - Y_{\min}) \frac{I - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}} + Y_{\min} \quad (8)$$

где  $Y_{\min}$  и  $Y_{\max}$  – соответственно, минимальное и максимальное значения глубины (в метрах),  $I_{\min}$  и  $I_{\max}$  – соответственно, минимальное и максимальное значения соответствующей кривой в длину (в пикселах),  $Y$  и  $I$  – соответственно, текущее значение глубины (в метрах) и ординаты соответствующей точки кривой (в пикселах).

Значения каротажных кривых, полученные по формулам (7)-(8), можно использовать для дальнейшей интерпретации.

Разработанная программа производит попиксельное считывание графического файла, используя функции обработки растровых изображений программной среды Borland C++ Builder, распознает цветные пиксели с помощью RGB-модели, создает массивы данных по числу цветов и оцифровывает изображение с учетом выше перечисленных особенностей (рис. 2-3). Результатом работы программы является файл формата XLS, содержащий данные каждого каротажа в соответствующих единицах измерения для каждой глубины в метрах.

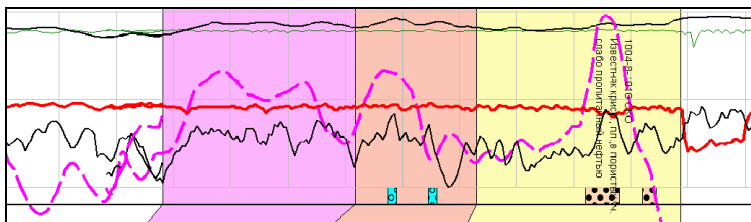


Рис 2. Исходная каротажная диаграмма (фрагмент)

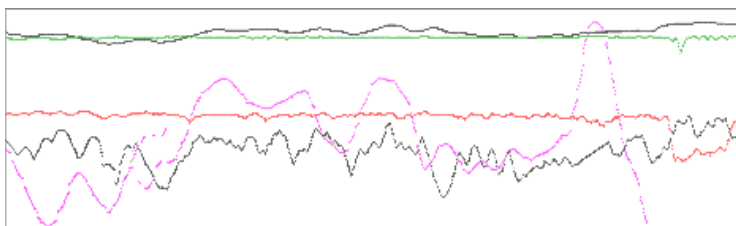


Рис 3. Изображение, полученное в результате работы программы

Более сложную проблему, с которой приходится сталкиваться при оцифровке аналоговых изображений, представляет считывание рукописного текста, которым подписаны глубины и «шапка» диаграммы, неоднородность масштаба по глубине и изменение цвета каротажной кривой, возникающие при сканировании с бумажных носителей. В настоящее время ввод глубин и «шапки» осуществляется через паспорт скважины, содержащийся в отдельном файле формата XLS. В дальнейшем планируется применять для решения этих задач алгоритмы распознавания образов, реализованные при помощи эффективного инструмента компьютерного анализа данных – искусственных нейронных сетей.

Программный продукт, реализующий предлагаемые алгоритмы, позволит учитывать скважины, по которым оцифрованы данные ГИС, при построении геологической модели месторождения и подсчете запасов

углеводородов, что, в свою очередь, приведет к увеличению их точности и в целом к повышению технико-экономических показателей проектирования разработки месторождений нефти и газа.

### Литература

1. Ханова А. А. Интерполяция функций. Методическое пособие для студентов Института информационных технологий и коммуникаций. Астрахань: изд-во АГТУ, 2001. – 22 с.
2. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. – М.:Наука, 1977. – 456 с.

© Хашпер А.Л., 2014 г.

УДК 532.546

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ВОДЫ С ОСАДКООБРАЗУЮЩИМ РЕАГЕНТОМ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

Юлмухаметова Р.Р., Мусин А.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

**Введение.** Основные методы воздействия на продуктивные пласты, направленные на увеличение нефтеотдачи, основываются на искусственном заводнении коллекторов. В неоднородных пластах нагнетаемая вода прорывается к добывающим скважинам по высокопроницаемым пропласткам, оставляя невытесненной нефть в малопроницаемых участках. Одним из главных условий дальнейшего повышения эффективности заводнения залежей является ограничение движения воды по каналам с низким фильтрационным сопротивлением, что позволяет более рационально использовать ее энергию для вытеснения нефти [1].

Большая нефтепромысловая практика применения методов ограничения притока воды в скважины [3] показала возможность успешного выравнивания проводимости пластов за счет повышения фильтрационного сопротивления обводненных зон с применением водоизолирующих материалов и других средств.

С учетом механизма образования водоизолирующих масс и физико-химических принципов воздействия на вмещающую среду можно выделить пять групп селективных реагентов и, соответственно, основанных на них методов: отверждающиеся; гелеобразующие; осадкообразующие; гидрофобизаторы; пенные системы [2].

В данной работе исследуется процесс изотермической фильтрации воды с содержанием осадкообразующего реагента в пористой среде.

**Постановка задачи.** Рассматривается пористая среда, с пористостью  $\phi$ , насыщенная водой, в которую осуществляется нагнетание воды с заданным содержанием осадкообразующего реагента ( $C_0$ ). Скорость нагнетания постоянная ( $V_0$ ) (рис. 1).

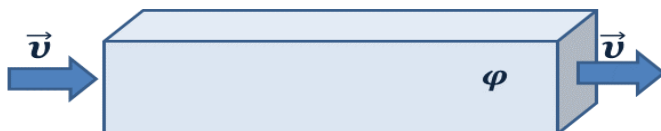


Рис. 1 Схема процесса фильтрации воды с осадкообразующим реагентом в пористой среде

По мере фильтрации осадок выпадает в пористой среде и переходит в неподвижное состояние, заполняя некоторую часть порового пространства (рис.2).



Рис. 2 Процесс осадкообразования

Реагент может оседать как с постоянной, так и с непостоянной скоростью. Рассматривается 2 возможных случая. В первом считается, что скорость выпадения реагента в осадок постоянна ( $J=J_0$ ), а во втором реагент выпадает в осадок по закону Генри ( $J=\alpha C$ ). В общем случае математическая модель включает уравнения сохранения массы воды и осадкообразующего реагента и уравнения движения в виде обобщенного закона Дарси, записанные в дифференциальной форме.

Закон линейной фильтрации Дарси:

$$\vec{v} = -\frac{\kappa}{\mu} \text{grad}(p), \quad (1)$$

где  $\vec{v}$  – скорость фильтрации жидкости  $\left[\frac{м}{с}\right]$ ,  $\kappa$  – проницаемость  $[м^2]$ ,  $\mu$  – динамическая вязкость  $[Па \cdot с]$ ,  $p$  – давление  $[Па]$ .

Уравнение неразрывности в общем виде:

$$\phi \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div}(\rho_i \vec{v}) = -J, \quad (2)$$

где  $\rho_i$  – плотность  $i$ -ой компоненты  $\left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$ ,  $t$  – время  $[c]$ ,  $\vec{v}$  – скорость фильтрации  $\left[ \frac{\text{м}}{c} \right]$ ,  $\phi$  – пористость,  $J$  – скорость осадкообразования  $\left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot c} \right]$ ,  $i$  – индекс компоненты (1 – реагент, 2 – вода).

После введения понятия концентрация реагента в растворе и подстановки в уравнение (2), имеем:

$$\phi \rho_1^0 \frac{\partial C}{\partial t} + \text{div}(C \rho_1^0 \vec{v}) = -J, \quad (3)$$

где  $\rho_1^0$  – истинная плотность  $\left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$ ,  $C$  – концентрация реагента [%].

**Решение задачи.** В рассматриваемом процессе скорость фильтрации постоянная величина, и необходимости решения уравнения (1) нет. Явлением диффузии пренебрегается. Движение считается ламинарным.

В движущейся системе координат уравнение переноса реагента  $J = \text{const}$  имеет следующий вид:

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{J}{\phi \rho_1^0}, \quad (4)$$

Уравнение решается методом разделения переменных с последующим интегрированием:

$$C = C_0 - \frac{J}{\phi \rho_1^0} \cdot t, \quad (5)$$

Формула (5) показывает динамику концентрации в случае постоянной скорости осадкообразования.

Будем считать, что реагент полностью израсходовался при концентрации реагента  $C_{\min} = 10^{-4}\%$ . Тогда можно определить время ( $t_{\max}$ ), за которое весь реагент выпадет в осадок:

$$t_{\max} = (C_0 - C_{\min}) \frac{\phi \rho_1^0}{J}, \quad (6)$$

При  $J = \alpha C$  в движущейся системе координат уравнение переноса реагента имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{\alpha C}{\phi \rho_1^0}, \quad (7)$$

Уравнение решается методом разделения переменных с последующим интегрированием:

$$C = C_0 \cdot \exp\left(- \frac{J}{\phi \rho_1^0} \cdot t\right), \quad (8)$$

Формула (8) показывает изменение концентрации в случае при  $J = \alpha C$ .

В этом случае время ( $t_{\max}$ ), за которое весь реагент выпадет в осадок, можно определить по формуле:

$$t_{\max} = -\ln \frac{C_{\min}}{C_0} \cdot \frac{\phi \rho_1^0}{J}, \quad (9)$$

**Результаты.** Исследование процесса изотермической фильтрации воды с осадкообразующим реагентом осуществлялось посредством построения графиков зависимости расстояния (рис. 3 и 4), пройденного водой до полного выпадения в осадок реагента, от скорости осадкообразования реагента и динамика изменения концентрации реагента во времени (рис. 5 и 6).

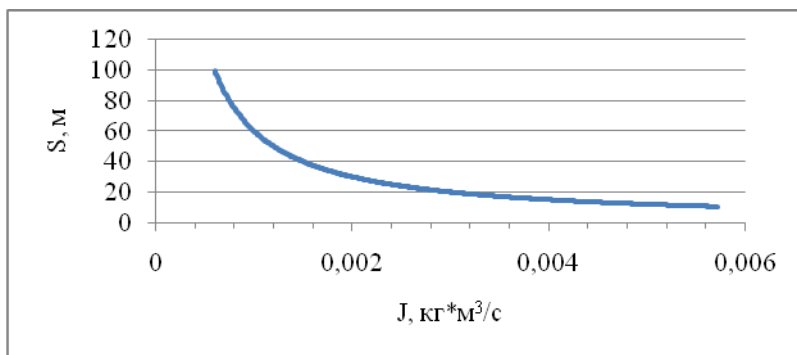


Рис. 3 Зависимость расстояния от скорости осадкообразования при  $J=\text{const}$

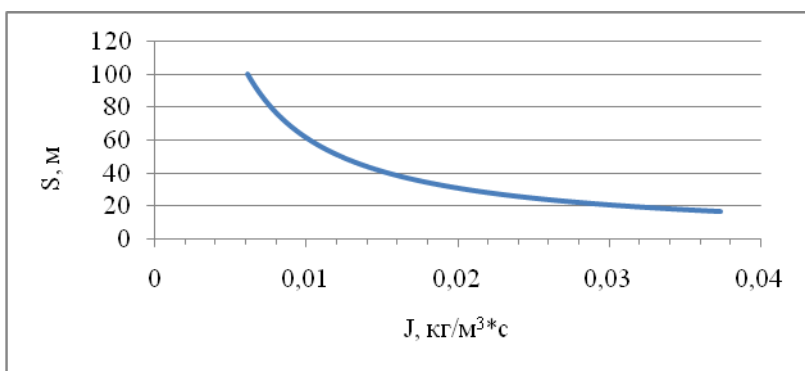


Рис. 4 Зависимость расстояния от скорости осадкообразования при  $J=\alpha C$



На рис. 3 и 4 приведены зависимости расстояния, пройденного реагентом до полного выпадения в осадок, от скорости осадкообразования. Из рисунка видно, что в обоих случаях при увеличении скорости осадкообразования уменьшается расстояние, которое преодолевает реагент за время  $t_{\max}$ , то есть за время, за которое весь реагент расходуется. По графику можно предсказать на каком расстоянии от места закачки израсходуется реагент.

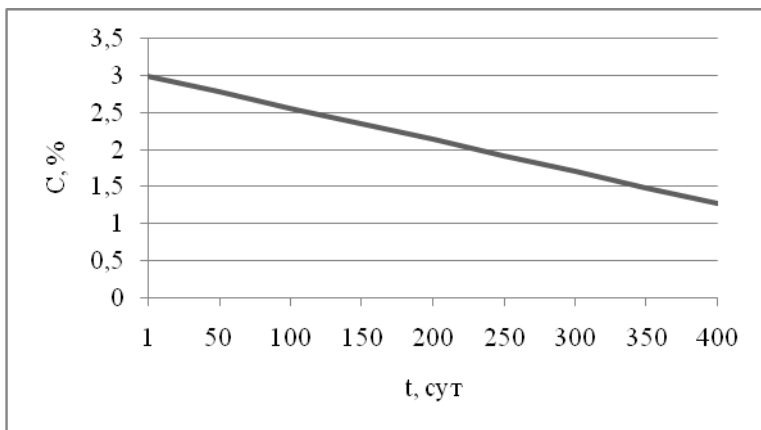


Рис. 5 Зависимость концентрации от времени при  $J=\text{const}$

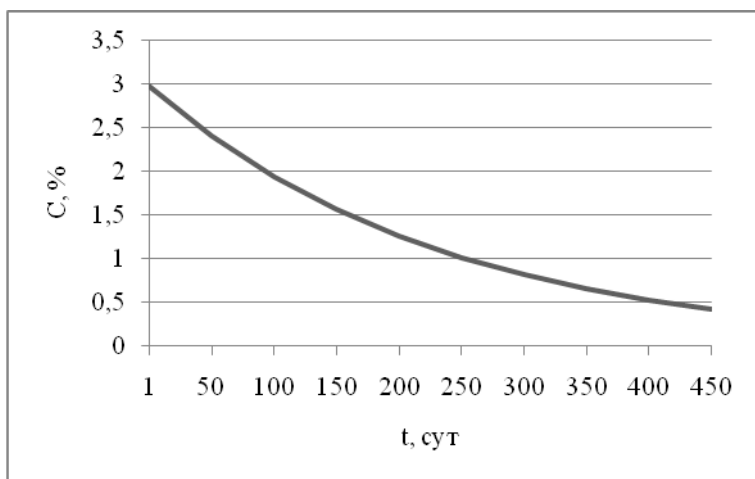


Рис. 6 Зависимость концентрации от времени при  $J=\alpha C$

На рис. 5 и 6 приведены зависимости изменение концентрации реагента с течением времени в обоих рассматриваемых случаях. Исходя из графика, можно определить, через какое количество времени полностью израсходуется реагент. Видно, что концентрация реагента со временем убывает линейно, а в случае непостоянной скорости зависимость не линейная. Чем выше скорость осадкообразования, тем меньше времени необходимо для полного расходования реагента.

**Заключение.** Исследовался процесс изотермической фильтрации воды с содержанием осадкообразующего реагента в пористой среде. Рассмотрены два случая: случай постоянной скорости осадкообразования и случай когда скорость осадкообразования линейно зависит от концентрации реагента. В результате решения задачи получены зависимости концентрации осадкообразующего реагента от времени для каждого из случаев.

Выявлено, что с увеличением скорости осадкообразования уменьшается расстояние, которое преодолевает реагент до полного выпадения в осадок. Показано, что в случае переменной скорости осадкообразования расстояние, на котором происходит полное выпадение реагента в осадок, увеличивается по сравнению со случаем постоянной скорости осадкообразования, при условии, что при начальной концентрации реагента эти скорости совпадали.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-01-97005.*

### **Литература**

1. Идрисова Г. Р., Ковалева Л. А., Мавлетов М. В., Мусин А. А. Математическое моделирование двухфазной фильтрации в обводненном пласте с осадкообразованием. // Изв. РАН. МЖГ. 2011.
2. Желтов Ю.П. Исследование в области гидродинамики трещиноватых и литологически неоднородных пластов // - М.: Недра, 1968 г. С. 32-38.
3. Вахитов Г.Г., Валиханов А.В., Муслимов Р.Х. и др. Разработка нефтяных месторождений Татарии с применением повышенных давлений. – Казань: Таткнигоиздат, 1971. –233 с
4. Газизов А.Ш., Газизов А.А. Повышение эффективности разработки нефтяных месторождений на основе ограничения движения вод в пластах. – М.: ООО "Недра-Бизнес центр", 1999 г.
5. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. – М.: Недра, 1985 г.–305 с.

## ЦИФРОВАЯ СКВАЖИННАЯ ШУМОМЕТРИЯ ПРИ КОНТРОЛЕ ЗА РАЗРАБОТКОЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Яруллин Р.К. Чернякова Е.В..

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Акустическая скважинная шумометрия (АШ) это геофизический метод контроля, основанный на анализе звуковых колебаний в скважине. АШ применяется при решении различных задач, в частности позволяет выделять работающие интервалы пласта, места нарушения обсадной колонны и НКТ, интервалы заколонных перетоков.

История применения шумомеров в нефтяной индустрии насчитывает уже несколько десятилетий. Еще в 1955 году было предложено использовать акустический регистратор для идентификации сквозных отверстий в обсадной колонне в задачах определения технического состояния скважин. В данном классе проблем, метод шумометрии по эффективности был сравним с температурными исследованиями. Чуть позже, в 1973 году Р.М. МакКинли представил собственный метод пассивной скважинной шумометрии, в котором сигнал на каждой глубине регистрировался сразу в нескольких, например, в 3-4 различных частотных диапазонах [1]. Такой метод количественной и качественной интерпретации данных шумометрии нашел широкое распространение в нефтяной индустрии. При этом, как правило, исходный акустический сигнал после предварительного усиления полностью передавался в аналоговой форме на поверхность, где и проводился его анализ с применением полосовых фильтров. Традиционно использовались два способа регистрации шумов: интегральный и спектральный [2]. При первом способе измеряется средняя интенсивность всего спектра шумовых сигналов на заданной глубине в течение конечного интервала времени. Во втором случае измерения проводят в нескольких диапазонах частот, а интерпретация результатов измерений основана на сравнении спектральной плотности интенсивности в этих диапазонах. Данная методика интерпретации была разработана на основе теоретических и экспериментальных лабораторных исследований.

В настоящее время, в связи с переходом на цифровую схему работы с данными, реализованы два способа регистрации исходного сигнала. В первом случае прибор работает в автономном режиме: запись и оцифровка сигнала производится непосредственно в самом приборе, спущенном в скважину. В дальнейшем, исходный сигнал после подъема прибора считывается и выполняется его анализ с применением специализированных программных средств. Во втором регистрируемый сигнал проходит оцифровку и предварительную обработку в скважинном приборе, а на

поверхность по кабелю передается интенсивность шумов в заранее выбранных частотных окнах.

Первичный акустический приемник в канале шумомерии представляет собой пьезоэлектрический микрофон, имеющий в качестве датчика давления пластину из вещества, обладающего пьезоэлектрическими свойствами, т. е. индуцирующего под действием деформации электрический заряд на своей поверхности.

Функциональная схема канала АШ условно может быть разделена на аналоговую и цифровую части. Исходный сигнал с приемника (рис. 1) проходит через предварительный усилитель (ПУ), мультиплексор (МП) и оцифровывается аналого-цифровым преобразователем (АЦП).

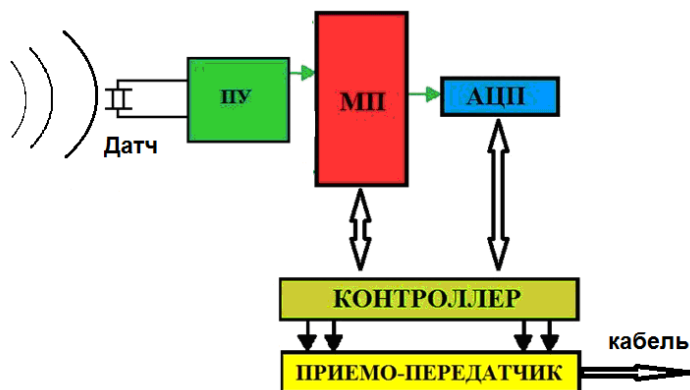


Рис. 1. Функциональная схема канала шумомерии

Управление работой АЦП и МП выполняется по специальному алгоритму согласно командам контроллера. Исходный сигнал, преобразованный в цифровую форму, поступает на приемо-передатчик и передается на наземный регистратор по каротажному кабелю, либо записывается в память.

В АЦП исходный аналоговый сигнал подвергается преобразованию в цифровую форму с дискретным шагом по времени. В зависимости от выбора частоты дискретизации меняется полнота передачи информации. Согласно теореме Котельникова [3], принято считать, что аналоговый сигнал с ограниченным спектром может быть восстановлен однозначно и без потерь по своим дискретным отсчётам, взятым с частотой строго большей удвоенной максимальной частоты спектра  $f > 2fc$ , где  $fc$  — максимальная частота, которой ограничен спектр реального сигнала.

Для проверки этого положения в лабораторных условиях было проведено тестирование прибора ASM-8 с модулем АШ при различных

частотах дискретизации: 53 и 124 кГц. Прибор помещался в специальный бокс и на вход АШ подавался гармонический сигнал постоянной амплитуды от акустического излучателя с фиксированной частотой в диапазоне от 500-55000 Гц и были получены следующие результаты.

На рис. 2 приведены итоги тестирования при оцифровке исходного сигнала с тактовой частотой 53 кГц. Как видно из представленных графиков, при частоте входного сигнала ниже 15 кГц, результат оцифровки не вызывает существенного искажения исходного гармонического сигнала. Однако, при увеличении частоты входного сигнала от 15 кГц и выше, наблюдается существенное искажение формы и амплитуды исходного сигнала, что приводит к искажению и потере данных о начальном сигнале.

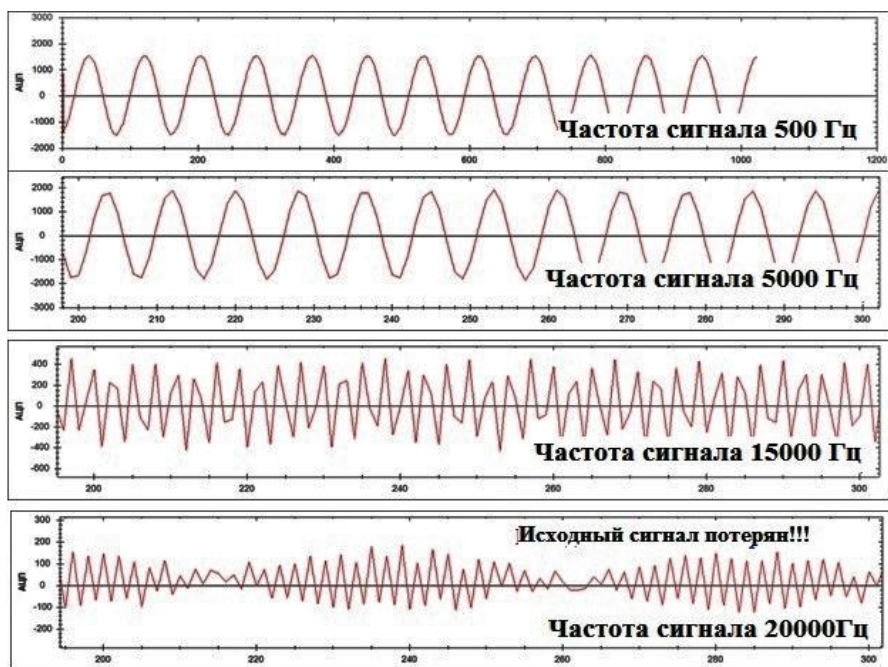


Рис.2 Результаты тестирования при оцифровке 53 кГц

На рис. 3 приведены результаты аналогичных испытаний, проведенных с тактовой частотой оцифровки 124 кГц. Из него видно, что качество оцифровки входного сигнала с частотой ниже 35 кГц, не вызывает существенных нареканий. Однако, увеличение частоты входного сигнала свыше 35 кГц так же приводит к недопустимому искажению и потере данных о начальном сигнале.

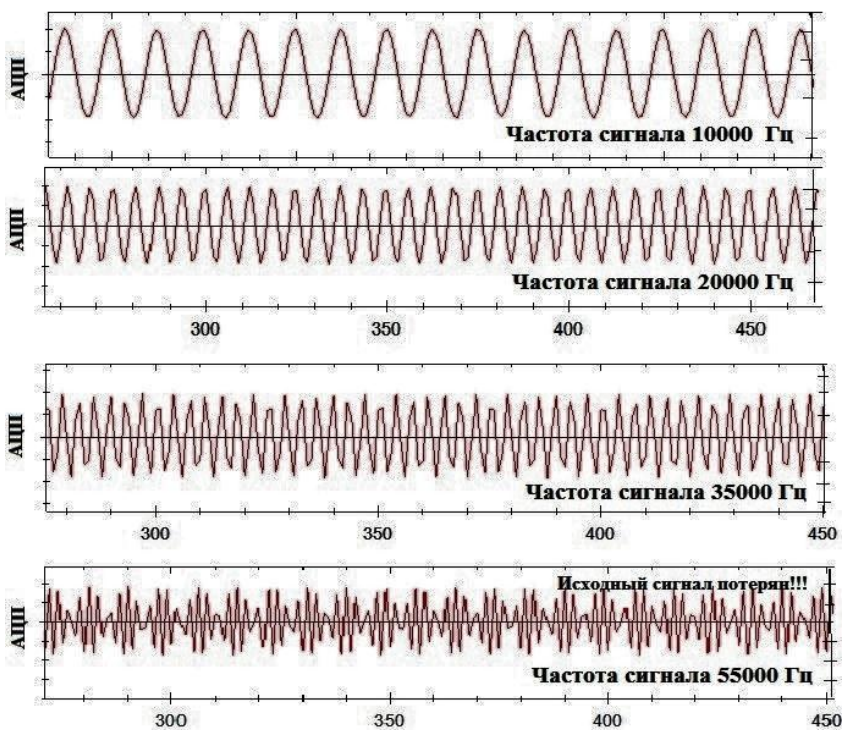


Рис.3. Искажение формы исходного сигнала при уменьшении точек записи

Согласно результатам исследований можно сделать следующий вывод: чем меньше отношение частоты дискретизации к частоте входного сигнала, тем меньше будет точек записи на период колебаний входного сигнала (см. рис. 4), что неминуемо приводит к искажению формы исходного сигнала и, соответственно, его частичной потере.

Анализируя результаты эксперимента, можно говорить, что для получения адекватной информации об амплитудно-частотных характеристиках акустических шумов в скважине, необходимо использовать систему оцифровки с тактовой частотой не менее чем в 5 раз превышающей заявленную верхнюю частоту анализируемого сигнала. Таким образом, критерий Котельникова должен быть увеличен как минимум в 2,5 раза для сохранения адекватного восприятия исходного аналогового сигнала, преобразованного в цифровую форму.

Второй фактор, определяющий качество преобразования исходного сигнала - перегрузка АЦП по амплитуде. Как правило, подобного рода перегрузки могут возникнуть при преобразовании низкоразрядным АЦП

высокоамплитудного сигнала, т.е АЦП не хватает количества битов для трансформации аналоговой формы в цифровую с требуемым уровнем по точности воспроизведения.

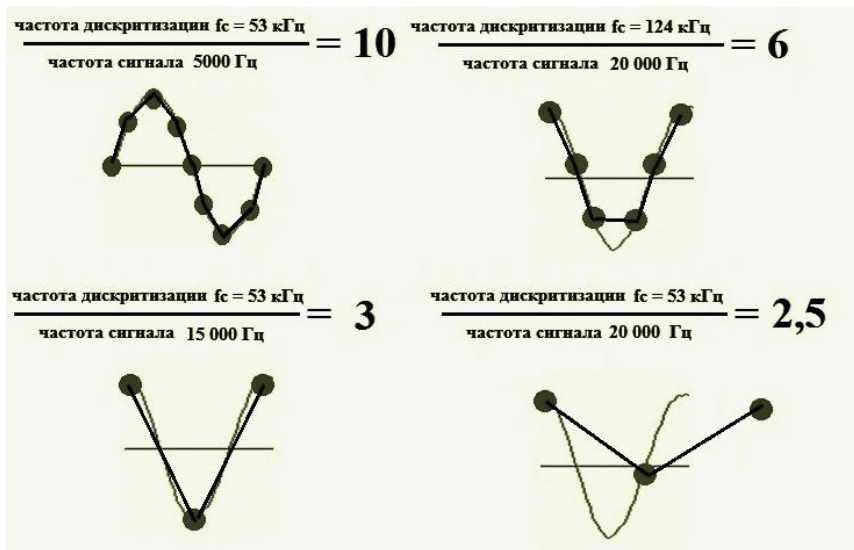


Рис.4 Отношение частоты дискретизации к частоте входного сигнала

Например, при цифровой записи и воспроизведении звука такое явление сопровождается характерным треском. Подобного рода приборная погрешность способна значительно исказить форму исходного сигнала, и в последствии привести к потере возможно наиболее важной части первоначально получаемой информации, (рис.5).

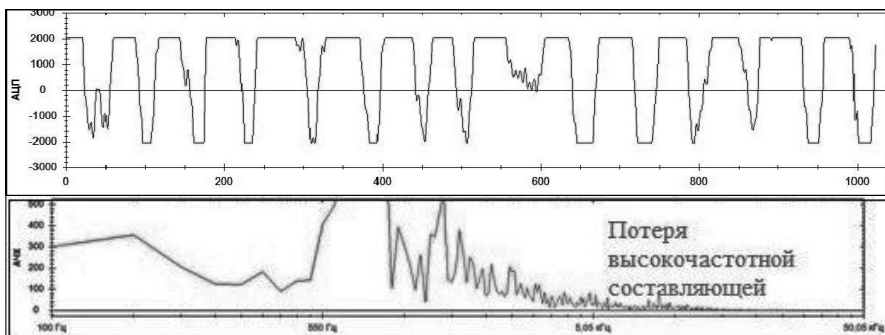


Рис.5 Пример значительной перегрузки АЦП

На рис. 5 приведен результат оцифровки, полученный при значительной перегрузке АЦП за счет высокого уровня исходного сигнала в реальных скважинных условиях, что приводит к ограничению сверху по амплитуде анализируемого сигнала и потере информации о существенной доле частотного спектра.

Таким образом, применение метода АШ в скважинной геофизике обеспечит получение качественной и адекватной информации о характере шумов в интервале исследований при соблюдении следующих правил:

- Частота оцифровки, реализованная в приборе, должна быть как минимум в 5 (пять) раз выше верхней частоты регистрируемого сигнала. Рекомендуемая для скважинной аппаратуры частота оцифровки – не менее 124 кГц.
- Необходим оперативный контроль уровня исходного сигнала и возможность управления коэффициентом усиления предварительного усилителя в скважинном приборе с учетом реального уровня шумов в ходе проведения исследований.

#### **Заключение.**

Проведено экспериментальное изучение качества работы АЦП в модуле акустической шумометрии промышленного скважинного прибора. Определена верхняя частота анализируемого акустического сигнала в зависимости от используемого в приборе тактового генератора. Показано, что применение правила Котельникова не обеспечивает получения качественной информации при работе с цифровой информацией.

Показана необходимость оперативного контроля и коррекции уровня входного сигнала, подаваемого на АЦП, для обеспечения качества исходной информации и корректного заключения по результатам промыслово-геофизических исследований.

#### **Литература**

1. McKinley R.M., Bower F.M., Rumble R.C. 1973. The Structure and Interpretation of Noise From Flow Behind Cemented Casing, Journal of Petroleum Technology, 3999-PA
2. Коровин, В.М. Лобанков, В.М. Миллер, А.В. Миллер, А.А. Сулейманов, А.А. Барышев, В.И. Соломина, И.Л. Шайсламова, Г.Г. Геофизические исследования и работы в скважинах: в 7 т. Т. 4. Контроль технического состояния скважин. - Уфа: Информреклама, 2010. - С. 269-271 ил.
3. Котельников В. А. «О пропускной способности эфира и проволоки в электросвязи» // Успехи физических наук: Журнал. — 2006. — № 7. — С. 762-770.

□ © Яруллин Р.К., Чернякова Е.В., 2014 г.



## ХИМИЯ

УДК 678.1; 544.7; 615.40:54

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ**

Бабаев М.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,  
г. Уфа, Россия

*Проведен сравнительный анализ размеров наночастиц полиэлектролитных комплексов на основе водорастворимого сополимера – N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с диоксидом серы и ионогенного мицеллообразующего ПАВ – додецилсульфата натрия. Показано, что размеры частиц, определенные методом спектра мутности, лазерным светорассеиванием и атомно-силовой микроскопией дают результаты совпадающие по порядку величины.*

#### **Введение**

Частицы полимер-коллоидных комплексов (ПКК) линейных полиэлектролитов с противоположно заряженными амфифильными ионами мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных растворах представляют собой классический пример самоорганизующихся систем. При образовании ПКК в разбавленном водном растворе происходит агрегация ионов ПАВ. Благодаря их взаимодействию с полиионами критическая концентрация агрегации оказывается на 2-3 порядка ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) соответствующего ПАВ [1]. Известно, что дифильные ионы ПАВ, включенные в ПКК, сегрегированы во внутримолекулярные мицеллы [2]. В последнее время четко обозначился интерес к частицам полиэлектролитных комплексов со стороны наномедицины и обусловлен он перспективой создания на их основе наноформ адресной доставки лекарственных соединений и различных биорегуляторов (ферментов, гормонов, витаминов, активаторов и ингибиторов различной природы) к органам и тканям. Решение подобных задач выдвигает вполне определенные требования к размерным характеристикам частиц-носителей лекарственных соединений.

В данной работе проведен сравнительный анализ значений размеров наночастиц полиэлектролитных комплексов на основе водорастворимого сополимера – N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с диоксидом серы и ионогенного мицеллообразующего ПАВ – додецилсульфата натрия.

#### **Экспериментальная часть**

В качестве полиэлектролита использован регулярно чередующийся сополимер N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с диоксидом серы

(АМАХ-SO<sub>2</sub>), полученный в водной среде с использованием персульфата калия в качестве инициатора. Полимер очищали трехкратным пересаживанием из водного раствора в ацетон и сушили в вакууме при 40 °С до постоянного веса. Молекулярная масса сополимера составила 9000. Додецилсульфат натрия фирмы “Aldrich” дополнительно очищали трехкратной перекристаллизацией из этанола, после чего сушили над фосфорным ангидридом [3].

*Методика получения частиц полимер-коллоидных комплексов и методы их исследования*

Растворы комплексов АМАХ-SO<sub>2</sub> – ДДС получали при однократном смешивании растворов ДДС с концентрацией 0.006 моль/л (порядка ККМ) и раствора АМАХ-SO<sub>2</sub> с концентрацией мономерных звеньев 0.03 моль/л. Полученные растворы разбавляли водой до постоянной массовой доли полимера равной 0.17 масс.%. Состав реакционной смеси выражали в виде отношения концентрации ионов ПАВ к концентрации мономерных звеньев АМАХ-SO<sub>2</sub> в системе,  $z = [\text{ПАВ}] : [\text{АМАХ-SO}_2]$ . Поскольку экспериментально было установлено, что при увеличении  $z$  выше 0.5 происходит образование нерастворимого ПКК, размер и число образованных наночастиц частиц определяли в диапазоне  $z$  от 0.05 до 0.6.

Размеры частиц определяли тремя методами:

а) методом лазерного рассеивания света на дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-7101 Shimadzu, принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны  $\lambda = 375$  нм. Вычисления размеров частиц проводились автоматически с использованием программного комплекса WingSald II прибор. Результат вычисления размеров представлен в виде зависимости диаметра частиц  $d$  (нм) от их числовой доли  $q$  (%). Градуировку прибора проводили, используя специальный калибровочный образец МВР 1-10 таким образом, чтобы определяемые значения размеров частиц МВР 1-10 расходились не более чем на 3% с паспортными данными.

б) методом атомно - силовой микроскопии (АСМ) на приборе SMM-2000. В основе АСМ лежит детектирование локального взаимодействия, возникающего между зондом и поверхностью исследуемого образца при их взаимном сближении до расстояния  $\sim l$ , где  $l$  – характерная длина затухания взаимодействия «зонд-образец». Метод позволяет измерять топографию поверхностей. Для этого приготовили пленку на основе 3 % водного раствора поливинилового спирта (ПВС) с включением растворов комплекса. Полимерные пленки получали поливом в чашки Петри 3 % водного раствора ПВС. На стадии желирования полученного раствора ПВС на поверхность пленки наносили некоторое количество раствора суспензии, рассчитывая на то, что хотя бы часть частиц ПКК останется на поверхности

и будет доступна для визуального наблюдения на атомно-силовом микроскопе после окончательного формирования пленки.

в) методом спектра мутности на УФ-спектрометре Shimadzu UV-VIS-NIR 3100. Для получения информации о средневесовых радиусах и размерах частиц ПМК определяется спектр мутности в виде зависимости мутности от длины волны  $\tau = \tau(\lambda)$ , мутность  $\tau$  связана с оптической плотностью соотношением  $\tau = 2,3 D/l$ . Оптическую плотность растворов измеряли для трех длин волн в диапазоне  $\lambda=490-590$  нм. Наклон прямых построения  $\lg \lambda - \lg \tau n = -(\Delta \lg \tau / \Delta \lg \lambda)$  связан с размером рассеивающих свет частиц, который может быть определен по таблице функции  $n$  [4] от параметра  $\alpha$ ,

$$\alpha = 2\pi r \mu_0 / \lambda_{cp}$$

где  $r$  - радиус частиц в Å,  $\lambda_{cp}$  - среднее значение используемого диапазона длин волн в Å,  $\mu_0$  - показатель преломления дисперсионной среды равный 1,3330. В области размеров  $r \leq 2500-3000$  Å ( $n > 2$ ) для определения величины частиц не требуется дополнительной информации об относительном показателе преломления частиц  $m = \mu / \mu_0$ , где  $\mu$  - показатель преломления частиц, однако при  $r \geq 2500-3000$  Å ( $n < 2$ ) знание  $m$  необходимо, причем в тем большей степени, чем больше размеры  $r$  (соответственно, чем меньше  $n$ ). По формуле

$$r = \frac{\alpha \cdot \lambda_{cp}}{2\pi \cdot \mu_0}$$

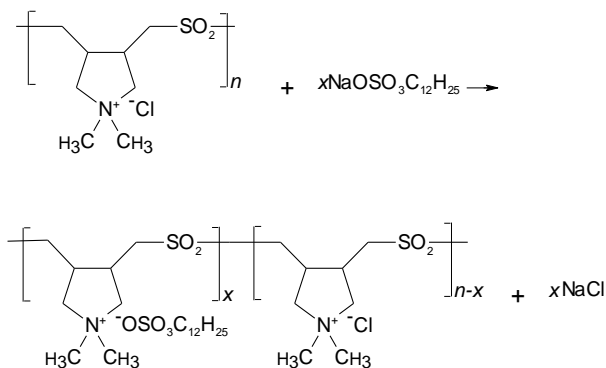
определяли средневесовой радиус частиц в Å. Число частиц в  $1 \text{ см}^3$  равно

$$N = 1,26 \cdot 10^{17} \cdot \frac{\tau_{cp} \cdot \mu_0^2}{\lambda_{cp}^2 \cdot K \cdot \alpha^2}, \text{ см}^{-3}$$

где  $\tau_{cp}$  - мутность системы при  $\lambda_{cp}$  [5].

### Результаты и их обсуждение

Электростатическое связывание ДДС катионным полиэлектролитом можно представить схемой:



Предельный состав реакционной смеси АМАХ-SO<sub>2</sub> – ДДС, до которого образуется агрегативно устойчивая система ПКК, равен 0.5. Для систем, полученных при  $z \leq 0.5$ , в растворах визуальнo не наблюдается увеличения степени помутнения, образования каких-либо крупных агрегатов и осадков. При  $0.5 < z < 0.8$  системы становятся неустойчивыми и в них появляются осадки. Наконец, при  $z \geq 0.8$  полиэлектролит и ПАВ количественно связываются в нерастворимый комплекс – происходит полное осаждение ПКК. Дисперсии, образующиеся при  $z \leq 0.5$ , являются стабильными, благодаря оставшимся свободным участкам полимерных цепей (не скомпенсированных ионами ПАВ), которые удерживают их в растворе и препятствуют агрегации. Растворы с составом смеси равным 0.1 и 0.4 имеют минимум на кривой оптической плотности от состава реакционной смеси (рис. 1).

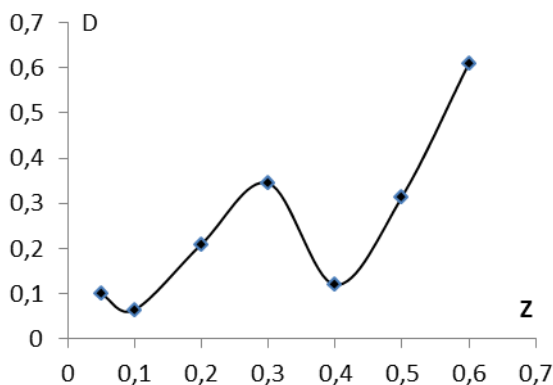


Рис. 1. Оптическая плотность растворов от состава реакционной смеси

Уменьшение оптической плотности при  $z = 0.1$  и  $0.4$ , вероятно, связано с тем, что при данном составе реакционной смеси достигается оптимальное содержание ПАВ в частицах ПКК, что в свою очередь приводит к компактизации макромолекул полиэлектролита и уменьшению размеров частиц (рис. 2). Размеры частиц ПКК, полученных в интервале  $z = 0.05 - 0.4$  составляют  $80 - 120$  нм. Минимальным размером обладают комплексы полученные при  $z = 0.4$ , который составляет  $85$  нм. В то же время имеет место уменьшение числа частиц  $N$  в объеме раствора (рис. 2). Поскольку все исследуемые образцы приготовлены при фиксированном количестве полиэлектролита, то можно предположить, что в точке  $z = 0.4$  происходит увеличение числа агрегаций макромолекул в ПКК, соответствующее минимуму свободной энергии системы в данных условиях (рис. 2).

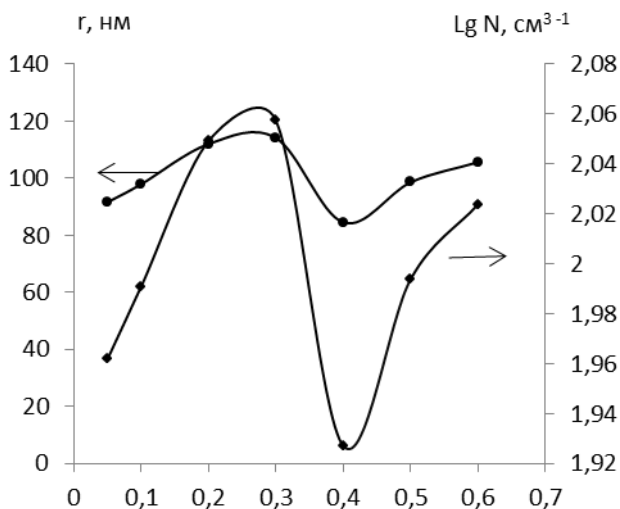


Рис. 2. Размеры и число частиц ПКК, определенные методом спектра мутности ( $\lambda_{\text{ср}}=540\text{нм}$ )

Размеры частиц согласно методу лазерного рассеивания света лежат в интервале для  $z = 0.05$  от  $110$  до  $250$  нм,  $z = 0.1$  от  $20$  до  $250$  нм,  $z = 0.2$  от  $70$  до  $200$  нм,  $z = 0.3$  от  $40$  до  $70$  нм,  $z = 0.4$  от  $20$  до  $90$  нм,  $z = 0.5$  от  $50$  до  $200$  нм, а среднее значение радиусов, приходящимся на максимум функции распределения составляют  $110, 160, 110, 48, 40$  и  $110$  нм соответственно. Кроме того, следует обратить внимание, что при изменении  $z$  размеры частиц изменяются не закономерно, для комплексов полученных при  $z = 0.4$  относится система с наименьшим размером частиц, что согласуется с данными по спектру мутности (рис. 2).

Была сделана попытка определения размеров по данным атомно-силовой микроскопии. На топографическом снимке поверхности (рис. 3) наблюдаются неровности примерно одного порядка размеров полусферической формы, которые дают возможность предположить, что это выступающая часть частиц, а не случайные примеси. Анализ результатов снимка показывает, что радиусы частиц находятся в интервале 40-50 нм.

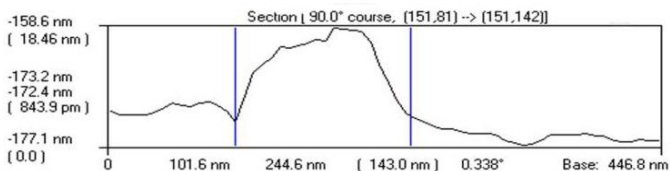


Рис. 3. Фрагмент топографического снимка поверхности пленки ПКК при  $z = 0.4$

Данные определения средних размеров частиц методом спектра мутности незначительно отличаются от данных полученных методами лазерного светорассеивания и атомно-силовой микроскопии (табл. 1).

**Таблица №3** Средние радиусы частиц ПКК при  $z = 0.4$ , определенные разными методами.

Метод определения размеров	Радиус, нм
метод спектра мутности	85
метод лазерного светорассеивания	45
метод атомно-силовой микроскопии	40

Таким образом, все три метода определения размеров частиц полимер-коллоидных комплексов дают сопоставимые по порядку результаты. Значения размеров частиц ПКК по методу спектра мутности почти в двукратно превышают размеры частиц определенных по двум другим методам. Для определения размеров частиц методом спектра мутности необходимо проводить трудоемкие расчеты, в отличие от двух других современных методов. Атомно силовая микроскопия дает результаты размеров частиц, которые отвечают реальным материальным частицам, причем радиусы частиц по этому методу входят в интервал значений, определенных по методу лазерного рассеивания. Однако использование

метода лазерного светорассеивания представляется предпочтительным, поскольку позволяет определить не только размеры, но и дифференциально-числовое распределение по размерам частиц, чего не дают два других метода.

*Анализы (измерения, расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» ИОХ УНЦ РАН.*

© Бабаев М.С., 2014 г.

УДК 544.022; 541.1; 547.022

## **ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ «ДИОКСАНОВОГО» МЕТОДА ПРОИЗВОДСТВА ИЗОПРЕНА В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА**

Вакулин И.В.<sup>1</sup>, Талипов Р.Ф.<sup>1</sup>, Купова О.Ю.<sup>1</sup>, Зильберг Р.А.<sup>1</sup>, Пасько П.А.<sup>1</sup>,  
Талипова Г.Р.<sup>1</sup>, Вакулина А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

<sup>2</sup>УОР №1, г. В. Пышма, Россия

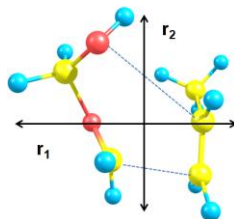
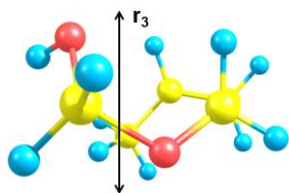
Одной из проблем «диоксанового» метода получения синтетического изопрена является недостаточно высокая селективность реакции Принса и в частности реакции образования 4,4-диметил-1,3-диоксана на первой стадии этого процесса. Как следует из механизма этой реакции 4,4-диметил -1,3-диоксан образуется в условиях кинетического контроля, тогда как 4-метилдигидропираны, являющиеся побочным продуктом, образуются в условиях термодинамического контроля. Поэтому исключить их появление в реакционной смеси в тех или иных количествах всевозможными технологическими приемами не удастся. Целью нашей работы явилось теоретическое исследование возможности повышения селективности образования 1,3-диоксанов по реакции Принса за счет избирательной стабилизации переходного состояния этой реакции на твердых веществах с развитой поверхностью с определенным сечением пор.

В качестве расчетного метода нами использовалось приближение МР2/6-31G(d,p) и методы молекулярной динамики. Расчеты проводились в программе FireFly 7.xx [1] и Accelrys Material studio 5.5.

Согласно нашим исследованиям [2] образование 1,3-диоксанов протекает с участием олигомеров формальдегида и при этом переходное состояние (ПС) характеризуется постоянством конфигурации и линейных размеров по двум сечениям (табл.1) вне зависимости от участвующего в реакции алкена.

Таблица 1.

Линейные размеры переходных состояний реакций образования 4-алкил-1,3-диоксанов из модельных алкенов, Å.



Алкен	$r_1$	$r_2$	$r_3$
Этилен	5.191	4.216	3.010
Пропилен	5.335	4.915	3.024
Бутен-1	4.123	5.292	4.185
Изобутилен	6.214	4.803	3.826
Транс-2-бутен	6.697	5.941	3.206

Заметно изменяется только один из параметров, что связано с увеличением размера алкильного заместителя в исходном алкене. Поэтому в первом приближении адсорбент, способный к селективной адсорбции ПС образования 1,3-диоксанов, может быть описан, как соединение, содержащее полости определенного сечения. Минимальное сечение полости в адсорбенте, в которую сможет помещаться ПС, определено нами как 5 Å.

Рассмотрение стабилизации ПС этой реакции на углеродных нанотрубках (УНТ) различного диаметра (табл. 2, рис. 1) показывает, что стабилизация ПС реакции образования 1,3-диоксана становится наибольшей при диаметрах нанотрубки 9.4 – 10.9 Å. Очевидно, что в этом случае ПС может помещаться внутрь нанотрубки и стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий со всей внутренней поверхностью трубки.

При диаметре УНТ меньше 9Å, ПС уже не способно помещаться внутрь и стабилизируется только частично за счет взаимодействия с фрагментом внешней поверхности трубки. Аналогичная картина наблюдается и в случае нанотрубки, имеющей диаметр значительно больший, чем линейные размеры ПС. Даже при попадании ПС внутрь нанотрубки межмолекулярные взаимодействия могут осуществляться только с фрагментом внутренней поверхности трубки.



Таблица 2

Зависимость энергии адсорбции ПС от диаметра УНТ, кДж/Моль

d, Å	Этилен	Пропилен	Бутен-1	Изобутилен	Транс-2-бутен
8.1	-65.6	-67.1	-66.6	-67.9	-58.1
9.5	-125.7	-140.8	-146.0	-149.5	-125.4
10.9	-106.0	-124.0	-143.6	-139.3	-140.6
12.2	-87.5	-100.8	-120.8	-117.2	-120.5
13.6	-78.6	-89.8	-100.8	-99.4	-109.4
14.9	-73.1	-83.3	-91.9	-89.8	-101.3
16.3	-69.7	-78.8	-86.9	-83.9	-95.4
17.6	-67.2	-75.6	-83.0	-79.6	-90.8
18.9	-65.2	-73.4	-80.0	-76.5	-87.2
20.3	-63.7	-71.7	-77.7	-74.0	-84.3
21.7	-62.5	-70.2	-75.8	-72.1	-82.0
23.1	-61.5	-69.1	-74.2	-70.6	-80.1
24.4	-60.6	-67.7	-73.0	-69.4	-78.5

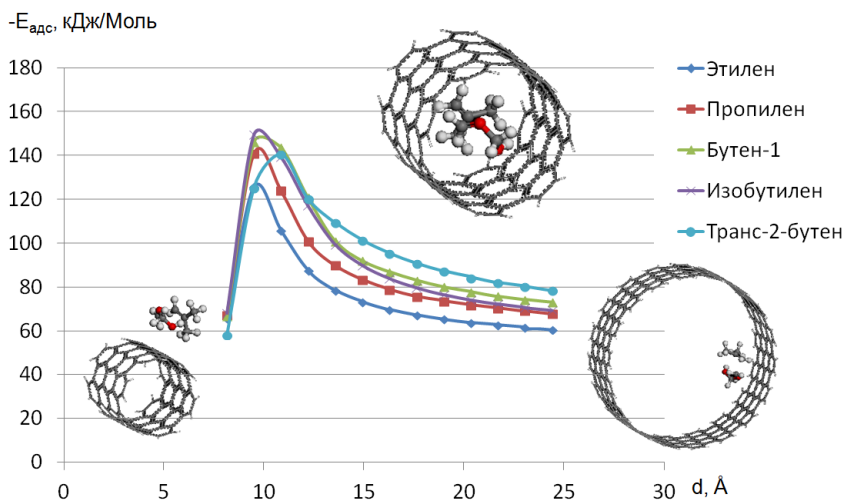


Рис.1. Зависимость энергии адсорбции переходных состояний от диаметра нанотрубки

Также нами была рассмотрена стабилизация ПС этой реакции на полярной поверхности. Для этого нами были взяты цеолиты с порами различного сечения (табл. 3, рис. 2).

Таблица 3

Зависимость энергии адсорбции переходных состояний от диаметра пор цеолитов, кДж/Моль

Цеолит	d, Å	Этилен	Пропилен	Бутен-1	Изобутилен	Транс-2-бутен
ANA	3.8	-49.5	-57.6	-59.2	-56.9	-63.8
NAT	4.0	-49.6	-60.2	-53.6	-52.1	-62.6
BEA	5.1	-107.3	-121.3	-140.3	-139.2	-140.1
STI	5.4	-90.6	-98.1	-134.6	-96.6	-137.3
GIS	5.8	-63.0	-72.6	-68.6	-77.9	-73.8
YUG	6.2	-52.6	-59.9	-65.3	-66.1	-70.2
PAR	6.6	-49.5	-57.6	-59.2	-56.9	-63.8

Стабилизация ПС реакции образования 1,3-диоксана становится наиболее выгодной на цеолитах с размерами пор 5.1 – 5.4 Å. Очевидно, что в этом случае ПС может помещаться внутрь поры цеолита и стабилизироваться за счет межмолекулярных взаимодействий со всей внутренней поверхностью поры. При диаметре поры меньше 5 Å, ПС уже не способно помещаться внутрь и стабилизируется только частично за счет взаимодействия с поверхностью цеолита. В случае цеолитов с большим диаметром пор межмолекулярные взаимодействия могут осуществляться с фрагментом внутренней или внешней поверхности поры.

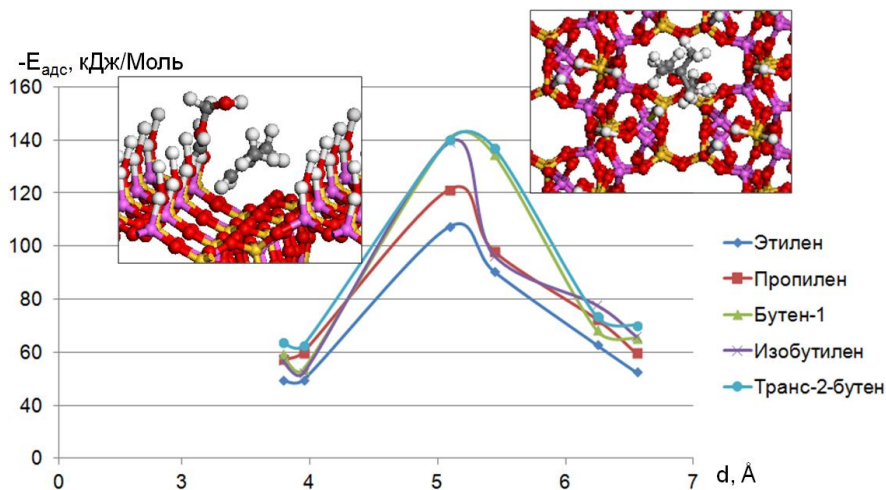


Рис. 2. Зависимость энергии адсорбции переходных состояний от диаметра пор цеолитов

Такой характер стабилизации ПС свидетельствует о возможности повышения селективности образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в присутствии как неполярных, так и полярных адсорбентов с определенным диаметром пор. В случае УНТ повышение селективности образования 1,3-диоксанов по реакции Принса должно происходить при диаметрах УНТ от 9.4 до 10.9 Å. В случае цеолитов повышение селективности должно наблюдаться при сечении пор от 5.1 до 5.4 Å.

Очевидно, что присутствие адсорбентов в той или иной степени может оказывать влияние на стабилизацию ПС всех каналов реакции Принса. Что в свою очередь может нивелировать изменение скоростей каналов реакции и исключить повышение селективности образования 1,3-диоксанов. Поэтому нами была изучена возможность осуществления избирательной стабилизации ПС реакции образования 1,3-диоксанов. Для этого нами была рассмотрена зависимости энергии стабилизации переходных состояний реакций образования 4,4-диметил-1,3-диоксана и 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана из изобутилена и формальдегида по реакции Принса от диаметра углеродной нанотрубки (УНТ) (рис. 3.).

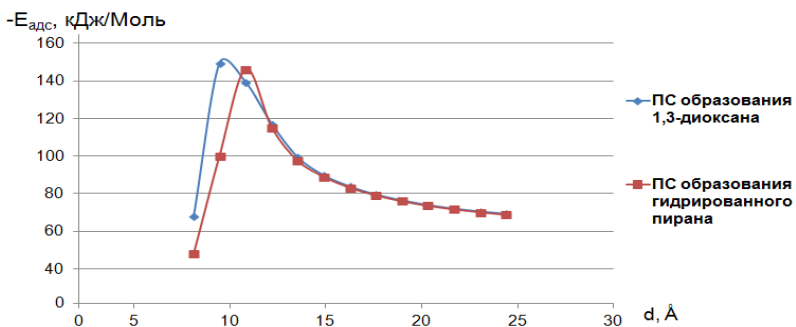


Рис.3. Зависимость энергии адсорбции ПС от диаметра пор углеродных нанотрубок

Показано, что адсорбция на УНТ снижает энергию активации обеих реакций, однако максимальный эффект достигается при разных значениях диаметра нанотрубки - 9.492 Å в случае образования 4,4-диметил-1,3-диоксана и 10.851 Å в случае образования 4-метил-2Н-дигидропирана. Таким образом, скорость образования 1,3-диоксанов может быть избирательно увеличена при использовании УНТ соответствующего диаметра, что должно способствовать повышению селективности их образования.

### Литература

1. Granovsky Alex A., <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>
2. Kupova O.Y., Vakulin I.V., Talipov R.F. Ab initio study of 1,3-dioxanes formation from formaldehyde dimer and alkenes // Computational and Theoretical Chemistry – 2013. – 1013. – pp. 57-61.

## КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ УСКОРЕНИЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Вакулин И.В.<sup>1</sup>, Зильберг Р.А.<sup>1</sup>, Талипова Г.Р.<sup>1</sup>, Вакулина А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

<sup>2</sup>УОР №1, г. Екатеринбург, Россия

Одной из главных проблем квантово-химического моделирования является получение максимально точных результатов в приемлемые по времени сроки. Для решения указанной проблемы применяются различные подходы: разрабатываются новые методы и базисные наборы, оптимизируется программный код, улучшается вычислительная база [1]. Однако возможности комбинированных методов, которые позволяют существенно ускорять расчеты без изменения компьютерного парка и программного кода, все еще остаются не до конца изученными. На большом наборе модельных нами изучена эффективность применения указанных методов на скорость и точность вычисления равновесной геометрии и энергетических параметров молекул, интермедиатов и переходных состояний.

Расчеты проводились с использованием программы PC-Gamess FireFly 7.xx и макроязыка JOB [2]. В качестве модельных соединений был взят следующий набор:

C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> , HCCN
O- содержащие	CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> CHONCH <sub>3</sub> , HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH, HCOOCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub> , оксиран, оксетан, 1,3-диоксолан; замещенные 1,3-диоксаны, тетрагидропираны, тетрагидрофураны, циклогексеноны-2; □-замещенные акролеины, бетулины
N -содержащие	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> NHCH <sub>3</sub> , HCONH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> , азиридин, азетидин, пирролидин, пиридин,
F - содержащие	CH <sub>3</sub> F, CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F, CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> , CH <sub>2</sub> FCH <sub>2</sub> F
Cl -содержащие	CH <sub>3</sub> Cl, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl, CH <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>
малые молекулы	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, HCN, NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>

Для ускорения нахождения равновесной геометрии нами было предложено использовать метод последовательного приближения. Суть метода заключается в замене единичного расчета геометрии в сложном приближении на серию

последовательных расчетов с увеличением сложности приближения вплоть до требуемого.

Нами рассмотрены 2-4 стадийные серии последовательных расчетов, в конечном итоге воспроизводящие приближения широко используемые при расчете равновесной геометрии (табл. 1).

Таблица 1

Время расчета, средняя разница значений геометрических параметров и полной энергии относительно прямого расчета

Серия	$\square r, \% \cdot 10^5$	$\square a, \% \cdot 10^5$	$\square b, \% \cdot 10^5$	$\square E_{\text{tot}}, \% \cdot 10^7$	$t_{\text{ГП}} / t_{\text{МПП}}$
<b>RHF/3-21G(d) //MP2/6-31G(d,p)</b>	2.7	5.1	7.8	3.1	>3,1
RHF/3-21G(d) // RHF/6-31G(d) <b>// MP2/6-31G(d,p)</b>	3.2	5.6	8.3	3.1	>3,4
RHF/6-31G(d)//MP2(fc)/6-31G(d) <b>//MP2/6-31G(d,p)</b>	3.1	5.5	8.3	3.1	>2,1
RHF/3-21G(d) // RHF/6-31G(d) <b>//MP2(fc)/6-31G(d)//MP2/6-31G(d,p)</b>	3.4	6.2	8.5	3.1	>4,3
RHF/3-21G(d)//MP2(fc)/6-31G(d) <b>//MP2/6-31G(d,p)</b>	3.2	5.9	8.4	3.1	>6,7
RHF/3-21G(d)//MP2(fc)/6-31G(d,p) <b>//MP2/6-31G(d,p)</b>	3.0	5.6	8.1	3.1	>5,8
RHF/3-21G(d) // MP2(fc)/6-31G(d) <b>//MP2/cc-pVDZ</b>	3.1	5.5	8.0	3.1	>7,5
RHF/3-21G(d) <b>//B3LYP/6-31G(d,p)</b>	2.7	5.1	7.7	3.1	>2,5

$r, a, b$  –длины связей, валентные и диэдральные углы

Все представленные серии расчетов, вне зависимости от числа стадий, с хорошей воспроизводимостью локализуют те же экстремумы, что и прямой расчет. Количество расчетов в серии оказывает заметное влияние на время нахождения экстремума. Оптимальным представляется использование трехстадийных серий. В этом случае последовательности начинающиеся с расчета в приближения RHF/3-21G(d) позволяют сократить время локализации экстремумов в 5.8 и более раз. Следует отметить, что данный метод применим и для поиска переходных состояний.

Помимо ускорения локализации экстремумов на поверхности потенциальной энергии другой важной задачей является точное вычисление энергетических параметров. Как было неоднократно показано, одним из перспективных способов вычисления полной энергии является применение композитных методов расчета [3]. Анализ литературы показывает, что с

момента создания таких методов их развитие непрерывно связано с упрощением используемых приближений и направлено на ускорение вычисления полной энергии [4].

В данной работе нами рассмотрены особенности создания ускоренных композитных методов расчета (КМР). Как показывает анализ погрешностей ускоренных (КМР), которые обычно вычисляются по формуле вида (1) зависимость погрешности от числа электронов в молекуле имеет линейный характер.

$$E_{\text{КМР}} = E_{\text{BASE}} + \sum \text{Inc}_i + A \quad (1)$$

$E_{\text{BASE}}$  - полная энергия вычисленная в простом приближении

$\text{Inc}_i$  - инкремент, учитывающий расширение базисного набора

$A$  - эмпирический инкремент

Например, для КМР  $\text{MP4}^{\Delta(+\text{fdp})}_{\text{MP2/6-311}}$ , вычисляемого по следующему уравнению

$$E[\text{MP4/6-311+G}(\text{fd,p})] = E[\text{MP4/6-311G}] + \Delta(+,\text{fd,p}) + A$$

$$\text{где } \Delta(+,\text{fd,p}) = E[\text{MP2/6-311+G}(\text{fd,p})] - E[\text{MP2/6-311G}]$$

такая зависимость представляется следующим образом:

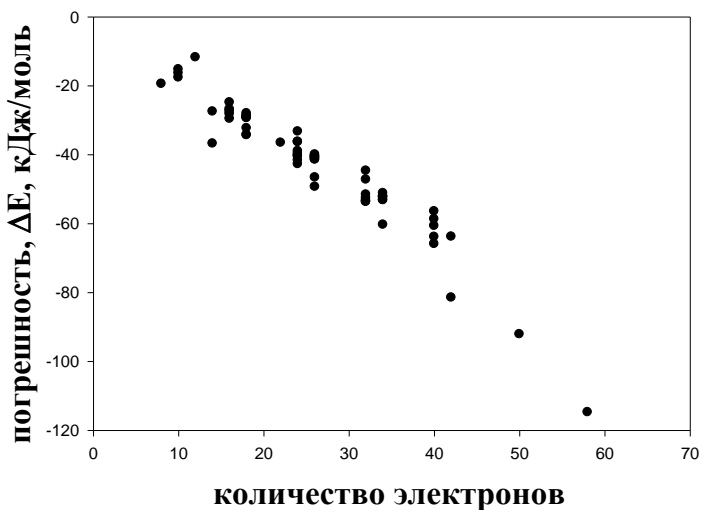


Рис.1. Зависимость воспроизводимости полной энергии в КМР  $\text{MP4}^{\Delta(+\text{fdp})}_{\text{MP2/6-311}}$  от общего количества электронов в соединении

Нами впервые показано, что точность ускоренных (КМР) может быть существенно увеличена за счет использования эмпирических инкрементов  $A$  учитывающих число и характер распределения электронов в молекуле. Вычисление инкрементов может осуществляться по следующим формулам:

$$A_B = a \cdot N_{\text{core}} + b \cdot N_{\text{val}} + c \cdot N_{\text{pair}} \quad (2)$$

$$A_C = a \cdot N_{\text{core}} + b \cdot N_{\text{val}} + c \cdot N_{\text{pair}} + y \quad (3)$$

где  $N_{\text{core}}$ ,  $N_{\text{val}}$ ,  $N_{\text{pair}}$  – количество остоновых, валентных электронов и неподеленных электронных пар.

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $y$  в уравнениях (2-3) определяются методом наименьших квадратов по результатам расчетов полной энергии для соединений тестового набора в КМР и прямом методе расчета. Как показывает анализ погрешностей (табл. 2), использование инкрементов  $A_B$  и  $A_C$  в КМР  $\text{MP4}^{\Delta(+\text{fdp})}_{\text{MP2/6-311}}$  позволяет повысить точность расчета более чем в 6 раза.

Таблица 2.

Коэффициенты корреляции и значения отклонений для различных вариантов вычисления инкремента  $A$  в КМР  $\text{MP4}^{\Delta(+\text{fdp})}_{\text{MP2/6-311}}$  (кДж/моль)

$A_X$	$\text{MP4}^{\Delta(+\text{fdp})}_{\text{MP2/6-311}}$		
	CAO	MO	R
$A=0$	43.1	114.8	-
$A_B$	2.7	14.2	0.97
$A_C$	2.6	12.5	0.98

Среднее абсолютное отклонение уменьшается до 2,6 кДж/моль, максимальное отклонение до 12,5 кДж/моль.

Очевидно, что размер тестового набора играет существенную роль при определении коэффициентов в уравнениях (2-3). В данной работе нами также определено влияние размеров тестового набора на значение инкрементов  $A$  и повышение точности КМР (табл. 3)

Таблица 3

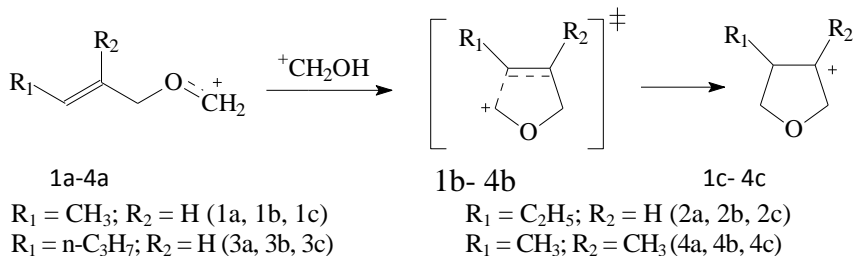
Зависимость CAO и MO (кДж/моль) КМР  $\text{MP4}^{\Delta(+\text{f})}_{\text{MP2/3-11}}$  от размера тестового набора при определении инкремента  $A_C$

Число соединений в наборе	CAO	MO
5	7.90	35.2
10	2.40	16.0
20	0.90	8.5
30	0.86	8.0
40	0.83	7.6
50	0.81	7.3
66	0.80	7.0

По данным расчетов минимальным набором для определения

инкрементов по уравнениям (2-3) следует считать набор из 20 молекул содержащих соединения различных классов, т.к. дальнейшее увеличение размеров набора практически не влияет на значения CAO и MO.

Применимость указанных подходов для изучения механизмов органических реакции была продемонстрирована на примере изучения механизма образования гидрированных фуранов по реакции Принса.



В качестве КМР нами были рассмотрены  $MP4^{MP2\Delta(+f)}_{6-311}$  и  $MP4^{MP2\Delta(+fdp)}_{6-311}$ , в качестве метода сравнения выбран известный КМР G3. КМР  $MP4^{\Delta(+fdp)}_{MP2/6-311}$  хорошо воспроизводит результаты расчетов  $\Delta_r G^\circ_{298}$  и  $\Delta E^*$  реакции циклизации алкоксикарбениевых ионов, полученные в приближении  $MP4/6-311G+(fd,p)$  (табл. 4) и высокоточном КМР G3 (табл. 5)

Таблица 4

Воспроизводимость расчета энергии в КМР  $MP4^{\Delta(+fdp)}_{MP2/6-311}$  относительно метода  $MP4/6-311G+(fd,p)$ , в кДж/моль

Интермедиаты	Инкр. $A_B$		Инкр. $A_C$	
	CAO	MO	CAO	MO
1a-4a	1,1	1,5	4,2	4,5
1b-4b	3,2	3,9	0,7	0,9
1c-4c	0,4	0,6	2,8	3,0

Таблица 5

$\Delta_r G^\circ$  и энергия активации ( $\Delta E_a$ ) реакции циклизации иона 153a (кДж/моль)

Метод	$\Delta_r G^\circ_{298}$	$\Delta E^*$
$MP4/6-311G+(fd,p)$	-13,4	77,2
G3	-10,1	78,5

Из двух рассмотренных ускоренных КМР  $MP4^{\Delta(+f)}_{MP2/6-311}$  и  $MP4^{\Delta(+fdp)}_{MP2/6-311}$  более точным является  $MP4^{\Delta(+f)}_{MP2/6-311}$  (табл. 6). При этом наилучшая



воспроизводимость КМР достигается при использовании поправки  $A_C$ , в этом случае САО КМР  $MP4^{A(+f)}_{MP2/6-311}$  составляет всего 0,9 кДж/моль.

Таблица 6.

Абсолютные погрешности схем  $MP4^{MP2\Delta(+f)}_{6-311}$  и  $MP4^{MP2\Delta(+f)(p)}_{6-311}$ , полученные при определении полных энергий интермедиатов 1-4 (в Дж/моль)

CAO	9,36	1,90	0,92	5,46	1,73	2,63
MO	12,55	3,29	1,71	10,03	4,66	5,21

Таким образом, применение метода последовательного приближения и ускоренных КМР позволяет существенно сократить время расчетов при изучении механизмов органических реакции. При этом время расчетов сокращается в 6 и более раз, а точность расчетов может быть сохранена на уровне высокоточного КМР G3.

### Литература

1. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P. V. R., Pople J. A. Ab initio Molecular Orbital Theory. - New-York, Wiley-Interscience. – 1985.
2. Granovsky Alex A., <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
3. Curtiss L.A., Redfern P.C., Smith B.J., Radom L. Gaussian- 2 (G2) theory: Reduced basis set requirements // J. Chem. Phys. – 1996. – V. 104. – P. 5148-5153.
4. Curtiss L.A., Redfern P.C., Raghavachari K., Pople J.A. Gaussian-3X (G3X) theory: Use of improved geometries, zero-point energies, and Hartree–Fock basis sets // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 114. – P. 108-118.

УДК 661.183. 544.732.212

### ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СУКЦИНАТА ХИТОЗАНА И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ЛИОФИЛЬНЫХ ЗОЛЕЙ

Валиев Д.Р., Аскарова А.З., Базунова М.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

### Введение

Полимер-коллоидные комплексы (ПКК) представляют собой продукт взаимодействия макромолекул полимера и коллоидных частиц, в результате которого исходные компоненты системы приобретают новые свойства. Результатом контактного взаимодействия ПКК друг с другом может быть изменение агрегатного состояния системы – флокуляция или стабилизация.

Для создания гибридных композитных материалов нами синтезированы ПКК на основе слабого полиэлектролита сукцината хитозана (СХТЗ) и заряженных неорганических наночастиц, например, иодида или хлорида серебра, которые в определённых условиях получения несут на себе отрицательный заряд. Варьирование соотношения компонентов в смеси полиэлектролит-неорганическая коллоидная частица и их концентрации позволит получить наноразмерные комплексы, из которых будут получены полимерные матрицы для регенеративной медицины определенной структуры. Добавление наноразмерных коллоидных неорганических частиц к раствору полимера достаточно высокой концентрации (находящегося выше точки кроссовера, в области полуразбавленных растворов) будет приводить к образованию сетки межмолекулярных связей во всем объеме раствора. В том случае, если формируемые полимер-коллоидные гели будут вести себя как упругие тела, из них может быть сформирован двухмерный или трехмерный матрикс с организованной структурой.

#### **Экспериментальная часть**

Реологические измерения растворов СХТЗ и систем СХТЗ:золь AgI проводили на реометре Haake Mars III при 20 °С в режиме постоянного напряжения сдвига со скоростью сдвига от 0,1 до 100 с<sup>-1</sup>.

Размер частиц исходных мицелл AgI, определенный двумя независимыми методами: по данным турбидиметрии с помощью прибора ФЭК-56 и на анализаторе размеров частиц «Shimadzu Salid – 7101», составил от 95 до 120 нм.

Количественные исследования комплексов водорастворимых полимеров ЦП и СХТЗ с мицеллами AgI проведены путём турбидиметрического титрования золь AgI раствором полимеры таким образом, чтобы соотношении [Ag<sup>+</sup>] : звено полимера составляло от 0,175:1 до 1,5:1.

#### **Обсуждение результатов**

Развитие работ по исследованию поликомплексов органо-минеральной природы представляется интересным в связи с возможностью их применения при создании полимерных матриц для тканевой инженерии и заместительной хирургии. К подобным матрицам предъявляется ряд требований, среди которых – биосовместимость, биорезорбируемость и подобие биологическим структурам с точки зрения пористости и шероховатости. Для получения определённой структуры полимерного матрикса можно использовать способность макромолекул к самосборке, путем межмолекулярной ассоциации через нековалентные связи, в результате чего будут образовываться термодинамически устойчивые супрамолекулярные структуры с регулируемыми размерами.

Например, на основе полиэлектролитов и противоположно заряженных неорганических частиц, могут быть получены полимер-коллоидные

комплексы. В качестве заряженной коллоидной частицы могут выступать наночастицы, например, иодида серебра, которые в зависимости от условия получения, могут нести на себе как отрицательный, так и положительный заряд. Важно то, что в зависимости от соотношения компонентов в смеси полиэлектролит-неорганическая коллоидная частица и их концентрации в растворе могут быть получены наноразмерные комплексы, из которых могут быть получены матриксы определенной структуры.

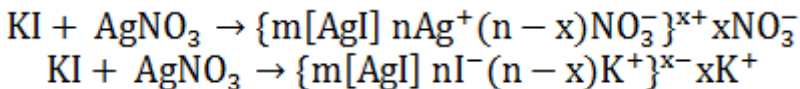


Рис. 1. Получение золя AgI

В связи с этим, целесообразным является исследование и количественное описание взаимодействия водорастворимых природных полимеров (СХТЗ, ЦП) с зольями галогенидов серебра в водных растворах и определение перспективных областей практического применения образующихся полимер-коллоидных комплексов.

Размеры частиц исходных мицелл AgI, определённые по данным турбидиметрии и измерением с помощью анализатора размеров частиц «Shimadzu Salid – 7101, составляют, в среднем, 95-120 нм. Следовательно, можно ожидать образование поликомплексов на основе зольей AgI с водорастворимыми полимерами с размерами частиц, близкими к нанометровому диапазону.

Чтобы исключить взаимное влияние макромолекулярных клубков применяемых полимеров друг на друга была определена концентрация "кроссовера" (концентрация при которой начинается взаимное перекрывание макромолекулярных клубков). Рабочую концентрацию растворов полимеров приняли в 2-5 раз меньше концентрации "кроссовера".

Табл. 1. Оптическая плотность зольей AgI и смесей раствора СХТЗ с зольем AgI при  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 490 \text{ нм}$

№	Золь AgI		Соотношение [Ag <sup>+</sup> ]/[звено полимера]	D
	[Ag <sup>+</sup> ], моль/л	D		
1	0,0014	0,21	0,175	0,29
2	0,0041	0,42	0,34	0,4
3	0,0027	-	0,68	0,51
4	0,00149	1,6	1	1,6
5	0,0016	1,55	1,48	1,6
6	0,0017	1,55	1,95	1,6

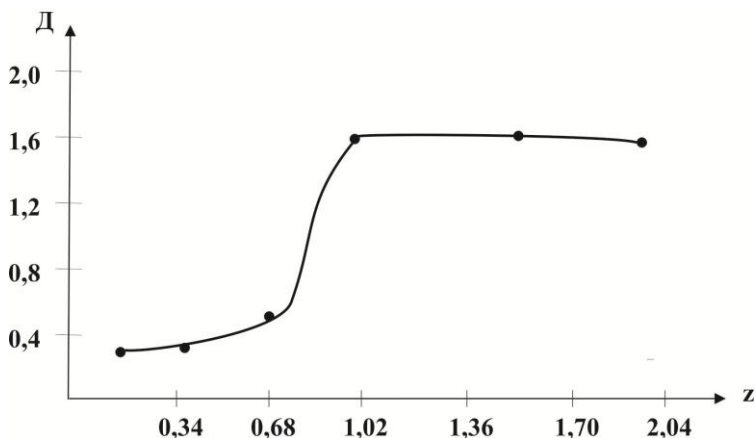


Рис. 2. Зависимость оптической плотности смесей раствора сукцината хитозана с золей AgI от состава смеси  $Z = [Ag^+]/[\text{звено полимера}]$  при  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 490 \text{ нм}$

Как следует из данных о зависимости оптической плотности смесей растворов СХТЗ и ЦП с золями AgI от состава комплексов, представленных в табл. 1, в случае взаимодействия отрицательно заряженных коллоидных частиц золя иодида серебра с макромолекулами СХТЗ, несущими положительный заряд, при мольном соотношении  $[Ag^+] : \text{звено полимера}$ , равном 0,34 : 1, образуются растворимые ПКК. Об этом говорит совпадение оптической плотности растворов золя AgI и смесей раствора полимера и золя AgI.

Для нахождения критического мольного отношения  $[Ag^+] : \text{звено СХТЗ}$ , приводящего к образованию нерастворимого комплекса, использовали турбидиметрический метод. Результаты представлены на рисунке 2. Установлено, что при эквимольном соотношении данные ПКК становятся нерастворимыми.

Размеры частиц полученных ПКК на основе смесей раствора сукцината хитозана с золей AgI, составляют от 124 до 377 Нм.

Таким образом, проведено исследование и количественное описание взаимодействия водорастворимых полимеров (СХТЗ) с золями галогенидов серебра в водных растворах. Ожидается, что на основе полученных ПКК будут разработаны устойчивые наноструктурированные гели, перспективные для создания ГНК, применяемых в качестве полимерных матриц в тканевой инженерии и заместительной хирургии.

#### Литература

1. Е. А. Бектуров, Л. А. Бимендина. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука. 1977. 264 с.  
© Валиев Д.Р., 2014 г.

## АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЛАМИНОМ СОРБЕНТОВ ПО ДАНЫМ ОБРАЩЁННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Ю.Ю. Гайнуллина, В.Ю. Гуськов С.Т. Шаяхметова, Ф.Х. Кудашева

ФГБОУ ВПО Башкирский государственный университет

Многие гетероциклические соединения способны образовывать ассоциаты из неограниченного числа мономеров – супрамолекулярные структуры [1]. Часть таких структур формируются по сеточному типу, с полостями определённого размера и формы внутри [2-3]. Среди них выделяется меламина (1, 3, 5-триазино-2, 4, 6-триамин). Особенностью его структуры является то, что она, на первый взгляд, не имеет каких-либо полостей (рис.1). Однако из семи молекул меламина, образующих одно звено супрамолекулярной структуры, шесть связаны между собой в структуру типа «цветка» водородными связями, а седьмая молекула меламина соединяется с шестью остальными за счёт более слабых ван-дер-ваальсовых связей [4]. При десорбции последней может быть получена полость размером около 5 Å. Поэтому представляет интерес выяснить, может ли быть получен сорбент на основе имеющей полости супрамолекулярной структуры меламина.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных сорбентов были выбраны инертный носитель Chromaton NAW и пористые полимерные сорбенты с различным средним размером пор  $d$  (табл. 1). Модифицирование проводилось из водных растворов путём отгона растворителя при 60 °С. Количество наносимого модификатора составляло 1 и 10% от массы исходного полимера.

Таблица 1.

Некоторые характеристики исходных сорбентов, количество наносимого меламина ( $\omega$ ), а также диапазон температур хроматографического эксперимента ( $\Delta T$ )

Сорбент	матрица	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , Å	$\omega$ , %	$\Delta T$
Dowex L-285	стирол-дивинилбензол	800	25	1,10	180 - 200
Sepabeads SP-207	Сополимер стирола и дивинилбензола	650	105	1,10	160 – 200
Chromaton NAW	диатомит	1	-	1	40 - 90

Удельная поверхность исходных и модифицированных образцов ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г) определялась по методу низкотемпературной адсорбции азота на приборе Monosorb. Адсорбция азота на поверхности осуществлялась в проточном реакторе при температуре кипения жидкого азота и атмосферном давлении. Количество адсорбированного азота рассчитывалось по изменению теплопроводности газовой смеси азота в гелии. Расчёт проводился по однотоочечному методу БЭТ.

Исследование термодинамических характеристик адсорбции органических молекул на изучаемых сорбентах проводилось методом обращённой газовой хроматографии в режиме бесконечного разбавления проб, на хроматографе «Chrom 5» с пламенно-ионизационным детектором, на стальной колонке размерами 500x3 мм в случае модифицированных пористых полимеров и 3000x3 для Chromaton NAW с 10% меламина, при скорости газа-носителя азота 20 мл/мин. Диапазон температур эксперимента приведён в табл. 1. Все сорбенты предварительно кондиционировались в токе газа-носителя при максимальной рабочей температуре в течение 10 часов.

В качестве сорбатов были выбраны органические вещества различной природы, способные к различным типам взаимодействий: этанол, пропанол, бутанол, изопропанол, изобутанол, гексан, гептан, октан, изооктан, циклогексан, этилацетат, бензол, толуол и пиридин. Пробы вводились в виде паровоздушных смесей объемом 1 мкл. При используемой скорости газа-носителя десорбционные кривые пиков различных количеств веществ совпадают, а удельные удерживаемые объёмы ( $V_g$ ) не зависят от скорости газа-носителя (в интервале 10-30 мл/мин). Это позволяет пренебречь взаимодействиями между молекулами сорбатов и считать значения  $V_g$  пропорциональными константам адсорбционно-десорбционного равновесия.

Из зависимости  $\ln V_g$  от обратной температуры по выражению:

$$\ln V_g^T = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta U}{RT} + 1 \quad (1)$$

рассчитывались мольные изменения внутренней энергии ( $-\Delta U$ , кДж/моль) и энтропии ( $-\Delta S$ , Дж/моль\*К) сорбции. При определении термодинамических характеристик сорбции использовали следующие стандартные состояния сорбата: концентрация сорбата в газовой фазе 1 мкмоль/мл; концентрация сорбата в сорбированном состоянии 1 мкмоль/г.

Полярность поверхности оценивалась методом линейного разложения энергии Гельмгольца сорбции [5]:

$$-\Delta F = \Delta F^{disp} + \Delta F^{spec} + \Delta F^{da} \quad (2)$$

$$-\Delta F = K_1 \alpha_B + K_2 \left( \frac{2 \mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) + K_3 W_B^a + K_4 W_B^d + K_5 \quad (3)$$

где  $\Delta F^{\text{disp}}$ ,  $\Delta F^{\text{spec}}$  и  $\Delta F^{\text{da}}$  – дисперсионная, специфическая (индукционные и ориентационные взаимодействия) и донорно-акцепторная составляющая энергии сорбции;  $K_1 - K_5$  – коэффициенты, характеризующие, соответственно, дисперсионные, индукционные и ориентационные, электронодонорные и электроноакцепторные свойства поверхности сорбента. Коэффициент  $K_5$  также характеризует дисперсионные взаимодействия [5, 6].  $\alpha_B$ ,  $\mu_B$ ,  $W_B^a$ ,  $W_B^d$  – соответственно, поляризуемость, дипольный момент, электроноакцепторная и электронодонорная постоянные сорбата [7];  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $K$ . В качестве набора тест-сорбатов использовался использованный нами ранее [8] набор: гексан, гептан, октан, циклогексан, бензол, толуол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол и этилацетат.

Каждому тест-сорбату соответствует своё уравнение. Из полученной системы уравнений методом линейного многофакторного регрессионного анализа были рассчитаны коэффициенты  $K_1-K_5$ . Подставляя последние в (3) были получены значения  $\Delta F^{\text{disp}}$ ,  $\Delta F^{\text{spec}}$  и  $\Delta F^{\text{da}}$  сорбции, из которых была рассчитана условная полярность поверхности  $P$ , как средний вклад  $\Delta F^{\text{spec}}$  и  $\Delta F^{\text{da}}$  в энергию сорбции для выбранного набора тест-сорбатов:

$$P = \frac{\sum (\frac{\Delta F_n^{\text{spec}} + \Delta F_n^{\text{da}}}{\Delta F_n})}{n_{\text{сорбатов}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

где  $n_{\text{сорбатов}}$  – количество сорбатов, используемых для расчёта. Рассчитанные значения  $P$  являются условными, так как при изменении набора тест-сорбатов величина  $P$  будут меняться. При применении достаточно большого набора тест-сорбатов (50 и больше) коэффициенты регрессионного анализа становятся постоянными вне зависимости от количества и природы тест-сорбатов [6, 9], что приводит к неизменности значений  $P$ . Тогда величина полярности  $P$  будет иметь строгий физический смысл. В настоящем исследовании, несмотря на условность рассчитываемой полярности, для всех образцов при расчёте использовался один и тот же набор тест-сорбатов, что позволило использовать полученные значения  $P$  в качестве сравнительной характеристики.

В используемой шкале полярности в качестве стандарта была взята графитированная термическая сажа. Её относительная условная полярность принималась за ноль. Тогда относительная условная полярность для изучаемых образцов вычислялась по формуле:

$$P' = P - P_{\text{ГТС}} \quad (5)$$

где  $P'$  – относительная условная полярность исследуемого образца,  $P_{\text{ГТС}}$  – условная полярность графитированной термической сажи.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблицах 2-4 приведены значения удельных удерживаемых объёмов и термодинамических функций адсорбции на исходных и модифицированных

меламином образцах. Как видно из полученных данных, удельные удерживаемые объёмы на модифицированных сорбентах меняются в гомологических рядах аналогично исходным пористым полимерам. На Dowex L-285, модифицированном 1% меламина, удерживаемые объёмы падают по сравнению с исходным образцом, что связано с блокированием части пор сорбента структурой меламина, и коррелирует с уменьшением удельной поверхности. При нанесении 10% меламина удельная поверхность равна таковой для образца с 1% меламина. Это говорит о том, что 1% меламина достаточно для того, чтобы покрыть всю доступную поверхность сорбента. Удерживаемые объёмы при повышении количества наносимого меламина с 1 до 10% растут для всех типов молекул, что скорее всего связано с адсорбцией в полостях супрамолекулярной структуры меламина.

Это согласуется с термодинамическими характеристиками адсорбции. Так, на модифицированном 1 и 10% меламина Dowex L-285  $-ΔU$  адсорбции изооктана будет больше, чем для октана, причём на образце с 1% модификатора разница составляет 8 кДж/моль, а с 10% - 12 кДж/моль. Аналогично меняется и  $-ΔS$ . На исходном сорбенте наблюдается обратная картина. Наблюдаемые явления могут быть объяснены стереоселективной адсорбцией изооктана в полости меламина. Размеры молекулы изооктана составляют 4,4-4,9-4,9 Å. Вероятно, это позволяет молекуле изооктана адсорбироваться в полости меламина по принципу «ключ-замок», что приводит к повышению энергии адсорбции. При этом удерживание изооктана будет ниже, чем у октана, за счёт большего уменьшения энтропии при адсорбции изооктана.

Для модифицированных меламином образцов сорбента Sepabeads SP-207  $-ΔU$  и  $-ΔS$  адсорбции изооктана будет также выше, чем для октана. Однако значения удельных удерживаемых объёмов и  $S_{уд}$  будут меняться иначе, чем для Dowex L-285. Так, при нанесении меламина удельная поверхность будет снижаться заметно меньше, продолжая уменьшаться при увеличении количества модификатора до 10%. Удерживаемые объёмы алканов с увеличением количества меламина падают, в то время как для полярных молекул при модифицировании 1% меламина наблюдается рост удерживания, а при увеличении количества наносимого вещества до 10% - падают. Всё это позволяет сделать вывод, что свойства получаемых поверхностей будут заметно зависеть от размера пор исходного сорбента. Если для микропористого Dowex L-285 супрамолекулярная структура не может образовываться в порах, и формируется на поверхности гранулы и в транспортных макропорах, то для близкого к макропористым Sepabeads SP-207 формирование супрамолекулярной структуры возможно в большинстве пор. Это приводит к тому, что на Dowex L-285 поры будут блокироваться меламином, что находит своё отражение на резком снижении удельной поверхности и удерживаемых объёмов, в то время как на Sepabeads SP-207



меламин будет покрывать большинство пор несколькими слоями супрамолекулярной структуры. При этом поры остаются незаблокированными. В результате модифицированные образцы характеризуются большей удельной поверхностью.

При нанесении 10% меламина на пористые полимеры наблюдаются размерные эффекты, идентичные ранее обнаруженным на этом же полимере с 5-гидрокси-6-метилурацилом [12]. Так, энергии адсорбции гептана и октана будут равны друг другу, в то время как энтропия гептана при адсорбции уменьшается на 20 Дж/мольК больше, чем для октана. Это свидетельствует о схожих механизмах адсорбции алканов в случае модифицирования полимерного сорбента 10% меламина и 10% 5-гидрокси-6-метилурацила. Вероятно, при нанесении такого количества модификаторов на поверхности сорбента образуются нескольких слоёв супрамолекулярной структуры, причём полости этих слоёв не обязательно накладываются друг на друга по типу «колодца», а, скорее всего, будут перекрываться частично. В результате на сорбентах с существенным количеством модификатора, вероятно, образуются 3D-щели из частично перекрывающихся полостей супрамолекулярных структур, в которых происходит сорбция алканов, селективная к размеру молекулы. При этом размер щели позволяет адсорбироваться в ней молекуле гептана, а в случае октана одна метильная группа не попадает в щель.

На инертном носителе, модифицированном меламином, даже при комнатной температуре изооктан сорбироваться не будет. Однако для ряда других, как полярных, так и неполярных соединений удерживаемые объёмы отличны от нуля (в то время как на исходном инертном носителе они не сорбировались). Это свидетельствует о наличии в супрамолекулярной структуре полостей, и соответственно десорбции центральной молекулы меламина. Значения  $-ΔU$  и  $-ΔS$  адсорбции декана будут ниже, чем для октана, что видимо связано с описанными выше эффектами адсорбции алканов в щелях слоистой структуры меламина.

Вклады межмолекулярных взаимодействий в свободную энергию адсорбции, а также значения относительной условной полярности изучаемых сорбентов приведены в табл. 5. Для модифицированного меламином инертного носителя расчёт не проводился ввиду того, что этанол и гексан, входящие в стандартный набор веществ, не удерживались. Как видно из полученных данных, при модифицировании меламином полярность сорбентов возрастает, что связано с высокой способностью меламина к специфическим взаимодействиям. С увеличением наносимого модификатора полярность также возрастает. Для модифицированного меламином Sepabeads SP-207 полярность возрастает существенно больше, чем для Dowex L-285. Такая же закономерность наблюдается и в случае модифицирования пористых полимеров 5-гидрокси-6-метилурацилом – чем

больше средний размер пор исходного сорбента, тем больше полярность модифицированной поверхности [12].

Из анализа таблицы 5 заметно, что после модифицирования поверхности Dowex L-285 1% меламина индукционные и ориентационные взаимодействия растут, в то время как донорно-акцепторные – падают. Для сорбента, модифицированного 10% меламина вклады донорно-акцепторных взаимодействий близки к таковым для исходного образца. Рост полярности также обусловлен индукционными и ориентационными взаимодействиями. Это говорит о том, что фактически все возможности меламина к образованию водородных связей будут задействованы в образовании супрамолекулярной структуры. При этом для модифицированного 1% меламина Sepabeads SP-207 наблюдается рост как индукционных и ориентационных, так и донорно-акцепторных взаимодействий, а при увеличении количества меламина с 1 до 10%, донорно-акцепторные взаимодействия не меняются, в то время как вклады индукционных и ориентационных будут несколько расти. Можно сделать вывод, что образующаяся на поверхности SP-207 супрамолекулярная структура будет способна к образованию водородных связей с молекулами тест-сорбатов. Причиной таких различий между микропористым и макропористым сорбентами является, скорее всего, механизм образования супрамолекулярной структуры. В случае L-285, как было указано выше, супрамолекулярная структура будет образовываться на поверхности гранулы и транспортных макропор, заполняя микропоры полностью, а для SP-207 – в макропорах в виде одного или нескольких слоёв. В результате, размеры супрамолекулярного кластера в случае L-285 будут гораздо больше, чем для SP-207. Концевые молекулы супрамолекулярных структур на SP-207 будут способны к образованию водородных связей, что приводит к повышению полярности.

Таким образом, центральная молекула супрамолекулярной структуры меламина способна десорбироваться при условиях эксперимента, что приводит к образованию полостей размеров около 5 Å. При нанесении 10% меламина полости будут накладываться друг на друга, давая «щели», в которых возможна селективная к размерам молекул адсорбция алканов. Закономерности изменения полярности поверхности и наблюдаемые размерные эффекты схожи с таковыми для сорбентов на основе 5-гидрокси-6-метилурацила, по причине идентичного механизма формирования супрамолекулярной структуры на пористых поверхностях.

Таблица 2.

Удерживаемые объемы ( $V_g$ , мл/г) при 200 °С, мольные изменения внутренней энергии ( $-\Delta U$ , кДж/моль) и энтропии ( $-\Delta S$ , Дж/мольК) адсорбции на исходном и модифицированном 1 и 10% меламина Dowex L-285

Сорбат	исходный ( $S_{уд}=800$ $M^2/Г)$ [10]				1% меламина ( $S_{уд}=50 M^2/Г)$				10% меламина ( $S_{уд}=54 M^2/Г)$			
	$V_g$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$V_g$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$V_g$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$
Гексан	161	46	56	0,9999	132	63	96	0,9912	140	74	116	0,9962
Гептан	427	59	74	0,9987	327	66	86	0,9921	485	78	126	0,9956
Октан	994	69	88	0,9987	818	71	102	0,9923	898	77	106	0,9968
Изооктан	588	64	83	0,9999	498	79	116	0,9948	567	89	136	0,9968
Циклогексан	184	43	48	0,9939	144	65	97	0,9943	161	64	92	0,9982
Бензол	181	46	53	0,9999	123	62	90	0,9898	140	74	113	0,9925
Толуол	369	60	78	0,9960	318	71	102	0,9909	412	67	94	0,9926
Этанол	26	43	63	0,9934	23	63	91	0,9976	27	81	144	0,9995

Пропанол	79	46	60	0,9995	71	67	108	0,9932	85	60	91	0,9972
Изопропа нол	60	44	59	0,9995	40	54	114	0,9976	59	59	92	0,9945
Бутанол	195	59	80	0,9997	176	78	121	0,9934	261	55	78	0,9934
Изобутано л	171	50	63	0,9986	148	63	91	0,9921	199	69	100	0,9937
Этилацета т	162	52	68	0,9995	102	86	143	0,9912	119	76	130	0,9972
Пиридин	340	58	73	0,9998	343	67	98	0,9861	349	67	94	0,9956

Таблица 3.

Удерживаемые объемы ( $V_g$ , мл/г) при 200 °С, мольные изменения внутренней энергии ( $-\Delta U$ , кДж/моль) и энтропии ( $-\Delta S$ , Дж/мольК) адсорбции на исходном и модифицированном 1 и 10% меламина Sepabeads SP-207

Сорбат	исходный ( $S_{уд}=650 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [11]				1% меламина ( $S_{уд}=155 \text{ м}^2/\text{г}$ )				10% меламина ( $S_{уд}=141 \text{ м}^2/\text{г}$ )			
	$V_g$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$V_g$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$	$V_g$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$r$
Гексан	21	52	83	0,9999	20	51	84	0,9956	5	94	200	0,9989
Гептан	51	64	101	0,9989	44	57	90	0,9976	12	102	202	0,9969

Октан	113	62	22	16	56	2	8	9	21	21	16	68
Изооктан	62	54	50	44	56	46	57	43	64	53	56	68
Циклогексан	79	79	78	65	86	84	93	74	157	86	94	104
Бензол	0,9984	0,9973	0,9974	0,9977	0,9956	0,9879	0,9946	0,9935	0,9989	0,9978	0,9996	0,9989
Толуол	48	48	36	32	62	4	14	6	42	30	28	92
Этанол	64	67	46	39	57	91	70	94	64	69	48	64
Пропанол	98	110	71	53	85	182	127	184	106	116	69	98
Изопропанол	0,9963	0,9934	0,9961	0,9935	0,9912	0,9934	0,9912	0,9912	0,9918	0,9878	0,9957	0,9976
Бутанол	9	12	9	8	21	2	7	4	20	12	5	27
Изобутанол	122	122	96	85	103	92	82	89	86	96	120	105
Этилацетат	183	258	183	158	192	182	150	198	133	183	183	183
Пиридин	0,9958	0,9921	0,9911	0,9897	0,9867	0,9976	0,9976	0,9889	0,9879	0,9932	0,9931	0,9887

Таблица 4.

Значения удельных удерживаемых объемов ( $V_g$ , мл/г) при 50 °С, мольных изменений внутренней энергии ( $-\Delta U$ , кДж/моль) и энтропии ( $-\Delta S$ , Дж/моль К) адсорбции органических молекул на модифицированном 10% меламина Chromatон NAW

Сорбат	$V_g$	$-\Delta U$	$-\Delta S$	$\Gamma$
Гептан	0,8	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{9}$	$\frac{0,9}{604}$
Октан	1,6	$\frac{1}{9}$	$\frac{5}{5}$	$\frac{0,9}{859}$
Нонан	4,4	$\frac{3}{2}$	$\frac{8}{5}$	$\frac{0,9}{827}$
Декан	$\frac{10,9}{9}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{5}{6}$	$\frac{0,9}{964}$
Ундекан	$\frac{13,6}{6}$	$\frac{3}{7}$	$\frac{9}{3}$	$\frac{0,9}{882}$
Бензол	0,8	$\frac{5}{5}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{0,9}{204}$
Толуол	1,3	$\frac{1}{6}$	$\frac{4}{6}$	$\frac{0,9}{947}$
Пропанол	1,8	$\frac{3}{1}$	$\frac{9}{0}$	$\frac{0,9}{983}$
Изопропанол	0,9	$\frac{1}{6}$	$\frac{4}{9}$	$\frac{0,9}{299}$
Бутанол	3,0	$\frac{2}{8}$	$\frac{7}{8}$	$\frac{0,9}{855}$
Изобутанол	2,1	$\frac{3}{3}$	$\frac{9}{6}$	$\frac{0,9}{978}$
Третбутанол	0,9	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{0,9}{977}$
Пентанол	$\frac{13,2}{2}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{1}{47}$	$\frac{0,9}{985}$
Изопентанол	4,4	$\frac{3}{3}$	$\frac{8}{9}$	$\frac{0,9}{866}$
Бутилацетат	2,4	$\frac{2}{4}$	$\frac{6}{9}$	$\frac{0,9}{874}$
Циклогексанон	3,8	$\frac{4}{0}$	$\frac{1}{05}$	$\frac{0,9}{952}$
Пиридин	1,5	$\frac{1}{3}$	$\frac{3}{9}$	$\frac{0,9}{468}$

Таблица 5.

Вклады различных межмолекулярных взаимодействий в  $-ΔF$  и значения относительной условной полярности  $P'$  на исходных и модифицированных меламинам сорбентах

адсорбат	Dowex L-285								
	исходный			1%			10%		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	И <sup>+</sup> О	ДА
Гексан	93	7	0	90	10	0	92	8	0
Гептан	93	7	0	90	10	0	92	8	0
Октан	93	7	0	90	10	0	92	8	0
Циклогексан	93	7	0	90	10	0	92	8	0
Бензол	82	6	11	81	9	11	82	7	11
Толуол	81	8	11	79	11	10	80	9	10
Этанол	42	21	37	45	29	26	40	21	38
<i>n</i> -Пропанол	49	19	32	51	26	23	47	19	34
<i>n</i> -Бутанол	54	17	28	56	24	20	51	18	31
Изопропанол	49	20	31	50	28	22	47	20	33
Изобутанол	54	17	28	56	25	20	52	18	30
Этилацетат	54	19	27	51	25	24	53	21	26
<b><math>P'</math></b>	<b>15,8</b>			<b>16,5</b>			<b>17,2</b>		
адсорбат	Sepabeads SP-207								
	исходный			1%			10%		
	Д	ИО	ДА	Д	ИО	ДА	Д	ИО	Э/Д
Гексан	92	8	0	88	12	0	87	13	0
Гептан	92	8	0	87	13	0	86	14	0
Октан	92	8	0	88	12	0	86	14	0
Циклогексан	92	8	0	88	12	0	87	13	0
Бензол	83	7	10	76	10	14	76	11	13
Толуол	81	9	10	73	13	13	72	15	13
Этанол	46	22	32	35	27	37	37	27	36
<i>n</i> -Пропанол	52	20	28	41	25	34	41	26	33
<i>n</i> -Бутанол	56	19	25	45	24	30	44	25	31
Изопропанол	51	21	27	41	27	32	41	27	32

Изобутанол	56	19	25	45	24	30	44	25	30
Этилацетат	55	21	24	44	27	30	44	29	27
<b>Р</b>	<b>14,9</b>			<b>22,5</b>			<b>23,4</b>		

(Д – дисперсионные, ИО – индукционные и ориентационные, ДА – донорно-акцепторные)

### Литература

1. *Лен Ж.-М.* Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. 236 с.
2. *Иванов С.П., Лысенко К.А., Колядина О.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. №2. С. 278-284.
3. *Леонидов Н.Б., Зоркий П.М., Масунов А.Э. и др.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2464-2468.
4. *Zhang H.-M., Xie Z.-X., Long L.-S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 11. P. 4209-4218.
5. *Ларионов О. Г., Петренко В. В., Платонова Н. П.* // Журн. физ. химии. 1989. Т 63. №9. с. 2533-2535.
6. *Vitha M., Carr P.W.* // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1126 p. 143-194
7. *Терентьев В.А.* Термодинамика донорно-акцепторной связи. Саратов: Изд-во СГУ, 1981. 278 с.
8. *Гуськов В.Ю., Кудашева Ф.Х., Мозговой О.С.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т 49. № 6. с. 589–592.
9. *Abraham M.H., Ibrahim A., Zissimos A.M.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1037. P. 29.
10. *Гуськов В. Ю., Кудашева Ф. Х.* // Сорбц. и хромат. процессы. 2010. Т. 10. №3. С. 419.
11. *Гуськов В.Ю., Гайнуллина Ю.Ю., Кудашева Ф.Х.* // Сорбц. и хромат. процессы. 2014. Т. 14. №2. С. 65-69.
12. *Gus'kov V.Yu., Gainullina Yu.Yu., Ivanov S.P., Kudasheva F. Kh.* // J. Chromatogr. A. 2015. in press.



**СИНЕРГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИИ ИНГИБИРОВАННОГО  
ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА ДОБАВКАМИ НИТРОКСИЛЬНЫХ  
РАДИКАЛОВ И АРОМАТИЧЕСКОГО АМИНА**

Гарифуллина Г.Г., Бирюкова А.А.

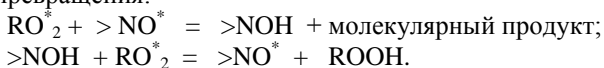
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Нитроксильные радикалы нашли широкое применение в качестве ингибиторов для предотвращения полимеризации мономеров на стадии их очистки и хранения. Стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипеперидин-1-оксил в виде 20%-ного раствора в толуоле применяется в производстве синтетического каучука (ЗАО «Каучук», г. Стерлитамак). Представляет практический интерес возможность удлинения срока действия ингибирующих свойств нитроксильных радикалов за счет их регенерация в реакциях обрыва цепей и синергического эффекта совместного действия. По литературным данным известно, что стабильные нитроксильные радикалы эффективные акцепторы алкильных радикалов, ароматические амины эффективны по отношению к пероксильным радикалам.

Исследовано влияние 3-х стабильных нитроксильных радикалов на основе пиперидина, пирролидина и пиррола на окисление изопропанола и 1,4-диоксана. Окисление диоксана проводили при температуре 75 °С в присутствии классического инициатора окисления - азодиизобутиронитрила (АИБН). За кинетикой поглощения кислорода следили на дифференциальной манометрической установке. За расходом нитроксильных радикалов следили спектрофотометрически. В специальных опытах установлено, что нитроксильный радикал расходуется только в присутствии инициатора окисления. Установлены значения длин волн, при которых наблюдается максимум поглощения; при этой длине волны вычислили значения молярных коэффициентов поглощения. Величина молярного коэффициента поглощения для исследованных нитроксильных радикалов имеет порядок  $10^3$ - $10^4$  (л/моль\*см).

Кинетические кривые расходования нитроксильных радикалов имеют экспоненциальный характер и спрямляются в координатах реакции первого порядка. Установлена линейная зависимость эффективной константы скорости реакции от концентрации нитроксильного радикала, что позволило вычислить бимолекулярную константу скорости реакции между нитроксильным радикалом и гидропероксильным радикалом, образующимся при окислении субстрата окисления.. Величина данной константы скорости реакции позволяет соотнести изученные нитроксильные радикалы в группу сильных ингибиторов окисления.

В присутствии добавок аскорбиновой, лимонной, щавелевой и уксусной кислот в окисляющийся изопропиловый спирт скорость расходования нитроксильных радикалов значительно снижается. Так добавки уксусной кислоты снижают скорость расходования нитроксильного радикала в 80 раз. Наиболее вероятной причиной снижения скорости расходования нитроксильных радикалов является реакция их регенерации в реакциях обрыва цепей в присутствии кислоты. Количественно регенерация охарактеризована стехиометрическим коэффициентом ингибирования. Установлена эффективность регенерации ингибитора в зависимости от природы и концентрации добавленной кислоты. Наиболее вероятной реакцией для регенерации нитроксильных радикалов являются следующие их превращения:



В отсутствие ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода 1,4-диоксаном имеет линейный вид, параметр окисляемости субстрата совпадает с литературными данными. Добавки в систему нитроксильного радикала приводят к появлению четкого периода индукции на кинетических кривых поглощения кислорода. Величина периода индукции линейно зависит от концентрации добавленного ингибитора.

Стехиометрический коэффициент ингибирования ( $f$ ) показывает число радикалов, которые реагируют с одной молекулой ингибитора. Данная величина определяется по формуле  $f = (t_i \cdot [NO]) / V_i$ , где  $t_i$  - период индукции в реакции окисления 1,4- диоксана,  $V_i$  – скорость иницирования цепей. Расчет экспериментальной зависимости периода индукции от концентрации нитроксильных радикалов показывает, что величина стехиометрического коэффициента для исследованных нитроксильных радикалов равна единице ( $f=1$ ), что согласуется с литературными данными.

Следующим этапом работы является исследование совместного действия нитроксильного радикала и  $\alpha$ - нафтиламина. Добавки ингибирующей композиции приводят к увеличению периода индукции в реакции окисления 1,4-диоксана в 4- 5 раз. По-видимому, в этом случае проявляется синергизм совместного действия двух ингибиторов окисления. Исходя из литературы известны три большие группы по механизму синергизма: 1) один ингибитор обрывает цепи окисления, а второй ингибитор снижает скорость автоиницирования, разрушая образующуюся гидропероксид без образования свободных радикалов; 2) из двух исходных веществ возможно образование эффективного ингибитора; 3) возможно взаимодействие промежуточных продуктов превращения ингибиторов, которое усиливает тормозящее действие друг друга.

Количественные характеристики синергизма установлены для 3-х нитроксильных радикалов в присутствии  $\alpha$ -нафтиламина. Период

торможения в окислении 1,4-диоксана ингибирующей композицией экстремально зависит от соотношений компонентов. Наибольший ингибирующий эффект наблюдается для ингибирующей смеси, содержащей 40% нитроксильного радикала. Так как окисление 1,4-диоксана протекает в кинетическом режиме, где концентрация пероксильных радикалов намного больше алкильных, мы считаем данное соотношение наиболее вероятным.

©Гарифуллина Г.Г., Бирюкова А.А., 2014 г.

УДК 159.9

## **АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЕДИНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКЗАМЕНА ПО ХИМИИ В РБ ЗА 2014 ГОД**

Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н.

Башкирский государственный университет, г.Уфа, Россия

В основной день в Едином государственном экзамене по химии по Республике Башкортостан участвовали 3 581 человек, из которых 3 466 выпускники республиканских общеобразовательных организаций (школ, гимназий, лицеев) текущего года; 115 – выпускники прошлых лет или выпускники учреждений профессионального образования. Средний балл, показанный первыми, равен 54,2 баллам, вторыми – 43,7 баллам, в среднем – 53,9 баллам. 405 выпускников школ текущего года, к сожалению, не смогли преодолеть минимальный порог в 36 баллов, что составляет 11,7% (в 2013 году – 2,3%). Процент «высокобалльников» (более 80 баллов в основной день набрали 217 выпускников, что равно 6,2%) в 5 раз ниже этого показателя за прошлый год (32,5%). Резкое снижение среднего балла по республике и по России в целом вызваны прозрачными условиями проведения экзаменов.

Анализ процентов выполнения заданий ЕГЭ показывает, что самыми сложными для школьников являются задания третьей части, а именно С2, С3 и С4. Среди названных трудных заданий самый низкий процент выполнения имеет задание С2. Задание С2 оформлено в виде описания мысленного эксперимента, по данному описанию необходимо записать 4 уравнения химических процессов. Предлагаем методические рекомендации для выполнения этого трудного задания.

Важный момент! Тип реакции, продукты реакции определяются свойствами исходных реагентов! Опыт показывает, что больше всего приходится писать окислительно-восстановительные реакции и реакции ионного обмена. Реакции замещения и реакции соединения встречаются реже. Необходимо четко знать условия протекания каждого типа реакций:

для реакций ионного обмена – это образование осадка, образование газообразного соединения, или образование молекулы слабого электролита.

На первом этапе необходимо по названиям реагентов написать химические формулы. К сожалению, даже на этой стадии бывают досадные ошибки. В дальнейшем с использованием подсказок выбрать тип протекающей реакции и написать химические формулы всех продуктов реакции. Основная трудность задания С2 заключается в том, что продукт первой реакции является исходным веществом для второй, продукт второй реакции является исходным веществом для третьей и т.д. По этой простой причине ошибка на первой стадии мысленного эксперимента вызывает неверную вторую реакцию. Для исключения названных ошибок необходимо использовать подсказки в задании: а именно – цвета растворов, цвета газов, осадков, фазовые состояния продуктов реакции. Важно помнить качественные реакции на катионы, анионы, тривиальные названия химических веществ. Следует помнить, что реакция оценивается одним баллом, если приведены все исходные и конечные продукты реакции и расставлены стехиометрические коэффициенты. Схема реакций не оценивается.

Рассмотрим следующие примеры заданий С2 с анализом типичных ошибок.

Соль, полученную при растворении железа в горячей концентрированной серной кислоте, обработали избытком раствора гидроксида натрия. Выпавший бурый осадок отфильтровали и прокалили. Полученное вещество сплавляли с железом. Напишите уравнения описанных реакций (максимум 4 балла).

На первой стадии необходимо написать реакцию растворения железа в горячей концентрированной серной кислоте. Для выбора типа реакции охарактеризуем исходные вещества: железо – металл, восстановитель средней силы, пассивируется концентрированной серной кислотой, но при нагревании реакция идет по типу окислительно-восстановительной реакции. При окислении железа образуется катион трехвалентного железа с образованием сульфата железа (III). Концентрированная серная кислота является окислителем за счет серы в степени окисления (+6), продуктом ее восстановления является оксид серы (IV). Назовем основные ошибки для данной реакции. Во-первых, учащиеся часто ошиблись с продуктом окисления железа и написали неверную формулу соли, а именно - двухвалентного железа. Избежать этой ошибки можно было, если учесть подсказки в задании: ведь соль с раствором гидроксида натрия образует бурый осадок! Бурый осадок - гидроксид железа (III). В нескольких работах учащихся отрицается протекание данной реакции, так как не заметили условие протекания процесса в горячей концентрированной кислоте. Второй опыт описывается реакцией ионного обмена, так как

исходные реагенты являются электролитами, процесс протекает с образованием осадка. Третья реакция разложения с образованием оксида железа (111). Большую трудность вызвала четвертая реакция.

Выбор типа реакции и здесь определяют свойства исходных реагентов, в которых железо находится в крайних степенях окисления +3 и 0, значит возможна окислительно-восстановительная реакция с образованием промежуточной степени окисления +2 в составе оксида железа (11).

Следующее задание С2. К раствору дигидроортофосфата кальция добавили избыток раствора гидроксида кальция. Выпавший осадок отделили, высушили и прокалили с песком и углем. Образовавшееся простое вещество сожгли в избытке хлора. Продукт этой реакции обработали избытком водного раствора гидроксида лития. Напишите уравнения четырех описанных реакций.

Анализ реакций в данном задании. Дигидроортофосфата кальция является кислой солью, по реакции с избытком раствора гидроксида кальция превращается в среднюю нерастворимую соль – ортофосфат кальция. Далее характеризуем свойства реагентов – уголь является восстановителем, фосфор в составе ортофосфата кальция имеет высшую степень окисления +5, значит является окислителем. Образуется простое вещество – фосфор, который способен вступать в реакцию с хлором, так как избыток хлора, то образуется пентахлорид фосфора. Продуктом окисления угля во второй реакции является оксид углерода (11). Много ошибок учащиеся допустили в четвертой реакции. Свойства исходных веществ подсказывает реакцию по типу обменного характера. Из пентахлорида фосфора по реакции гидролиза образуются две кислоты: хлороводородная и ортофосфорная, которые с избытком гидроксида лития образуют две средние соли – хлорид лития и ортофосфат лития.

В вариантах ЕГЭ по химии расчетные задачи больше всего оформлены на алгоритм «избыток-недостаток», расчет массовой доли растворенного вещества, на смеси веществ. Для наших выпускников самым трудным является следующие элементы в решениях задач: определения массы раствора, вычисление массы растворенного вещества, выяснение реагента, который дан в недостатке. Для исключения ошибок на стадии расчета массы раствора полезно помнить следующие два момента. Во-первых, химия наука экспериментальная, Согласно условиям задачи необходимо представить химический эксперимент: что произошло при сливании названных растворов, меняется ли фазовое состояние, есть ли образование осадка или газообразного продукта. Если образуется осадок или газообразный продукт, то масса раствора после реакции уменьшается на эту величину. Во-вторых, полезно помнить, что масса раствора всегда определяется массой только жидкой фазы.

Рассмотрим следующие задачи С4. Газ, полученный при полном сжигании 3,36л (н.у.) пропана, прореагировал с 400мл 6%-ного раствора KOH (плотность раствора 1,05 г\мл). Рассчитайте массовую долю соли в полученном растворе.

Задача удачно сочетает свойство органических и неорганических веществ. Естественно, по первой реакции образуется углекислый газ. По реакции углекислого газа с гидроксидом калия возможны следующие три варианта протекания процесса. Если соотношение реагентов 1:1, образуется только кислая соль, если щелочи в два раза больше, чем углекислого газа, то образуется только средняя соль. Любые другие соотношения между исходными реагентами приводят к одновременному образованию средней и кислой соли. Согласно условиям задачи соотношение реагентов 1:1, значит образуется только кислая соль – гидрокарбонат калия. Сложным этапом решения задачи является расчет массы раствора после реакций. В данном случае масса раствора складывается из двух слагаемых: массы раствора щелочи и массы прореагировавшего с ней углекислого газа. Расчет показывает, что массовая ее доля кислой соли равна 10,2%.

Следующий пример задачи С4. Газ, полученный при сжигании 6,4г серы, без остатка прореагировал с 138 мл 8%-ного раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,087г\мл). Определить состав полученного раствора и массовые доли веществ в этом растворе.

Расчет показывает, что соотношение реагентов 2:3, образуются обе соли – средняя и кислая в эквимольном соотношении.

Решение расчетных задач предполагает обязательное владение теоретическим материалом по химии, знание законов математики и физики. Особую трудность как у школьников, так и у студентов вызывают задачи на алгоритм «избыток-недостаток». Данный алгоритм реализуется, если в условиях задачи даны численные значения для обоих исходных реагентов.

Существуют несколько способов определения избытка-недостатка реагентов. Наиболее наглядным прозрачным способом авторы считают анализ по логике: сколько было, сколько прореагировало, сколько образовалось продуктов реакции, сколько осталось в избытке исходного вещества.

Следует выделить два разных случая. Первый из них: избыток одного реагента не вызывает протекания в системе дополнительных реакций. Данный случай реализуется, если вещество, взятое в избытке, не реагирует с продуктом реакции. Например. Вычислить массу нитрата магния, которая образуется при взаимодействии 80г оксида магния с раствором азотной кислоты, содержащим 126г кислоты. Согласно условиям задачи необходимо записать уравнение процесса. Далее определяем тип задачи: так как даны численные значения для обоих исходных веществ, то задача на «избыток-недостаток». В данной задаче оксид магния дан в избытке, расчет массы

соли проводим по азотной кислоте. Важно, что избыток оксида магния не реагирует с полученной солью.

Второй случай. Вещество, взятое в избытке, взаимодействует с продуктом реакции. Часто об этой дополнительной реакции в условиях задачи нет прямых указаний, но исходя из того, какой исходный реагент остался в избытке, какова природа полученного продукта, необходимо дописать завуалированную реакцию. В качестве примера. Средняя соль двух-, трехосновной кислоты в присутствии избытка кислоты или ее оксида превращается в кислую соль, амфотерные гидроксиды в присутствии избытка щелочей превращаются в комплексные соли. Пример такой задачи. Водный раствор, содержащий 3,7г гидроксида кальция, поглотил 1,68л (н.у.) углекислого газа. Вычислить массу осадка. Согласно условию задачи записываем реакцию образования карбоната кальция. Анализ на избыток-недостаток показывает, что углекислый газ остается в избытке. Но избыток углекислого газа неравнодушен к полученной средней соли! По этому избыток реагента вызывает дополнительную реакцию в данной системе, а именно, некоторое количество средней соли превращается в кислую соль..

Известны демоверсии КИМов для ЕГЭ в 2015 году. Какие есть изменения? Принципиальных изменений по сравнению с КИМами 2013-14 года нет. В первой части число заданий составляет 28, за эти задания можно получить 28 первичных баллов, число заданий во второй части 9, оцениваются эти задания 18 первичными баллами, число заданий третьей части 5, в целом оценка этих заданий изменилась только для C5 (4 балла) и составляет 20 баллов. В сумме 66 первичных баллов. Минимальный порог по химии в 2015 г установлен в 36 тестовых (14 первичных)баллов.

© Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н., 2014 г.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
АНТИАРИТМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАМИ**

Зильберг Р.А., Храмилова А.В., Сидельников А.В., Яркаева Ю.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Развитие аналитических методов, с использованием химически модифицированных электродов является актуальным как в научном, так и в практическом плане, поскольку расширяет ассортимент доступных и эффективных методов контроля лекарственных средств, БАД, биологических жидкостей. Модифицированием электродной поверхности токопроводящими полимерными пленками, которые содержат специфические функциональные группы, можно создать настолько благоприятные условия, что сигнал сенсора будет не только высокочувствительным, но и специфичным. Многие проблемы, связанные с недостаточной селективностью сигнала, можно разрешить, если вместо одного электрода использовать несколько, имеющих различные сигналы-отклики по отношению к определяемому веществу. В этом случае массив экспериментальных данных обрабатывают с помощью методов хемометрики, направленных на установление различий и близости анализируемых объектов по сравнению со стандартными. Такие системы получили название «электронный язык». Основная его идея – использование массива неспецифических сенсоров, обладающих перекрестной чувствительностью, и обработка полученных данных методами хемометрики, с помощью которых анализируемые объекты относят к соответствующим классам [1].

В качестве анализируемых лекарственных препаратов выбрали антиаритмические препараты, входящие в группу  $\beta$ -адреноблокаторов. Были выбраны лекарства с разными действующими веществами: амидарон, анаприлин, атенолол, метопролол и сотагексал. В качестве модификаторов стеклоэлектродных электродов (СУЭ) использовали полиарилефталиды. Для выбора оптимальных условий эксперимента были исследованы параметры влияющие на величину сигнала: скорость развертки потенциалов и влияние различных значений pH [2, 3].

Вольтамперограммы антиаритмических препаратов снимали на фоне 0.1 М растворов HCl и NaOH. В качестве примера на рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы анаприлина в кислой и щелочной среде. На вольтамперограммах, полученных в щелочной среде наблюдаются хорошо выраженные пики окисления при потенциале 1,8 В.

Обработку полученных вольтамперограмм проводили с помощью МГК-моделирования [4, 5]. На графиках счетов МГК-моделирования (рис. 2 и 3)



видно, что в щелочной среде происходит лучшее разделение на плоскости главных компонент, так как исследуемые препараты окисляются в щелочной среде легче, чем в кислой.

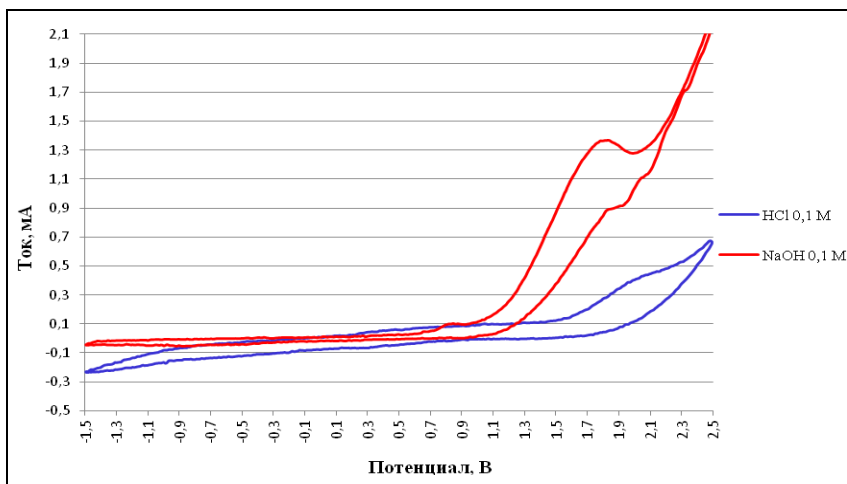


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма 200 мг пропранолола на фоне 0.1 М растворов HCl и NaOH на СУЭ, при скорости развёртки 1 В/с

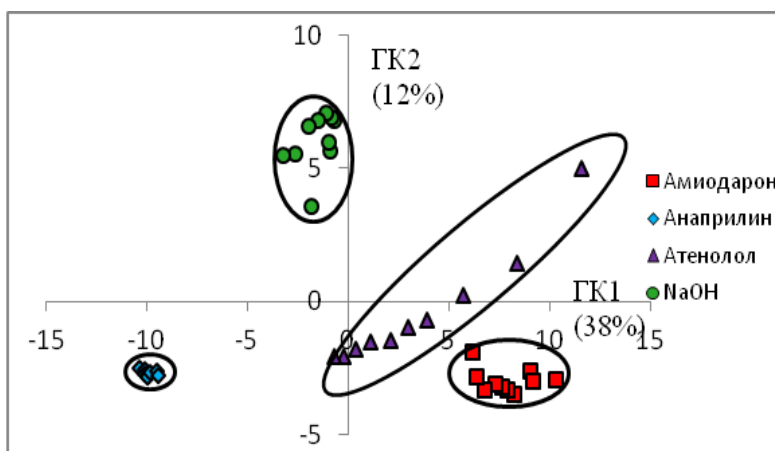


Рис.2. График счетов МГК-моделирования циклических вольтамперограмм амиодарона, анаприлина, атенололана фоне 0.1 М HCl и фонового раствора на СУЭ, при скорости развёртки 1 В/с

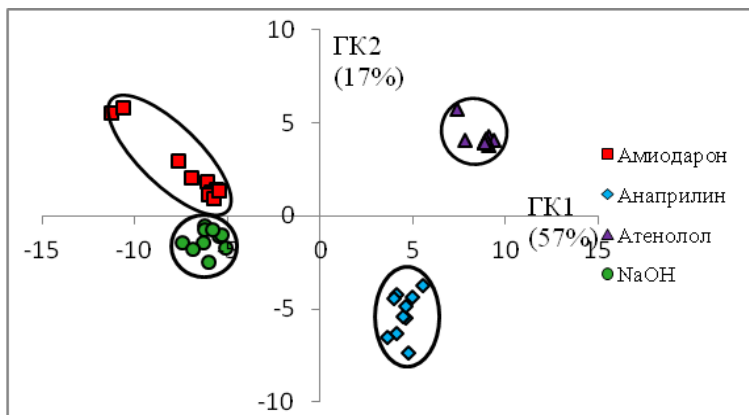


Рис.3. График счетов МГК-моделирования циклических вольтамперограмм амиодарона, анаприлина, атенолола на фоне 0.1 М NaOH и фонового раствора на СУЭ, при скорости развёртки 1 В/с

При выборе скорости развёртки потенциалов вольтамперограммы антиаритмических препаратов снимали при скоростях развёртки потенциалов 0.1 В/с и 1 В/с.

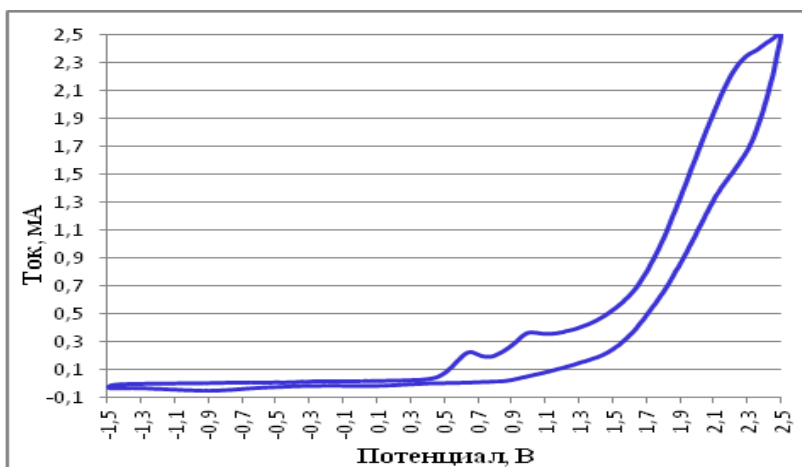


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма 50 мг сотагексала на фоне 0.1 М NaOH на СУЭ, при скорости развёртки 1 В/с

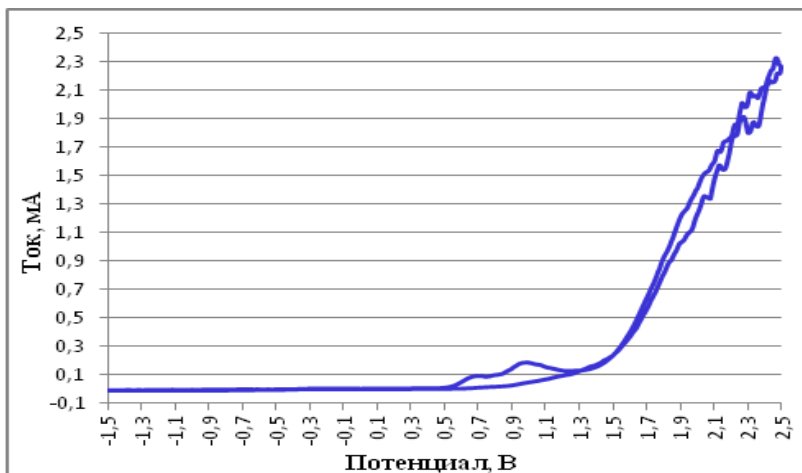


Рис. 5. Циклическая вольтамперограмма 50 мг сотагексала на фоне 0.1 М NaOH на СУЭ, при скорости развёртки 0.1 В/с

На циклических вольтамперограммах, представленных на рисунках 4 и 5 видно, что при скорости развёртки потенциалов 1 В/с наблюдаются более чёткие пики.

Полученные вольтамперограммы обрабатывали методом главных компонент (рис. 6 и 7). Из графиков счетов МГК-моделирования видно, что при скорости развёртки потенциалов 1 В/с происходит лучшее разделение на плоскости главных компонент, а так же скорость анализа выше в 10 раз, что не маловажно при создании экспресс-систем для контроля качества лекарственных препаратов. Поэтому для дальнейших исследований была выбрана скорость развёртки потенциалов 1 В/с.

Таким образом, при изучении вольтамперометрического поведения амидорона, анаприлина, атенолола, метопролола и сотагексала установлено, что оптимальными условиями для проведения электрохимического анализа указанных препаратов на модифицированных полиариленфталидами электродах являются скорость развёртки потенциалов 1В/с и pH исследуемого раствора >10 (0.1М NaOH в качестве фонового электролита).

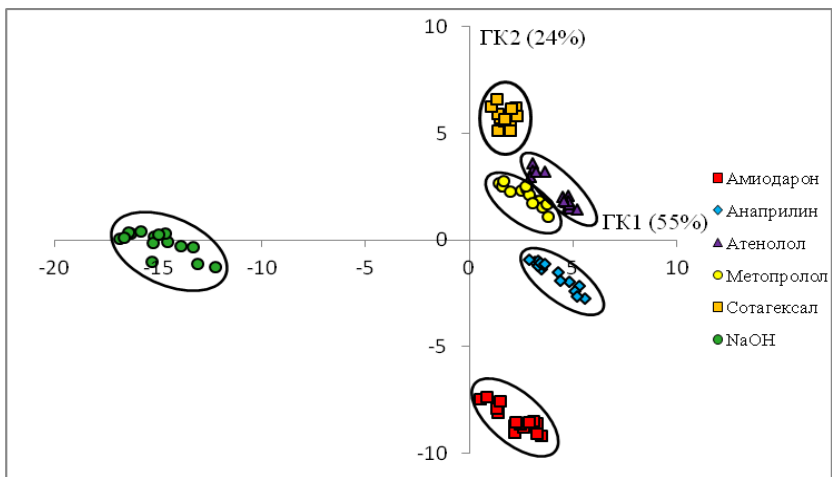


Рис. 6. График счетов МГК-моделирования циклических вольтамперограмм амиодарона, анаприлина, атенолола, метопролола, сотагексала на фоне 0.1 М NaOH и фонового раствора на СУЭ, при скорости развёртки 1 В/с

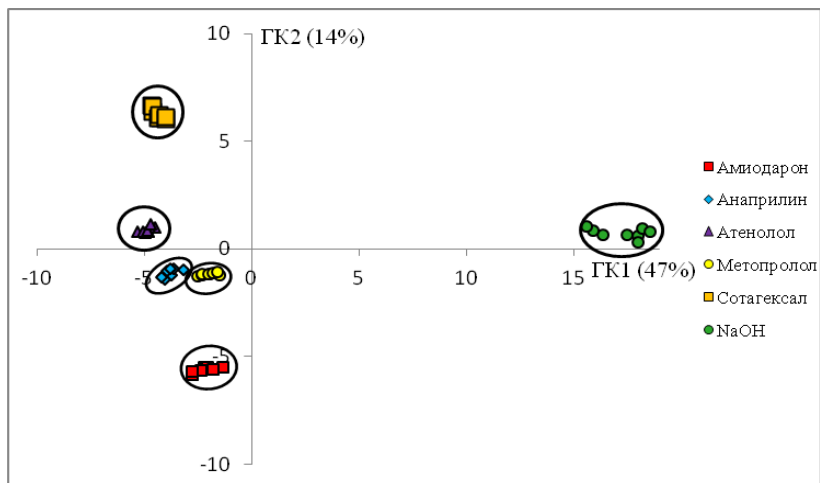


Рис. 7. График счетов МГК-моделирования циклических вольтамперограмм амиодарона, анаприлина, атенолола, метопролола, сотагексала на фоне 0.1 М NaOH и фонового раствора на СУЭ, при скорости развёртки 0.1 В/с

## Литература

1. Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии биологии и медицине. // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2009. – 415 с.
2. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003. – 438 с.
3. Зильберг Р.А. Модифицированные полиариленфталидкетонами электроды в вольтамперометрических сенсорных системах типа «электронный язык» Дис. кандидата химических наук. // Уфа, 2011. – 154 с.
4. Сидельников А.В., Зильберг Р.А., Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н., Юнусова Г.Ф., Сапельникова С.В. Вольтамперометрическая идентификация многокомпонентных растворов с использованием метода главных компонент // Журн. аналит. химии. - 2008. - Т. 63. - № 10. - С. 1072-1078.
5. Pomerantsev A.L. Chemometries in Excel. N.Y.: Wiley, 2014. – 336 с.

© Зильберг Р.А., 2014 г.

УДК 543.552.054.1

### **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАМИ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ АНТИАРИТМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ**

Зильберг Р.А., Сидельников А.В., Яркаяева Ю.А., Храмилова А.В.,  
Носовская И.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

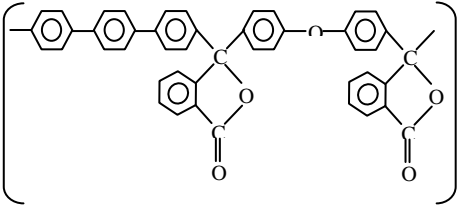
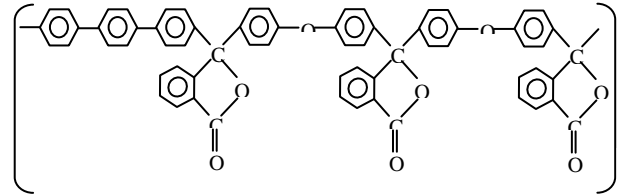
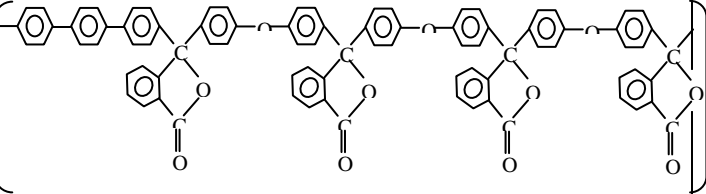
В связи с повышенными требованиями к качеству лекарственных средств в последнее время возрастает значимость использования современных унифицированных методов их анализа. Наряду с использованием хроматографических, оптических методов определения органических веществ широко используются электрохимические методы анализа, в частности вольтамперометрия.

В последнее время интерес вызывает создание и практическое применение химически модифицированных электродов. На их основе созданы сенсоры, с помощью которых проводят определение большого числа различных веществ, прежде всего лекарственных соединений. При модифицировании на поверхность электродного материала наносят химические соединения, полимерные пленки, которые существенным образом изменяют способность последнего к вольтамперометрическому отклику в результате появления специфических свойств. Причем

использование модификаторов позволяет проводить анализ лекарственных веществ без предварительной пробоподготовки и концентрирования [1,2].

Таблица 1.

Строение использованных модификаторов

Название	Структурная формула
ПЛ-6 (ТО)	 $\left[ \text{Ph}-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Ph} \right]_x$
ПЛ-9 (ТОО)	 $\left[ \text{Ph}-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Ph} \right]_y$
ПЛ-78 (ТООО)	 $\left[ \text{Ph}-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{Ph} \right]_z$

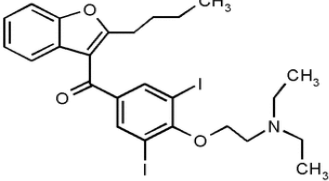
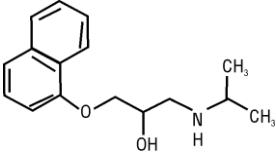
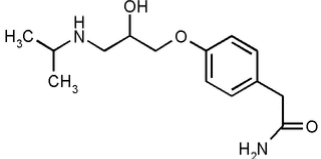
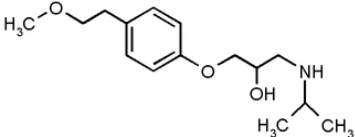
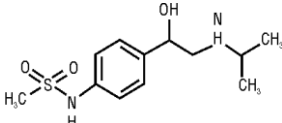
Впервые для вольтамперометрического анализа антиаритмических лекарственных препаратов предложены новые трехэлектродные мультисенсорные системы с использованием в качестве модификаторов различных полиариленфталидов, представленных в таблице 1.

На примере вольтамперометрического анализа антиаритмических препаратов, представленных в таблице 2, с применением предложенной нами мультисенсорной системы показано, что использование в качестве модификаторов электропроводящих полиариленфталидов с различным числом фталидных звеньев в полимерной цепи при создании мультисенсорной системы электродов позволяет снизить предел обнаружения действующих веществ в указанных препаратах и

оптимизировать процесс пробоподготовки за счет исключения стадии предварительного концентрирования и удаления вспомогательных компонентов лекарственных форм.

Таблица 2.

Строение активных веществ исследуемых лекарственных препаратов

<p style="text-align: center;"><b>«Амиодарон»</b></p>  <p style="text-align: center;"><i>Амиодарон</i></p>	<p style="text-align: center;"><b>«Анаприлин»</b></p>  <p style="text-align: center;"><i>Пропранолол</i></p>
<p style="text-align: center;"><b>«Атенолол»</b></p>  <p style="text-align: center;"><i>Атенолол</i></p>	<p style="text-align: center;"><b>«Метопролол»</b></p>  <p style="text-align: center;"><i>Метопролол</i></p>
<p style="text-align: center;"><b>«СотаГЕКСАЛ»</b></p>  <p style="text-align: center;"><i>Соталол</i></p>	

Эксперимент проводился на фоне 0.1 М NaOH и фонового раствора на СУЭ модификаторами ПЛ-6, ПЛ-9, ПЛ-78 при скорости развёртки 1 В/с. В качестве примера на рисунке 1 приведены вольтамперограммы анаприлина на модифицированных полиариленфталидами электродах.

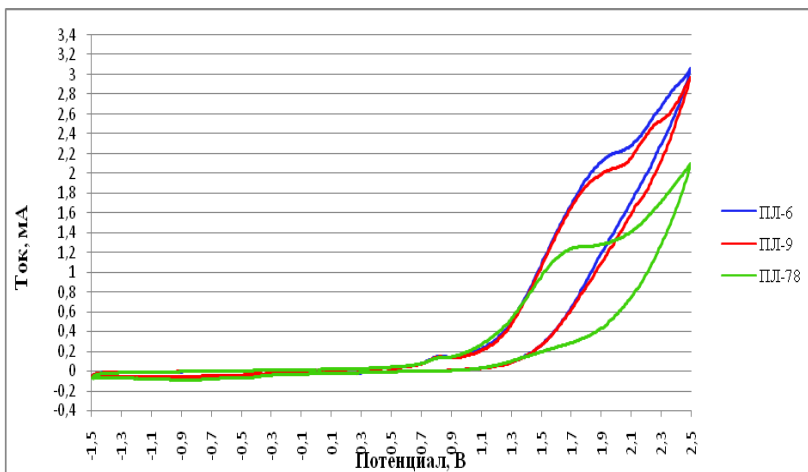


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы анаприлина на фоне 0.1 М NaOH на СУЭ модифицированным ПЛ-6, ПЛ-9, ПЛ-78, при скорости развёртки 1 В/с

Исследование полученных вольтамперограмм антиаритмических препаратов проводили с помощью хемометрических методов: метод главных компонент (МГК) и метода SIMCA [3,4].

Каждый исследуемый антиаритмический препарат имеет индивидуальный отпечаток образа на графике счетов МГК-моделирования. В качестве примера на рис. 2 предоставлен отпечаток образа анаприлина. Для оценки возможности использования трёхэлектродных МГК-моделей применили хемометрический метод классификации SIMCA: вычисляли расстояния между классами, а так же расстояния от каждого класса до нового объекта. Расстояние от объекта исследования до класса вычисляют как среднеквадратичное значение расстояний, возникающее при проекции объекта на класс (I). Эту величину сравнивают со среднеквадратичным отклонением внутри класса (L). При  $I < L$  исследуемый объект принадлежит классу. В качестве характеристики идентификации использовали процент точек, удовлетворяющих условию  $I < L$ . Результат идентификации в условиях воспроизводимости представлены в таблице 3.



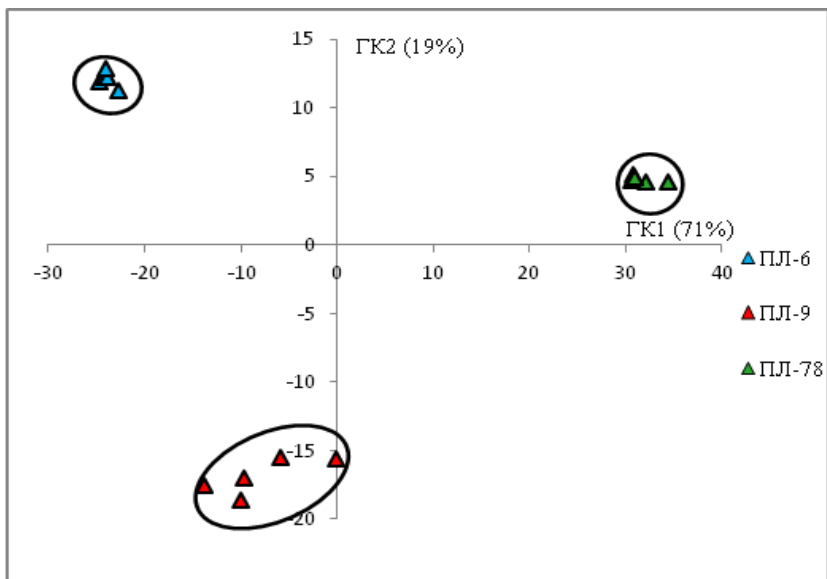


Рис. 2. График счетов МГК-моделирования циклических вольтамперограмм анаприлина на фоне 0.1 М NaOH на модифицированных СУЭ модификаторами ПЛ-6, ПЛ-9, ПЛ-78, при скорости развёртки 1 В/с

Таблица 3.  
Результаты SIMCA-классификации антиаритмических препаратов на модифицированных СУЭ

	Амиодарон	Анаприлин	Атенолол	Метопролол	Сотагексал
Амиодарон	80	0	0	0	0
Анаприлин	0	100	0	0	0
Атенолол	0	0	67	0	0
Метопролол	0	0	0	67	0
Сотагексал	0	0	0	0	67

Доля правильно идентифицированных препаратов варьирует в пределах 67 – 100%. Максимальное совпадение составило 100% для анаприлина. Минимальное 67% для препаратов атенолол, метопролол и сотагексал.

Таким образом, применение модифицированных полиарилефталатами электродов позволяет достоверно идентифицировать действующие вещества и послужить основой для разработки экспресс-систем оценки качества лекарственных препаратов.

### **Литература**

1. Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии биологии и медицине. // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2009. – 415 с.
2. Зильберг Р.А. Модифицированные полиарилефталаткетонами электроды в вольтамперометрических сенсорных системах типа «электронный язык» Дис. кандидата химических наук. // Уфа, 2011. – 154 с.
3. Сидельников А.В., Зильберг Р.А., Кудашева Ф.Х., Майстренко В.Н., Юнусова Г.Ф., Сапельникова С.В. Вольтамперометрическая идентификация многокомпонентных растворов с использованием метода главных компонент // Журн. аналит. химии. - 2008. - Т. 63. - № 10. - С. 1072-1078.
4. Pomerantsev A.L. Chemometries in Excel. N.Y.: Wiley, 2014. – 336 с.

© Зильберг Р.А., 2014 г.

УДК 620.193.41, 661.579

### **ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА**

Иванов А.Н., Хамзин И.Р., Сайтмуратов П.С., Исламутдинова А.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет филиал в г. Стерлитамак, Россия

В последние годы государство ставит перед наукой задачу развития и повышения конкурентной способности нефтехимического и нефтеперерабатывающего сектора российской промышленности. Это достигается путем создания новых, а также модернизации уже действующих технологий, повышение качества готовой продукции и безопасности производственных процессов, а также снижение материальных и энергетических затрат на переработку сырья и ремонт оборудования. Последний пункт особенно важен в области нефте- и газодобычи, в ходе которых оборудование подвергается серьезному механическому и коррозионному воздействию со стороны внешней среды.

Основным фактором, оказывающим разрушительное влияние на оборудование, в частности на детали и узлы нефтедобывающих установок, является высокая агрессивность рабочих растворов, применяющихся для обработки подземных пластов. В связи с тем, что изменить состав таких

растворов на более щадящий для металлов не представляется возможным, а использование специальных сплавов и покрытий экономически невыгодно применяются иные методы защиты металла. Наиболее распространенным их них является применение специальных ингибиторов коррозии.

В связи с тем, что в нефтедобыче применяются как растворы чистых кислот, так и их солей, ингибиторы коррозии подразделяют на кислотные и ингибиторы пластовых вод.

Одним из самых распространенных вариантов применения кислот в нефтедобыче являются растворы соляной кислоты с массовой концентрацией 15-27%. Они используются для растворения известковых и карбонатных пород, а также для снятия отложений на стенках скважин.

В результате взаимодействия кислот с породами образуются растворы, содержащие в основном растворимые кальциевые и магниевые соли высокой концентрации, которые также обладают высокой коррозионной активностью.

Следует отметить, что несмотря на разные механизмы коррозионного влияния пластовых вод и растворов кислот на поверхность металла, большинство ингибиторов проявляют положительный результат как в одном, так и в другом случае, однако, каждый конкретный ингибитор наиболее эффективен для рабочего раствора конкретного состава. Одной из основных задач, стоящих перед научным сообществом, является разработка дешевого, безопасного, простого в получении ингибитора, превосходящего по своим характеристикам действующие аналоги, как при испытаниях в кислых растворах, так и при испытании на пластовых водах.

Несмотря на то, что минеральные ингибиторы более дешевые и доступные, использование ингибиторов органического строения оправдано более высокой антикоррозионной способностью. В свою очередь органические ингибиторы подразделяются на азотсодержащие, борсодержащие, фосфорсодержащие соединения, и смешанные соединения. В данной работе рассматриваются гетеросоединения, представляющие собой вторичные и третичные амины и их производные, а также их соли.

Механизм ингибирования азотсодержащих соединений основан на геометрическом и энергетическом сродстве аминогрупп с поверхностью металла, за счет чего происходит адсорбция данных функциональных групп (Рис. 1). Оставшаяся часть молекулы ингибитора располагается над поверхностью металла, образуя гидрофобный слой, препятствующий разрушению.

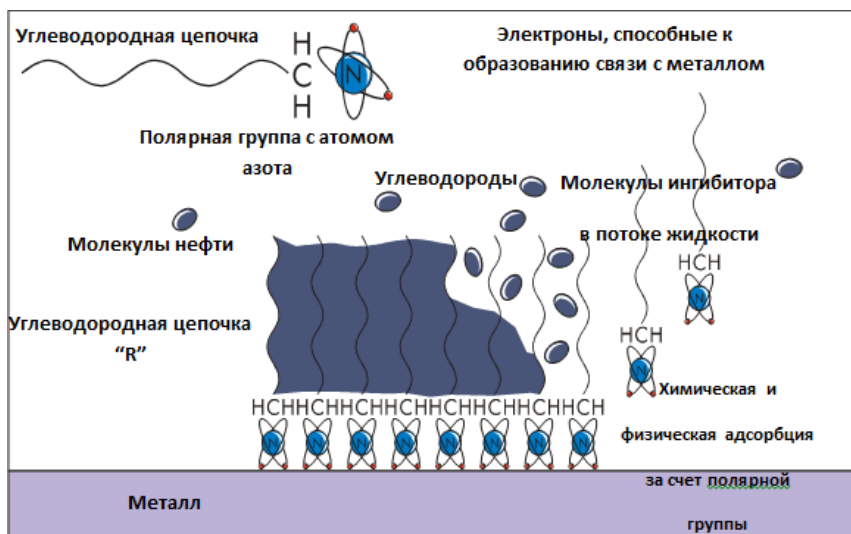


Рис. 1. Принципиальная схема защитного действия ингибиторов коррозии

Введение в структуру соединения гетероатомов кислорода, азота и серы, а также кратных связей, циклов и функциональных групп способствует усилению ингибирующей активности. На основании данных сведений были получены ряды веществ, обладающих высокой ингибирующей способностью.

Несмотря на это, регулярно разрабатываются новые ингибиторы, обладающие более улучшенными показателями по сравнению с предыдущими. Это достигается путем ввода новых функциональных групп и изменения геометрической конформации молекул, которые основываются на тщательном изучении механизма действия ингибитора и его зависимости от структуры соединения.

Ранее нами предлагалось использование в качестве ингибиторов производных карбамида, полученных при взаимодействии с последним хлорорганических соединений алифатического строения [1]. Выбор объяснялся наличием двух положительно заряженных атомов азота, электронная плотность с которых частично принимается кислородом кетогруппы, что усиливает адсорбцию молекул ингибитора на поверхности металла. Однако соединения, содержащие атом азота, проявляют более высокие ингибирующие свойства, чем молекулы веществ с атомом кислорода. Синтез данных соединений происходил со сравнительно небольшим выходом, а проведенные испытания защитного действия с помощью метода коррозионного тока показали, что по сравнению с

существующими аналогами он уступает им как в солянокислой среде и пластовых водах.

В связи с этим для улучшения характеристик ингибирующего состава нами было предложено в качестве базисного соединения использовать не саму мочевины, а её производное – гуанидин. Замена атома кислорода на азот приведет к увеличению частичного положительного заряда на данном участке молекулы, а также обладает высокой электродонорной способностью. Все указанные факторы приведут к большей поляризации молекулы и усилению сродства ингибитора к поверхности металла.

Одним из вариантов получения соединений на основе гуанидина является его алкилирование хлорорганическими соединениями (Рис. 2). Акцент делается на применении в качестве последних хлорпроизводных сложных ароматических эфиров и производных хлорангидрида бензойной кислоты (Рис. 3). Указанные способы получения не имеют кинетических затруднений и обладают достаточно высоким выходом конечного продукта. Кроме того, присутствие сложноэфирной и других функциональных групп, а также применение ненасыщенных спиртов для получения данных эфиров способствует значительному росту ингибирующей способности, так как кратные связи обладают склонностью к полимеризации и кроме того активно связывают водород, ингибируя тем самым катодную коррозию металлов.

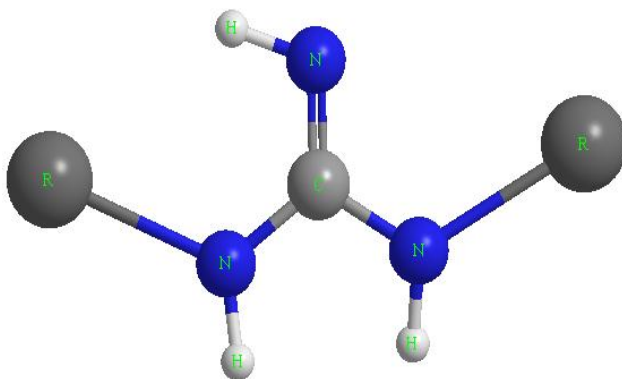


Рис. 2. Общее строение продуктов алкилирования гуанидина

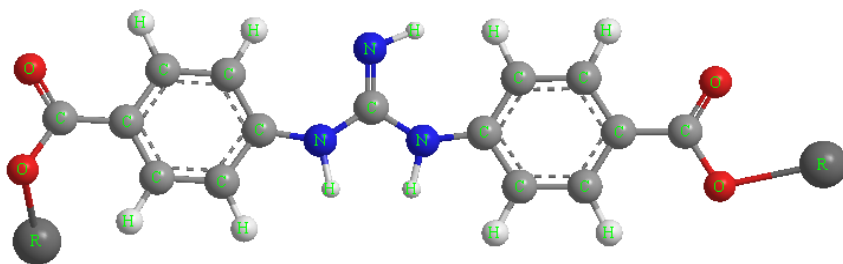


Рис. 3. Продукт алкилирования ганидина хлорпроизводным ароматического сложного эфира

Также заслуживают особого внимания те органические соединения, технология синтеза которых проста и базируется на доступном отечественном сырье. В этом отношении перспективно выглядят основания Шиффа (азометины), получаемые по реакции между первичными аминами и альдегидами. Известно, что эти соединения являются термически устойчивыми, могут быть летучими и способны подвергаться на поверхности металла различным превращениям (полимеризация, восстановление, окисление) с образованием прочных защитных плёнок [2].

Предлагается использовать в качестве альдегида для получения основания Шиффа метаметоксипарагидроксибензальдегид (ванилин). Данное соединение (Рис. 4) содержит в себе фенольную и эфирную группу, которые как известно положительно влияют на ингибирующую способность [3].

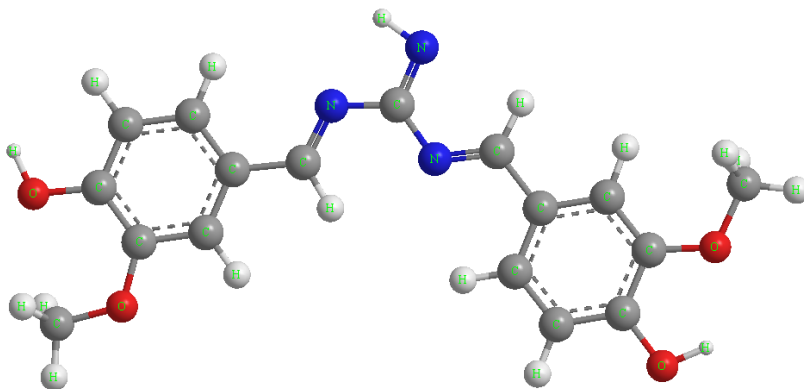


Рис. 4. Продукт конденсации гуанидина с ванилином

На основании вышесказанного следует, что соединения, в основе которых лежит молекула гуанидина, теоретически обладают более выраженной ингибирующей способностью. Кроме того, гуанидин, в отличие от карбамида, более реакционноспособен, как следствие, синтез ингибиторов протекает в более мягких условиях. Введение в структуру молекулы специфических функциональных групп позволит значительно усилить защитное действие и повысить устойчивость соединения. Подобный вывод позволяет определить направление исследований по практическому получению новых, дешёвых и эффективных ингибиторов с целью их дальнейших лабораторных испытаний.

### **Литература**

1. И.Р. Хамзин, П.С. Сайтмуратов, А.А. Исламутдинова. Синтез ингибитора кислотной коррозии на основе хлорорганических соединений и карбамида. – Материалы XXVIII Международной научно технической конференции «Реактив-2014». – Уфа: Издательство «Реактив», 2014. - 294 с.
2. Горельцев Р.К., Пенько А.В. Основания Шиффа ингибиторы коррозии. Защита металлов, 2002, т.39, № 7, с. 603-605.
3. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т. I. / Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 688с.

УДК 661.183.544.732.212

## **АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МЕТИЛАКРИЛАТА И ХИТОЗАНА**

Хайруллина А.И., Жукова А.Н., Шарипова Э.А., Базунова М.В.  
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

### ***Введение***

Привитые сополимеры на основе полисахаридов представляют собой перспективные биоразлагаемые амфифильные функциональные материалы, сочетающие свойства синтетических и природных полимеров.

Особый интерес представляют модифицированные сополимеры на основе гидрофильных цепей полисахаридов с привитыми цепями гидрофобных полимеров, т.к. подобные сополимеры относятся к так называемым ассоциативным полимерам. В водном растворе, то есть в полярной среде, гидрофобные участки полимерных цепей взаимодействуют между собой, образуя ассоциативные связи по механизму, подобному образованию мицелл молекулами поверхностно-активного вещества. В этом случае возможно образование как меж- так и внутримолекулярных связей.

При низких концентрациях полимера из-за большого отдаления макромолекул друг от друга преобладают внутримолекулярные взаимодействия. При достаточно высоких концентрациях полимера в растворе, когда макромолекулы полимера расположены близко и в той или иной степени «переплетены», образование межмолекулярных связей приводит к формированию в растворе сплошной структуры – сетки, при этом вязкость раствора полимера многократно увеличивается.

При использовании ассоциативных полимеров возможно создание вязкоупругой системы без введения дополнительного сшивателя только за счет взаимодействия гидрофобных участков цепи. Более того, ассоциативные связи гидрофобных участков, в отличие от химических связей между полимерными цепями и сшивающими агентами, разрушаются обратимо и способны восстанавливаться.

Таким образом, модификация водорастворимых полисахаридов гидрофобными цепями реализует возможность направленной организации объемной и поверхностной микроструктуры материала, задаваемой ее определенным гидрофильно-гидрофобным балансом, проявляющейся в наличии и соотношении доменов с различными свойствами, кристаллических и аморфных структур и определено макроструктурой и топографией поверхности, что перспективно при создании полимерных матриц для тканевой инженерии.

В качестве способа модификации выбрана привитая и блочная сополимеризация мономеров гидрофобных полимеров, например, полиметилакрилата (ПМА), на гидрофильные полимеры, т.к. при проведении радикально-цепного процесса сополимеризации образуется ковалентная связь между блоками ПМА и макромолекулой полисахарида. Другие методы получения гидрофобно-модифицированных полисахаридов с образованием прочной ковалентной связи гидрофобного блока с функциональными группами гидрофильного полимера, как правило, практически не осуществимы в водных средах.

Среди большого разнообразия гидрофильных полимеров природного происхождения, в качестве основы для получения ассоциативных полимеров особое внимание заслуживает такой полисахарид, как хитозан (ХТЗ). Выбор этого полимера обусловлен тем, что ХТЗ соответствует всем требованиям, предъявляемым к материалам полимерных матриц, поскольку он биосовместим с тканями организма, характеризуется отсутствием в организме человека специфичных ферментов, осуществляющих процесс их ферментативного разложения, позволяет регулировать степень наполненности лекарственными препаратами и контролировать скорость биорезорбции и т.д.



В связи с этим, целесообразным является получение гибридных полимеров на основе ХТЗ, модифицированного блоками ПМА и изучение реологических свойств растворов полученных сополимеров.

### *Экспериментальная часть*

В работе использованы образцы ХТЗ со степенью деацетилирования 82% и М.м.=80000 а.е.м. Сополимеры ХТЗ и метилакрилата (МА) получали в водно-уксуснокислых растворах полисахарида ( $w(\text{полимера})=3\%$ ) с концентрацией УК 6 % в присутствии инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 333-353 К в течение 4 ч. Степень модифицирования ХТЗ блоками ПМА составила от 23,2 до 41,4 %.

ЯМР-спектроскопические исследования полимеров проводили на приборе Bruker 300 и Bruker 500.

ИК-спектры регистрировали на приборе SHIMADZU IR Prestige 21 FTIR Spectrometer.

Вязкость растворов сополимеров (концентрацией 1 г/дл) в 1 %-ой уксусной кислоте измеряли на модульном динамическом реометре Haake Mars III при 15-45 °С в режиме постоянного напряжения сдвига со скоростью сдвига от 0,1 до 100 с<sup>-1</sup>.

### *Обсуждение результатов*

В качестве инициатора сополимеризации МА на ХТЗ выбран динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Из литературных данных известно [97], что радикальные инициаторы в результате генерирования первичных радикалов на углеродном атоме С<sub>2</sub> пиранозного кольца полисахарида с последующей перегруппировкой, разрывают гликозидную связь. Снижение ММ полисахарида, происходящее при этом, может существенно повлиять на физико-механические и реологические свойства получаемых сополимеров. Поэтому, прежде всего по изменению динамической вязкости растворов ХТЗ в присутствии ДАК была исследована вероятность деструкции цепей хитозана. Установлено, что динамическая вязкость 1 %-ных растворов ХТЗ в 1 %-ной УК, подвергнутых воздействию 0,01 моль/л ДАК при 70-80 °С в течение 4 ч, уменьшилась в 8-10 раз, что говорит о протекании достаточно глубокого процесса деструкции. Следовательно, можно ожидать, что в системе будет наблюдаться и прививочная сополимеризация, и блок-сополимеризация.

Методами экстракции, и ИК-спектроскопии доказано образование сополимеров. В ИК-спектрах продуктов сополимеризации, отмытых от гомополимера в аппарате Сокслета, присутствуют полосы, соответствующие валентным колебаниям связей функциональных групп ХТЗ, а также наблюдается появление полосы поглощения в области 1735 см<sup>-1</sup>,

характерная для валентных колебаний карбонильной группы сложноэфирной группировки  $-\text{COOCH}_3$ .

С целью оценки степени модифицирования использовали отношения массы блоков ПМА в сополимере к массе ХТЗ, которая составила от 23,2 до 41,4 % (табл. 1).

Таблица 1. Степень модифицирования и выход сополимера при сополимеризации МА на ХТЗ в зависимости от состава исходной смеси

Мольное соотношение ХТЗ и МА в сополимере	Степень модифицирования, %	Выход сополимера, %
1,0 : 0,6	23,2	90,80
1,0 : 0,8	32,1	95,75
1,0 : 1,0	38,4	91,23
1,0 : 2,0	41,4	123,20

Для установления факта наличия ассоциативных эффектов в растворах гидрофобно-модифицированного ХТЗ проведены реологические испытания растворов полученных сополимеров.

Установлено, что в случае образцов со степенью модифицирования, не превышающей 32 %, увеличение вязкости при повышении концентрации раствора гораздо более значительное, чем для немодифицированного ХТЗ в тех же условиях (рис. 1). Причиной данного явления может служить только наличие гидрофобного взаимодействия цепей ПМА в водной среде, т.к. другие причины изменения вязкости растворов сополимеров не могут быть реализованы в данных условиях. При высоких степенях модифицирования ХТЗ изменение вязкости с повышением концентрации не столь значительное, вероятно, из-за большого вклада изменения конформации макроцепей. Наибольшее влияние повышения концентрации раствора сополимера на увеличение вязкости наблюдается в случае мольного соотношения  $[\text{МА}]/[\text{мономерное звено полисахарида}]=0,6/1$ .

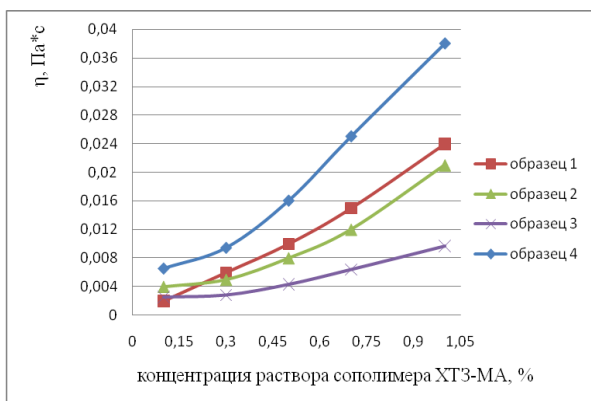


Рис. 1. Графики зависимости динамической вязкости 1%-х растворов сополимеров в 1 %-ном растворе УК при 25 °С от концентрации раствора сополимера. (1 – мольное соотношение ХТЗ:МА=1,0:0,6; 2 – мольное соотношение ХТЗ:МА=1,0:0,8; 3 – мольное соотношение ХТЗ:МА=1,0:1,0; 4 – мольное соотношение ХТЗ:МА=1,0:2,0)

Из данных о зависимости вязкости растворов сополимеров с разным мольным соотношением  $[MA]/[мономерное\ звено\ полисахарида]$  в 1 %-ном растворе УК от температуры (рис. 2-5) следует, что в случае образцов с невысокой степенью модифицирования, наблюдается более резкое уменьшение вязкости более концентрированных растворов с ростом температуры, чем для растворов меньшей концентрации.

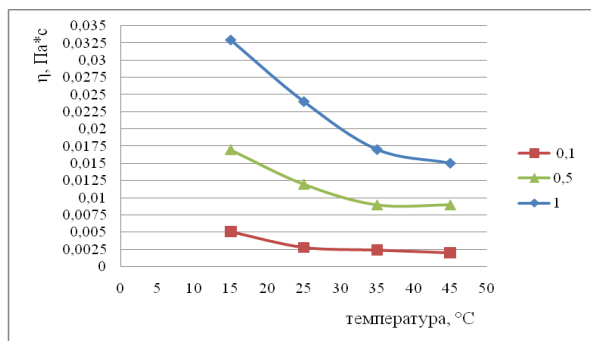


Рис. 2. Графики зависимости динамической вязкости растворов сополимера ХТЗ-ПМА с мольным соотношением 1,0:0,6 в 1 %-ном УК от температуры

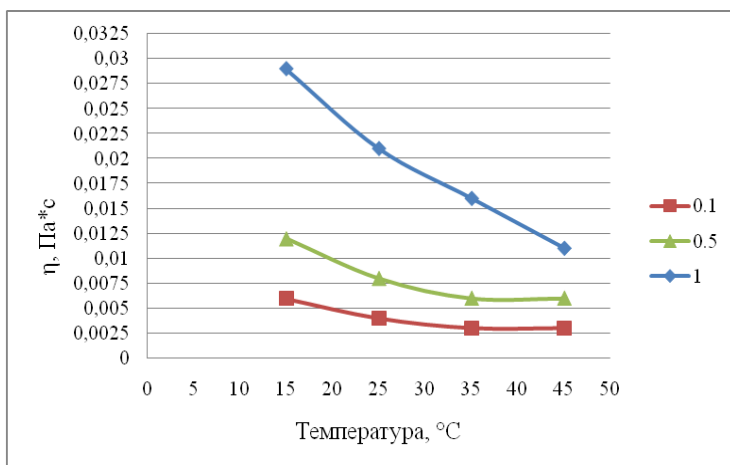


Рис. 3. Графики зависимости динамической вязкости р-ров сополимера ХТЗ-ПМА с мольным соотношением 1,0:0,8 в 1 %-м растворе УК от температуры

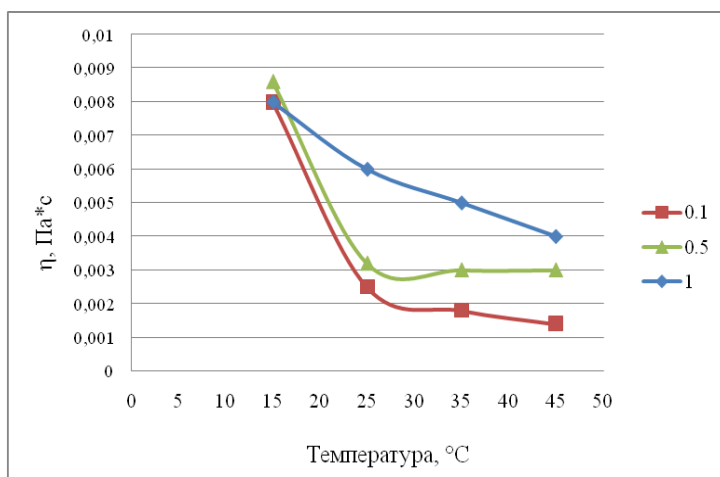


Рис. 4. Графики зависимости динамической вязкости р-ров сополимера ХТЗ-ПМА с мольным соотношением 1,0:1,0 в 1 %-м растворе УК от температуры

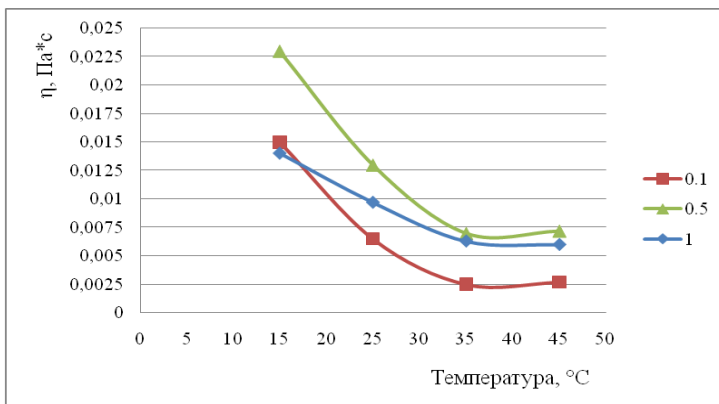


Рис. 5. Графики зависимости динамической вязкости р-ров сополимера ХТЗ-ПМА с мольным соотношением 1,0:2,0 в 1 %-ном растворе УК от температуры

Таблица 7. Характеристическая вязкость исходного ХТЗ и Сополимеров ХТЗ с МА

Образец	$[\eta]$
Немодифицированный ХТЗ	7,8
Образец № 1	0,16
Образец № 2	0,45
Образец № 3	0,36
Образец №4	0,25

Из результатов по определению характеристической вязкости растворов сополимеров (табл. 7) следует, что размер макромолекулярных клубков образцов сополимеров меньше, чем у исходного ХТЗ. Главными причинами этого факта можно считать и изменение термодинамической гибкости макромолекул вследствие модифицирования, и изменение качества растворителя, и внутримолекулярное гидрофобное взаимодействие привитых цепей ПМА.

Таким образом, синтезированы образцы гибридных природно-синтетических сополимеров ХТЗ с МА. Предварительные реологические и вискозиметрические испытания полученных образцов свидетельствуют о наличии процессов самоорганизации в водных растворах сополимеров при определённых условиях. Это обуславливает возможность направленной организации объемной и поверхностной микроструктуры материалов на их основе.

## Литература

1. Гольбрайх Л. С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, № 1.
2. Teng Y.D., Lavik E.B., Qu X.L. et al. Functional recovery following traumatic spinal cord injury mediated by a unique polymer scaffold seeded with neural stem cells, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 2002. Vol. 99, No. 14. P. 3024–3029.

© Хайруллина А.И., 2014 г.

## **КИСЛОТНОСТЬ СРЕДЫ КАК ФАКТОР ВЛИЯНИЯ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ХИТОЗАНА И ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ**

В.В. Чернова, А.С. Шуршина, Л.Г. Кузина, Е.И. Кулиш  
Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Одним из неоспоримых достоинств хитозана [1] по сравнению с его ближайшими аналогами – хитином и целлюлозой, является то, что он легко растворяется в кислых водных средах, образуя вязкие растворы, которые затем перерабатываются в пленки и находят разнообразное применение. При растворении аминогруппы хитозана протонируются, в результате чего соотношение компонентов в бинарном растворителе кислота-вода, определяет не только степень протонирования полимера, но и конформационное состояние макромолекулы в растворе. Конформация макромолекулы, в свою очередь, может сказаться на вязкостных характеристиках хитозана и некоторых его свойствах. Целью данной работы стал поиск корреляции между степенью протонирования хитозана в бинарных растворителях – соляная кислота-вода и уксусная кислота-вода, его вязкостными характеристиками и реакционной способностью в процессе ферментативной деструкции.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве объектов исследования использован образец хитозана (ХТЗ) производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия). Растворителями служили растворы уксусной и соляной кислот. Концентрация ХТЗ в растворе варьировалась от 0,0025 до 0,125 мономоль/л. Величину pH растворов контролировали с помощью pH-метра «АНИОН 4100». Определение степени протонирования ХТЗ в растворе (□□ проводили согласно методике, описанной в работе [2]. Значение характеристической вязкости, по величине которой судили о конформационном состоянии хитозана, определяли в растворе уксусной кислоты соответствующей концентрации. Реакционную

способность хитозана в процессе ферментативной деструкции в растворе уксусной кислоты оценивали по величине эффективной константы скорости ферментативной деструкции аналогично подходу, развитому в [3].

Константу скорости определяли из уравнения  $\frac{1}{M_n(t)} - \frac{1}{M_n(0)} = \frac{k_{эф} \cdot t}{2M_0}$ , где  $M_n(t)$

и  $M_n(0)$  – исходная и текущая среднечисловые молекулярные массы ХТЗ,  $M_0$  – молекулярная масса звена хитозана. Для расчета среднечисловой

молекулярной массы пользовались уравнением:  $M_n = \frac{M_\eta}{[\Gamma(2+\alpha)]^{1/\alpha}}$ , где  $M_\eta$  –

средневязкостная молекулярная масса,  $\Gamma$  – гамма функция,  $\alpha$  – экспонента в уравнении Марка-Куна-Хаувинка. Средневязкостную молекулярную массу рассчитывали по величине характеристической вязкости ХТЗ, определенной в растворе ацетатного буфера с pH=4,5 [4], используя уравнение Марка–Куна–Хаувинка с  $K=1,38 \cdot 10^{-4}$  и  $\alpha=0,85$ .

В качестве ферментного препарата была использована гиалуронидаза (ГУП «Иммунопрепарат», Уфа). Соотношение ХТЗ:фермент в растворе составляло 95:5. Раствор ферментного препарата вносили в 2% раствор ХТЗ непосредственно перед началом изучения процесса ферментативной деструкции.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хорошо известно, что в растворе сильной кислоты, например, соляной, количество свободных ионов водорода тем больше, чем больше концентрация соляной кислоты в растворе. Соответственно, растворение ХТЗ в этом случае сопровождается интенсивным понижением pH раствора, поскольку степень протонирования его макромолекул увеличивается монотонно по мере увеличения количества свободных ионов водорода. В нашем случае, максимально возможного для ХТЗ значения (с учетом степени деацетилирования его звеньев) степень протонирования достигает при мольном отношении соляная кислота/ХТЗ, равном 0,8 (рис. 1).

В случае использования в качестве растворителя растворов слабой кислоты, например уксусной, ситуация несколько иная. Степень диссоциации уксусной кислоты как слабого электролита уменьшается с увеличением ее концентрации в растворе, но общее количество вещества при этом увеличивается. Очевидно по этой причине, зависимость степени протонирования ХТЗ в растворе уксусной кислоты носит сложный, экстремальный характер (рис. 2).

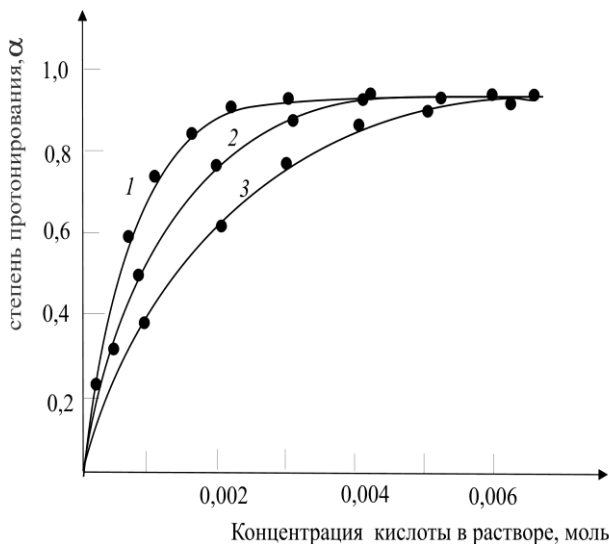


Рис. 1. Зависимость степени протонирования хитозана концентрации 0,0025 (1), (2) 0,005 и 0,0075 (3) моль/л от концентрации соляной кислоты в растворе

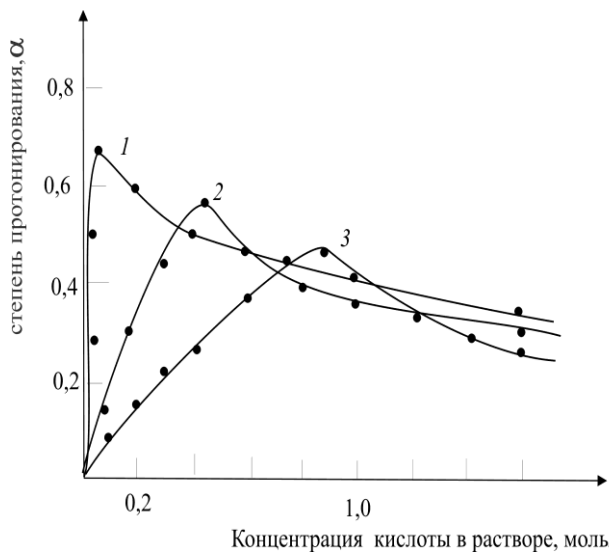


Рис. 2. Зависимость степени протонирования хитозана концентрации 0,0075 (1), (2) 0,075 и 0,125 (3) моль/л от концентрации уксусной кислоты в растворе



Обращает на себя внимание три момента. Во-первых, степень протонирования ХТЗ в растворе уксусной кислоты имеет меньшие значения, нежели при растворении в соляной кислоте. Во-вторых, меняется мольное отношение кислота/ХТЗ, при котором достигается максимальная степень протонирования, данное отношение становится равным 7. В-третьих, с увеличением концентрации ХТЗ в растворе, степень его протонирования уменьшается, вероятно вследствие уменьшения доступности звеньев ХТЗ при переходе к более концентрированным растворам. Общий характер зависимости и мольное соотношение между кислотой и ХТЗ при этом сохраняется. Более того, именно при данном мольном соотношении компонентов наблюдается наибольшее значение эффективной константы скорости ферментативной деструкции ХТЗ (рис.2).

Полученные данные перекликаются с данными работ [5,6] по изучению деструкции ХТЗ под действием окислительно-восстановительной системы. Авторы [5] работы обнаружили экстремальную зависимость между молекулярной массой образовавшегося в процессе деструкции олигохитозана и концентрацией уксусной и соляной кислоты в составе растворителя. При этом, мольное соотношение кислота:ХТЗ, при котором наблюдается экстремум на кривой зависимости «молекулярная масса олигохитозана» – состав бинарного растворителя составляет 5,3, в случае использования уксусной, и 0,8, в случае использования соляной кислоты, что практически совпадает с полученными нами данными. При этих же соотношениях компонентов (5,3 и 0,8) наблюдаются и максимумы на кривых зависимостей относительной и динамической вязкостей от содержания кислоты. Более того, именно при таком соотношении компонентов исчезает аномалия вязкости, т.е. растворы ХТЗ начинают вести себя как ньютоновские жидкости. Учитывая тот факт, что в процессах термической, термоокислительной и ферментативной [9] деструкции полимеров неоднократно обнаруживалось проявление надмолекулярных и конформационных эффектов очевидно, что наблюдаемые закономерности тоже можно трактовать именно с позиций проявления макромолекулярных эффектов.

Так, известно, что нативный ХТЗ имеет высокоупорядоченную структуру, жесткость и стабильность которой поддерживается системой водородных связей. При низкой степени протонирования непротонированные аминогруппы могут оставаться связанными водородной связью, поддерживающими жесткость и исходную спиральную конформацию макромолекул ХТЗ. Однако, при достижении некоторой «критической» степени протонирования может произойти конформационный переход спираль–клубок, обусловленный кооперативным разрушением водородных связей. О том, что макромолекулы ХТЗ находятся в спиральной конформации при мольном отношении уксусная кислота:ХТЗ

меньше чем 5,3, и в конформации клубка при мольном отношении уксусная кислота:ХТЗ больше чем 5,3, авторы работы [6] судят на основании значения определенных ими значений констант  $\alpha$  в уравнении Марка–Куна–Хауинка  $[\eta] \sim M^\alpha$ , которые составили 1,5 и 0,83, соответственно. Таким образом, в области перехода, по мнению авторов, реализуется состояние вытянутых неассоциированных макромолекул с наибольшей доступностью гликозидных связей. Именно при максимально возможной доступности гликозидных связей для воздействия деструктирующих реагентов, как в случае работ [5,6] или ферментных препаратов как в нашем случае, и реализуется максимально возможная при данных условиях скорость и степень деструкции ХТЗ.

С нашей точки зрения, возможно и несколько иная интерпретация полученных результатов. Экстремальная зависимость степени протонирования ХТЗ в растворе уксусной кислоты обуславливает экстремальную зависимость размера макромолекулярного клубка в растворе. Соответственно, при небольших концентрациях уксусной кислоты (малой степени протонирования) ХТЗ находится в конформации клубка. При увеличении степени протонирования ХТЗ, клубок начинает разворачиваться и при мольном соотношении уксусная кислота:ХТЗ равном, в нашем случае, 7, соответствующий максимально возможному значению степени протонирования ХТЗ, достигает максимально развернутого состояния. В этих случаях и реализуется наибольшая скорость и степень деструкции ХТЗ. Таким образом, если допустить, что в разбавленных растворах уксусной кислоты, исходная высокоупорядоченная структура ХТЗ все-таки разрушается, то полученные данные можно описать не с позиции перехода спираль–клубок, а напротив, с позиции перехода клубок–спираль. В растворе соляной кислоты степень протонирования ХТЗ в растворе изменяется не экстремально, а монотонно, постепенно достигая максимально возможного значения при мольном соотношении соляная кислота:ХТЗ равном 0,8. Поэтому на кривой зависимости молекулярной массы деградированного ХТЗ от состава растворителя для растворов ХТЗ в соляной кислоте экстремальной зависимости не наблюдается. Повышенные значения константы  $\alpha$  в уравнении Марка–Куна–Хауинка, определенные для растворов ХТЗ в разбавленной уксусной кислоте, с нашей точки зрения, можно отнести за счет повышенной склонности ХТЗ не только к меж-, но и внутримолекулярной агрегации.

Таким образом, изучение растворов ХТЗ методом потенциометрии позволяет сделать вывод о том, что при мольном соотношении уксусная кислота:ХТЗ равном 5-7 и соляная кислота:вода равном 0,8 достигается максимально возможная для данного образца ХТЗ степень протонирования. В результате при изменении состава бинарного растворителя и увеличения степени протонирования происходит реализацией такого конформационного

состояния, при котором доступность гликозидной связи ХТЗ для взаимодействия с ферментом гиалуронидазой становится максимально возможной. Именно этот факт может стать причиной экстремально зависимости степени и скорости ферментативной деструкции ХТЗ от соотношения кислота-ХТЗ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П.Варламова. М.: Наука, 2002. – 365 с.
2. Rinaudo M., Pavlov G., Desbrieres J. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan // Polymer. 1999. V. 40. P. 7029-7032.
3. Рогожин С.В., Гамзадае А.И., Членова М.А., Леонова Е.Ю., Скляр А.М., Дотдаев С.Х. Частичный кислотный гидролиз хитозана // Высокомолекулярные соединения. 1988. Т. XXX(A). №3. С. 610-616.
4. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. – 320 с.
5. Федосеева Е.Н., Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А. Деструкция хитозана в растворах под действием окислительно-восстановительной системы // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2006. Т. 48. №10. С. 1930-1935.
6. Федосеева Е.Н., Смирнова Л.А., Федосеев Б.Ф. Вязкостные свойства хитозана и его реакционная способность // Вестник Нижегородского университета. 2008. № 4. С. 59-64.
7. Кулиш Е.И., Володина В.П., Фаткуллина Р.Р., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Макромолекулярные эффекты при ферментативной деструкции хитозана в растворе // Высокомолекулярные соединения. 2008. Серия Б. Т.50. №7. С.1277–1280.
8. Вихорева Г.А., Роговина С.З., Пчелко О.М., Гальбрайт Л.С. Фазовое состояние и реологические свойства системы хитозан–уксусная кислота–вода // Высокомолекулярные соединения. 2001. Серия Б. Т.43. №6. С.1079–1084.

© В.В. Чернова, А.С. Шуршина, Л.Г. Кузина, Е.И. Кулиш, 2014 г

## **ГИДРОЛИЗ ХИТОЗАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕКОТОРЫХ НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ**

В.В. Чернова, И.Ф. Туктарова, Е.И. Кулиш

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Вопросу гидролиза хитозана (ХТЗ), в том числе и ферментативного, в последнее время уделяется достаточно много внимания [1-4]. Отмечается как сам факт проявления активности некоторых ферментов по отношению к ХТЗ, так и различного рода эффекты, сопровождающие данный процесс. Некоторые из этих препаратов проявляют гидролитическую активность, такую же как хитиназы, а ряд протеаз даже более эффективно деполимеризуют ХТЗ по сравнению с препаратами хитиназ. Между тем, вопрос о причине воздействия неспецифических ферментов на ХТЗ до сих пор остается открытым. Так, некоторые авторы [2] предполагают, что причина гидролиза ХТЗ под действием неспецифических ферментных препаратов – наличие в них ферментов с хинолитической активностью. Другие считают, что гидролиз ХТЗ в присутствии неспецифических ферментов протекает по простому механизму кислотно-основного катализа [3]. Целью данной работы стала попытка понять причины неспецифической активности некоторых ферментов по отношению к ХТЗ.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве объектов исследования были выбраны: ХТЗ пищевой (производства ЗАО Биопрогресс, Щелково), полученный щелочным деацетилизацией крабового хитина, (степень деацетилирования ~83%, молекулярная масса 87 кДа), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), синтезированная в лаборатории Коми научного центра РАН, (степень замещения 1.1, молекулярная масса 100 кДа), цитрусовый пектин (производства фирмы Herbstreith und Fox, Германия, с молекулярная масса 160 кДа), ферментные препараты: коллагеназа пищевая (ЗАО Биопрогресс, Щелково), пепсин пищевой (ООО Шако, Ростов–на–Дону), гиалуронидаза (ГУП Иммунопрепарат, Уфа), трипсин кристаллический (Микроген НПО ФГУП, Омск). Растворы полимеров готовили растворением в течение 6-8 часов при комнатной температуре. В качестве растворителя были использованы уксусная кислота с концентрацией 1 г/дл в случае хитозана и вода в случае карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и пектина. Для определения характеристической вязкости ХТЗ использовали ацетатный буфер, состоящий из 0.3 М уксусной кислоты и 0.2 М ацетата натрия, в случае КМЦ и пектина – 0,1 н раствор NaCl. Ферментный препарат, предварительно растворенный в небольшом количестве воды, вносили в раствор полимера непосредственно перед началом изучения процесса деструкции в количестве 5% от массы полимера. Температура проведения процесса составляла 25<sup>0</sup> С. Содержание белковых примесей в образце ХТЗ

оценивали спектрофотометрическим методом [5]. Определение концентрации восстанавливающих сахаров проводили феррицианидным методом [5]. Для определения общей, арил- (экзо-) и эндо-глюкозидазной активностей использовали методики, разработанные в [6,7]. За единицу общей  $\beta$ -глюкозидазной активности принимали количество ферментного препарата, которое образует 1 мкмоль восстанавливающих сахаров за 1 минуту гидролиза 50 мг фильтровальной бумаги при комнатной температуре. За единицу эндо- $\beta$ -глюкозидазной активности принимали количество ферментного препарата, который статистически расщепляет 1 мкмоль гликозидных связей за 1 минуту при комнатной температуре. За единицу арил-глюкозидазной активности принимаем количество ферментного препарата, которое образует 1 мкмоль *n*-нитрофенола за 1 мин при инкубации раствора субстрата – *n*-нитрофенил- $\beta$ -D-глюкопиранозида, при комнатной температуре.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе собственных исследований авторов [8-10] было установлено, что выдержка растворов ХТЗ с неспецифическими для него ферментами – трипсином, лидазой, коллагеназой и пепсином, сопровождается уменьшением как относительной, так и характеристической вязкости ХТЗ. Подобное снижение вязкости имело место как при исследовании ХТЗ в растворах уксусной кислоты различной концентрации, так и в случае пленок, полученных из уксуснокислых растворов.

Между тем, из изученных ферментов только лидаза непосредственно могла бы вызвать гидролиз гликозидных связей ХТЗ, поскольку катализирует реакции гидролитического расщепления основного компонента соединительной ткани – гиалуроновой кислоты. Гиалуроновые кислоты, как известно, представляет собой высокомолекулярные линейные биополимеры, молекулы которых построены из чередующихся остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, соединённых бета-(1-4)- и бета-(1-3)-связями ХТЗ является аминополисахаридом, т.е. веществом с близкой к гиалуроновой кислоте химической структурой.

Все другие используемые нами ферменты представляют собой протеазы и не должны гидролизовать полисахарид ХТЗ. Логично было бы предположить, что в присутствии используемых нами ферментов гидролизу подвергаются не  $\beta$ -гликозидные связи ХТЗ, а белковые примеси, которые могут в нем присутствовать. О том, что ХТЗ может иметь ковалентно связанные с ним белковые примеси, хорошо известно. В используемом нами образце они тоже присутствуют в количестве не более 0.1% масс. Предположение о том, что такое ничтожное количество белка может вызывать столь внушительное уменьшение характеристической вязкости ХТЗ, кажется маловероятным. Тем не менее, для проверки данной гипотезы, был проведен ферментативный гидролиз карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ),

которая априори не содержит веществ белкового происхождения, но имеет, так же как и в хитозане,  $\beta$ -гликозидные связи. Как показали вискозиметрические исследования, добавление к водному раствору КМЦ ферментов приводит к зависимостям, аналогичным тем, которые имеют место при гидролизе ХТЗ. Как видно из рисунка 1, происходит закономерное уменьшение характеристической вязкости полимера по мере увеличения времени его выдержки с ферментами. В то же время ни один из изучаемых ферментов не вызывает изменения ни относительной, ни характеристической вязкости полисахарида пектина, содержащего  $\alpha$ -гликозидные связи. Таким образом, причина падения характеристической вязкости ХТЗ не связана с присутствием в нем белковых примесей, а обусловлено наличием  $\beta$ -гликозидных связей.

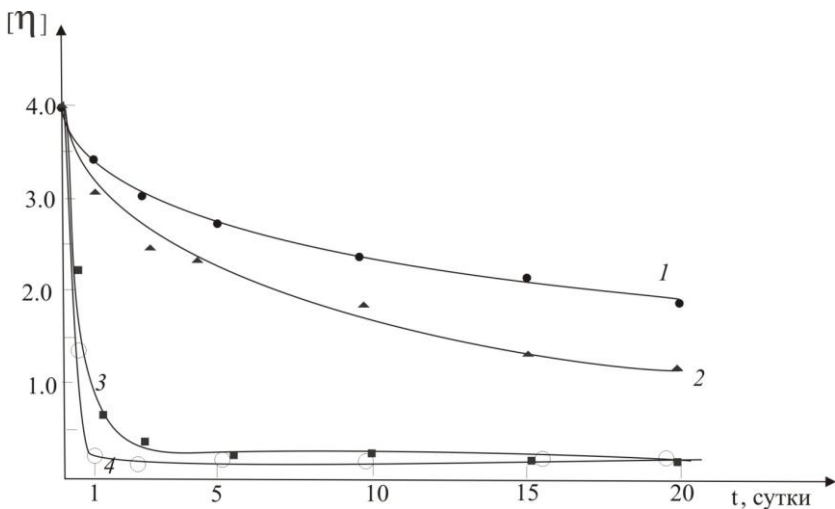


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости карбоксиметилцеллюлозы, выделенной из раствора, содержащего трипсин (1), лидазу (2), коллагеназу (3) и пепсин (4) от времени выдержки в растворе

Факт ферментативного гидролиза ХТЗ под действием изучаемых ферментов подтверждается прямым определением количества восстанавливающих сахаров. Как показали проведенные исследования, длительная (в течение 20 дней) выдержка растворов ХТЗ в уксусной кислоте в отсутствие фермента не сопровождается каким-либо изменением концентрации восстанавливающих сахаров. Напротив, выдержка растворов ХТЗ в уксусной кислоте в присутствии ферментных препаратов приводит к закономерному увеличению концентрации восстанавливающих сахаров.

Определение накопления количества восстанавливающих сахаров в процессе выдержки уксуснокислого раствора ХТЗ в присутствии ферментов позволяет рассчитать увеличение количества цепей полимера, происходящее в ходе гидролиза. Из рисунка 2 видно, что число макромолекул ХТЗ возрастает за изучаемое время в 3–6 раз, что позволяет говорить о статистическом характере процесса гидролиза.

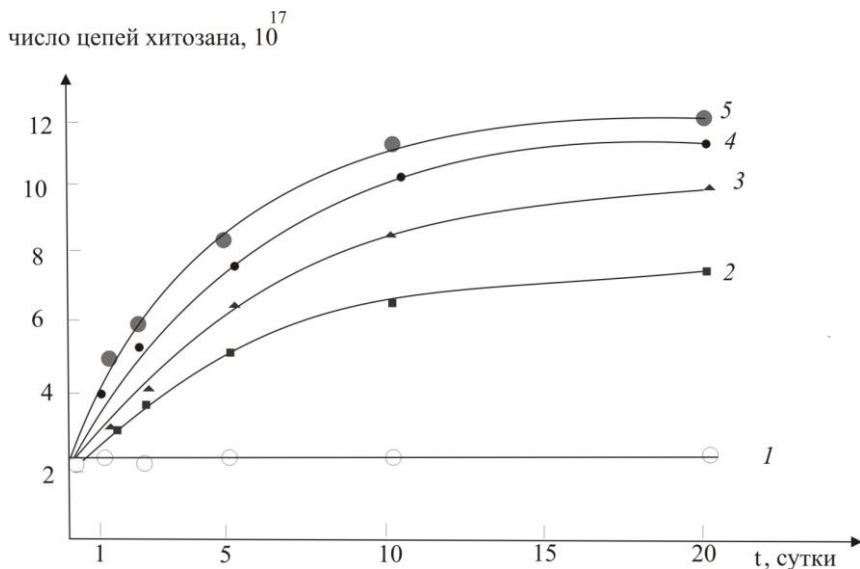


Рис. 2. Зависимость числа цепей хитозана, находящихся в 0.1 мл 0.2% раствора хитозана в 1% уксусной кислоте (1) в присутствии фермента трипсина (2), лидазы (3), коллагеназы (4) и пепсина (5) от времени выдержки раствора

Остается предположить, что во всех изученных нами ферментных препаратах присутствуют гликозидазные ферменты. Данный факт может иметь место, так как все используемые в работе ферменты получены из биоматериала. Это означает, что они могут иметь в качестве примесных ферменты, содержащиеся в лизосомах, среди которых и  $\beta$ -гликозидазы, назначение которых — лизис протеогликанов, составляющих основу соединительной ткани живых организмов.

Для всех используемых в работе ферментов было проведено определение  $\beta$ -гликозидазных активностей — общей, арил- (экзо-) и эндо-гликозидазной. Результаты определений даны в таблице. Обращает на себя внимание, что значения общей и арил-гликозидазной активности

ферментных препаратов несколько отличается от их способности гидролизовать хитозан. Данный факт можно объяснить тем, что основной вклад в изменение характеристической вязкости ХТЗ вносят только эндо-гликозидазы.

Табл. 1. Значение гликозидазных активностей используемых в работе ферментов

<b>Используемый фермент</b>	<b>Общая <math>\beta</math>-гликозидазная активность, Е/г</b>	<b>Экзо-<math>\beta</math>-гликозидазная активность, Е/г</b>	<b>Эндо-<math>\beta</math>-гликозидазная активность, Е/г</b>
трипсин	46.1	40.3	14.1
пепсин	124.5	76.5	96.1
коллагеназа	166.3	80.1	115.9
гиалуронидаза	70.1	64.2	28.8

Таким образом, в ходе работы установлено, что причина уменьшения характеристической вязкости ХТЗ и накопление восстанавливающих сахаров в деструктурированном ХТЗ в присутствии ферментных препаратов обусловлены протеканием под действием ферментов гидролиза основной цепи ХТЗ, вследствие наличия в них примесей  $\beta$ -гликозидаз.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрыбина, Г.А. Вихоревой, В.П.Варламова. М.: Изд-во Наука, 2002. – 365 с.
2. Panteleone D., Yalpani M. // In Carbohydrates and carbohydrate polymers, Analysis, Biotechnology, Modification, Antiviral, Biomedical and other application. ATL Press. 1993. P. 44-51.
3. Yalpani M., Panteleone D. An examination of the unusual susceptibilities of aminoglycans to enzymatic hydrolysis. // Carbohydrate Research. 1994. V. 256. P. 159-175.
4. Журавлева Н.В., Лукьянов П.А. Хитинолитические ферменты: источники, характеристика и применение в биотехнологии. // Вестник ДВО РАН. 2004. № 3. С. 76-86.
5. Практикум по биохимии / под ред. Северина С.Е., Соловьевой Г.А. М.: Изд –во МГУ, 1989.
6. Рабинович М.Л., Клесов А.А., Березин И.В. Вискозиметрический анализ кинетики гидролиза карбоксиметилцеллюлозы. // Биоорганическая химия. 1977. Т. 3. № 3. С. 405-414.
7. Клесов А.А., Рабинович М.Л., Сеницын А.П., Чурилова И.В., Григораги С.Ю. Ферментативный гидролиз целлюлозы. // Биоорганическая



химия. 1980. Т. 6. № 8. С. 1225-1242.

8. Кулиш Е.И., Володина В.П., Фаткуллина Р.Р., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Макромолекулярные эффекты при ферментативной деструкции хитозана в растворе. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 7. С.1277-1280.

9. Чернова В.В., Кулиш Е.И., Володина В.П., Колесов С.В. Влияние неспецифических ферментов на хитозан. // Материалы 9 Международной конференции “Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана”. М.: ВНИРО, 2008. С. 234-236.

10. Кулиш Е.И., Чернова В.В., Володина В.П., Торлопов М.А., Колесов С.В. Деградация полисахародов под действием неспецифических ферментов. // Материалы 10 Международной конференции “Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана”. Нижний Новгород: ННГУ, 2010, С. 274-278.

© В.В. Чернова, И.Ф. Туктарова, Е.И. Кулиш, 2014 г.

## **ПЛЕНОЧНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА**

А.С. Шуршина, Е.И. Кулиш

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

### **Введение**

Снижение эффективности терапии антибиотиками, наблюдающееся в последнее время, обусловлено, в основном, распространением устойчивых к ним штаммов бактерий. Полимерные производные антибиотиков могут помочь в решении данной задачи [1]. Преимущества использования полимерных производных антибиотиков очевидны в том случае, когда полимер-носитель лекарственного вещества находится в растворимой форме. Однако, не менее важно рассмотреть тот случай, когда полимер выполняет роль матрицы - носителя лекарственного вещества. В данной работе рассмотрены некоторые подходы к созданию пленочных антибактериальных покрытий на основе хитозана (ХТЗ) пролонгированного действия, пригодных для лечения хирургических, ожоговых и вялотекущих ран различной этиологии. Выбор в качестве носителя ХТЗ не случаен, так как этот полимер обладает целым спектром уникальных свойств, делающих его незаменимым для медицины полимером [2].

### **Экспериментальная часть**

В качестве объектов исследования использованы пленочные образцы ХТЗ производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия) с  $M_{sd}=334000$  (ХТЗ-1) и  $M_{sd}=115000$  (ХТЗ-2), полученные из растворов в уксусной кислоте, с

антибиотиками цефалоспоринового ряда – цефазолина натриевая соль (ЦФЗ); цефотаксима натриевая соль (ЦФТ) и аминогликозидного ряда – амикацин сульфат (АМС); гентамицин сульфат (ГМС). Для регулирования растворимости пленок ХТЗ-антибиотик в воде варьировалась природа аниона при получении солевых форм ХТЗ. В работе были проанализированы следующие пленочные образцы: ацетат хитозана (ХТЗА)-ЦФЗ и ХТЗА-ЦФТ - водорастворимые формы; сульфат хитозана (ХТЗС)-ЦФЗ - нерастворимая в воде форма; ХТЗА-амикацин хлорид (АМХ) - водорастворимая форма; ХТЗА-АМС и ХТЗА-ГМС - нерастворимые в воде формы.

Изучение взаимодействия лекарственных препаратов с ХТЗ проводилось согласно методикам, изложенным в [3,4].

### **Обсуждение результатов**

Исходя из химического строения изучаемых лекарственных соединений [5] можно предположить, что они способны образовывать с ХТЗ полимерные аддукты двух типов – комплексы ХТЗ - антибиотик за счет водородных связей и полимерные соли, образуемые в результате обменного взаимодействия. Образование комплексов будет сопровождаться закреплением некоторого количества лекарственного вещества на полимерной цепи. О том, что комплексообразование посредством водородных связей между изучаемыми лекарственными соединениями и ХТЗ действительно имеет место, свидетельствуют данные УФ- и ИК-спектроскопии. В случае же образования полимерных солей возможность «закрепления» антибиотика на макромолекуле будет определяться растворимостью соли и ее способностью к диссоциации. Так, анионы ЦФЗ и ЦФТ могут взаимодействовать с ацетатом ХТЗ с образованием солей, которые хорошо растворяются в воде. В случае использования сульфатов АМ и ГМ, вследствие двухосновности серной кислоты, можно предположить образование двух типов солей. Во-первых, нерастворимых в воде «двойных» солей - сульфатов ХТЗ-АМ или ХТЗ-ГМ, благодаря образованию которых некоторое количество антибиотика закрепляется на цепи полимера. Во- вторых, смеси солей - нерастворимого в воде сульфата ХТЗ и растворимых ацетатов АМ и ГМ.

Данные о количестве антибиотиков в полимерных аддуктах, полученных из растворов в уксусной кислоте, представлены в табл.1. Как видно из представленных данных, наибольшее количество лекарственного препарата закрепляется на макромолекулярной цепи при эквимольном соотношении компонентов в исходном растворе. Однако, пленки ХТЗ с мольным соотношением ХТЗ:лекарственное вещество 1:1 сформировать не удастся в виду их чрезвычайно низкого механического качества. Для уменьшения хрупкости пленок приходится уменьшать количество вводимого антибиотика. Вследствие отклонения соотношения

ХТЗ:антибиотик от значений равных 1:1, происходит существенное уменьшение количества антибиотика, удерживаемого полимерной цепью и смещение равновесия в сторону свободных компонентов – ХТЗ и антибиотика. Фактически это значит, что доля прочно удерживаемого полимерной цепью антибиотика неизбежно уменьшается.

Табл.1

Количество антибиотика, определенное в аддуктах реакции

Концентрация уксусной кислоты, г/дл в исходном растворе	Используемый антибиотик	Кол-во антибиотика в аддукте реакции, % масс. от вводимого количества антибиотиков для образцов			
		ХТЗ-1			ХТЗ-2
		Соотношение ХТЗ:антибиотик в исходном растворе 1:1	Соотношение ХТЗ:антибиотик в исходном растворе 1:01	Соотношение ХТЗ:антибиотик в исходном растворе 1:0,01	Соотношение ХТЗ:антибиотик в исходном растворе 1:1
1	ЦФЗ	10,1	2,2	0,6	9,2
	ЦФТ	15,9	3,0	0,9	14,1
	АМС	61,5	31,8	6,9	52,4
	ГМС	59,4	28,5	5,7	50,8
10	ЦФЗ	5,88	1,3	0,3	4,9
	ЦФТ	6,75	1,1	0,4	48,2
	АМС	57,5	26,6	5,7	46,7
	ГМС	55,8	24,0	5,2	44,8
70	ЦФЗ	3,0	0,7	0,1	2,2
	ЦФТ	3,7	0,5	0,1	1,9
	АМС	41,3	20,1	4,9	41,7
	ГМС	40,1	19,6	4,6	39,6

В таблице 2 приведены данные по значениям скорости выхода АМС и ГМС из пленочных образцов, сформированных из растворов в уксусной кислоте различной концентрации. Скорость оценивалась только для нерастворимых в воде пленок, поскольку при использовании растворимых пленок выход антибиотика определялся не диффузией лекарственного вещества из набухшей матрицы, а достаточно высокой скоростью растворения пленки.

Обращает на себя внимание следующее. Формально видна взаимосвязь между скоростью выхода антибиотиков из хитозановых пленок и их количеством, прочно закрепленном на цепи ХТЗ. Например, при увеличении концентрации уксусной кислоты, используемой в качестве растворителя, количество связанного с полимерной цепью лекарственного препарата уменьшается во всех рассматриваемых нами случаях. Соответственно этому, скорость выхода антибиотиков из нерастворимых в воде пленок увеличивается. Также, при переходе от одного образца ХТЗ-1 (более высокомолекулярного) к другому (с меньшей молекулярной массой), количество антибиотика, удерживаемого хитозановой матрицей уменьшается, и как следствие, наблюдается увеличение скорости выхода лекарственного вещества из пленки.

Табл.2

Транспортные свойства хитозановых пленок в отношении выхода лекарственного препарата

Концентрация уксусной кислоты г/дл	Используемый антибиотик	Выход, % масс./ ч для образцов хитозана	
		ХТЗ-1	ХТЗ-2
1	АМС	0,5	0,8
	ГМС	0,4	0,5
10	АМС	0,8	1, 2
	ГМС	0,5	1,8
70	АМС	1,5	3,0
	ГМС	1,3	2,2

Эффект влияния количества лекарственного средства, прочно закрепленного на хитозановой матрице, должен ярче всего проявиться при сравнении скоростей выхода антибиотиков аминогликозидного и цефалоспоринового ряда, поскольку количество аддуктов ХТЗ-АМ и ХТЗ-ГМ существенно больше, чем в том случае, когда в качестве антибиотика выступают ЦФТ и ЦФЗ. Однако пленки ХТЗ-ЦФЗ и ХТЗ-ЦФТ являются водорастворимыми, а ХТЗ-АМС и ХТЗ-ГМС – не растворяются в воде и сравнивать их друг с другом некорректно. Понятно, что если пленки в так называемой солевой форме легко растворяются в воде, а на раневой поверхности быстро разлагаются под действием ферментов, то время выделения антибактериального препарата, помещенного в такую хорошо растворимую пленку, будет определяться временем растворения этой пленки на ране. Говорить в этом случае о пролонгированной терапии смысла не имеет. Перевод ХТЗ в водонерастворимую форму позволяет

решить эту проблему. Оказалось, что при переводе ХТЗ в нерастворимую форму (путем добавления сульфата натрия), выход антибиотиков цефалоспоринового ряда составляет порядка 4% масс./час, при том, что количество прочно связанного с ХТЗ ЦФЗ составляет 2% масс (при использовании образца ХТЗ-1, 1% уксусной кислоты в качестве растворителя и соотношения ХТЗ:ЦФЗ в исходном растворе 1:1) . Напомним, что выход АМС и ГМС из нерастворимой в воде пленки составлял порядка 0,5% масс./час. Существенное снижение скорости выхода антибиотиков аминокликозидного ряда по сравнению с антибиотиками цефалоспоринового ряда объясняется очевидно именно большим количеством аддукта ХТЗ-антибиотик аминокликозидного ряда. При этом обращает на себя внимание тот факт, что и при получении водорастворимой пленки ХТЗА-АМХ, количество АМ, прочно закрепленного на цепи полимера хоть и несколько меньше (36,5% масс от исходно введенного количества АМХ), чем при использовании АМС, но все равно намного больше, чем при использовании цефалоспориновых антибиотиков.

Принципиально важным представляется тот факт, что с течением времени во всех изученных случаях изменения в спектре поглощения наблюдаются не при длине волны, соответствующей поглощению индивидуального антибиотика, а при длине волны, соответствующей поглощению полимерного комплекса. Это означает, что даже в том случае, когда формируемая пленка формально не растворима в воде, некоторое количество ХТЗ все-таки переходит в водную фазу, где и формирует комплекс с выделяемым из пленки антибиотиком. Таким образом, можно полагать, что в любом случае на раневой поверхности возможно образование *in situ* «полимерного лекарства» - аддукта ХТЗ-лекарственное вещество.

Таким образом, перевод ХТЗ в водонерастворимую форму позволяет получать пленочные антибактериальные покрытия с пролонгированным выходом лекарственного препарата, которые лишены проблем, возникающих при использовании индивидуальных антибиотиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по теме "Разработка физико-химических основ создания новых полимерных материалов биомедицинского назначения с контролируемыми сорбционными, реологическими и структурно-физическими характеристиками на основе природных и синтетических полимеров»

### Лтература

1. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. // М.: Химия. 1986.
- 2.Скрябин К.Г., Вихорева Г.А., Варламов В.П. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. // М.: Наука, 2002. – 365с.

3. Мударисова Р.Х., Кулиш Е.И., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Исследование взаимодействия хитозана с цефазолином. // Журнал прикладной химии. 2009.- Т.82, №5, С.347-349.

4. Мударисова Р.Х., Кулиш Е.И., Ершова Н.Р., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Изучение комплексообразования хитозана с антибиотиками амикацином и гентамицином. // Журнал прикладной химии. 2010.- Т.83, №6, С.1006-1008.

5. Машковский М.Д. Лекарственные средства. // Харьков:Торсинг, Т.2, 1997. – 278с.

© А.С. Шуршина, Е.И. Кулиш, 2014 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ФИЗИКА

<b>Екомасов Е.Г., Назаров В.Н., Харисов А.Т.</b> .....	<b>3</b>
ПЯТИДЕСЯТИЛЕТНИЙ ЮБИЛЕЙ ПОДГОТОВКЕ ФИЗИКОВ ТЕОРЕТИКОВ В БАШГУ	
<b>Абдуллин А.У., Акманова Г.Р.</b> .....	<b>13</b>
ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВОЙ СИСТЕМЫ ОБУЧЕНИЯ И ОЦЕНКИ УСПЕВАЕМОСТИ СТУДЕНТОВ В КУРСАХ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ «МЕХАНИКА» И «ОПТИКА»	
<b>Альмухаметова А.Р, Саметов С.П.</b> .....	<b>18</b>
ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ ФОРМЫ ВОЗМУЩЕНИЙ ВОЗДУШНОГО ПУЗЫРЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ ВБЛИЗИ СТЕНКИ	
<b>Беленкова Т.Е., Чернов В.М.</b> .....	<b>22</b>
СТРУКТУРНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ ГРАФИНОВЫХ СЛОЕВ	
<b>Габдрахманова Л.А.</b> .....	<b>28</b>
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КОБАЛЬТЕ	
<b>Гайфуллина А.С., Лопатюк А.В.</b> .....	<b>36</b>
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК Х- ОБРАЗНОГО ОПТИЧЕСКОГО ОТВЕТВИТЕЛЯ С ОБЛАСТЬЮ СУЖЕНИЯ	
<b>Гильманов С.А.</b> .....	<b>39</b>
ОБ ОДНОМ ПОДХОДЕ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧИ О РАЗЛИВЕ ЖИДКОСТИ НАД ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ	
<b>Гильманов С.А., Гараев Р.Р.</b> .....	<b>43</b>
РАСТЕКАНИЕ ЖИДКОСТИ ПО ПАРАБОЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ	
<b>Гильманов С.А., Мансурова Р.А.</b> .....	<b>48</b>
ПЛОСКО-ОДНОМЕРНЫЙ РАЗЛИВ С УЧЕТОМ ВПИТЫВАНИЯ В ГРУНТ	
<b>Грешняков В.А., Беленков Е.А.</b> .....	<b>52</b>
АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ, ОБРАЗУЕМЫЕ ИЗ ТРЕХМЕРНЫХ ГРАФИТОВ	

<b>Гундеров Д.В., Чуракова А.А., Заманова Г.И., Фазлыева З.Ч., Шайхутдинова Л.Н., Лукьянов А.В., Ганиев М.М., Рааб Г.И.....</b>	<b>61</b>
СКОРОСТНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ СПЛАВОВ TiNi.	
<b>Гущарина Н.В., Соколовский В.В., Загребин М.А., Бучельников В.Д...67</b>	<b>67</b>
ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ В СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА Ni-Mn-In В РАМКАХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОГО ПОДХОДА	
<b>Даукаев Т.Р., Закирьянов Ф.К.....</b>	<b>73</b>
УПРАВЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЕМ КИНКА УРАВНЕНИЯ sin-ГОРДОНА В ПОЛЕ ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННОЙ ВНЕШНЕЙ СИЛЫ	
<b>Дервянко С.А., Загребин М.А.....</b>	<b>78</b>
РЕЛАКСАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ СПЛАВА Ni2- XPTXMGNA	
<b>Захаров Ю. А.....</b>	<b>82</b>
РАСЧЁТ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ОБЪЁМНЫХ ЗАРЯДОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ	
<b>Кильдибаева С.Р.....</b>	<b>90</b>
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПУЗЫРЬКОВ МЕТАНА	
<b>Ключникова М.А., Бучельников В.Д., Загребин М.А., Соколовский В.В.....</b>	<b>94</b>
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРВОПРИНЦИПНЫМИ МЕТОДАМИ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА ГЕЙСЛЕРА Fe-Ni-Mn-Al	
<b>Кудабаева З.Ю., Лопатюк А.В.....</b>	<b>100</b>
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЛОКОННО-ОПТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПЕРЕДАЧИ С УСИЛИТЕЛЕМ EDFA	
<b>Лобастова С.А., Гимаева К.Ф., Тихонова Т.В. ....</b>	<b>103</b>
ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОКАРСТА В СЛОИСТЫХ МЕРЗЛЫХ ГРУНТАХ	
<b>Лобастова С.А., Пушкарева Т.А., Вороненко Е.С.....</b>	<b>109</b>
ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОЭРОЗИИ ДЛЯ СЛОИСТЫХ ГРУНТОВ КРИОЛИТОЗОНЫ	



<b>Лопатюк А.В.</b> .....	<b>115</b>
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ МНОГОКАНАЛЬНОГО РАЗВЕТВИТЕЛЯ С РАЗЛИЧНЫМИ ТИПАМИ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ</b>	
<b>Маркелов Ф.З., Акманова Г.Р.</b> .....	<b>120</b>
<b>ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛОМБИРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	
<b>Мирошниченко В.Ю. Бухмастова С.В. Мусин А.А.</b> .....	<b>124</b>
<b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ВЫСОКОВЯЗКОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЖИДКОСТИ</b>	
<b>Мукашев К.М.</b> .....	<b>129</b>
<b>ПЛОТНОСТЬ ИМПУЛЬСНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛАХ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ</b>	
<b>Мукашев К.М., Садыков Т.Х., Новолодская О.А.</b> .....	<b>135</b>
<b>ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОРОГА РЕГИСТРАЦИИ ГАММА-КВАНТОВ НА БЫСТРОТНЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ</b>	
<b>Мухаметдинова О.Э., Автокротова Е.В., Исанбердина Л.Р., Ситдиков О.Ш., Маркушев М.В.</b> .....	<b>141</b>
<b>ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОГО РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1570С</b>	
<b>Назмутдинов А.Ф., Назмутдинов Ас.Ф.</b> .....	<b>146</b>
<b>ДВУХФАЗНОЕ ТЕЧЕНИЕ ВОЗДУХА И ВОДЫ В ШИРОКОЙ ЩЕЛИ В ОДНОМЕРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ</b>	
<b>Назмутдинов А.Ф., Назмутдинов Ас.Ф.</b> .....	<b>150</b>
<b>ОСОБЕННОСТИ УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ</b>	
<b>Низаева И.Г., Абдрахимова В.И.</b> .....	<b>155</b>
<b>РАСЧЕТ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТА СМЕСИ ГАЗОВ</b>	
<b>Пушкин М.С., Танкеев А.П., Иноземцев А.В.</b> .....	<b>160</b>
<b>САМОПОДОБНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ПРИ СВАРКЕ ВЗРЫВОМ; ИХ ФРАКТАЛЬНАЯ РАЗМЕРНОСТЬ</b>	

<b>Сагадеева А.Д., Богданова О.В., Алдошина Н.Д.....</b>	<b>170</b>
<b>МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ</b>	
<b>Садыхов Т.Х., Мукашев К.М., Покровский Н.С., Застрожнова Н.Н., Новолодская О.А., Таутаев Е.М.....</b>	<b>174</b>
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПИОННЫХ КЛАСТЕРОВ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ КОСМИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ</b>	
<b>Садыхова Л.А.....</b>	<b>179</b>
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В СЛОИСТЫХ ОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ</b>	
<b>Салихов Т.Р., Юмагузин Ю.М.....</b>	<b>185</b>
<b>ЭЛЕКТРОФИЗИКА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИАНИЛИНА</b>	
<b>Самарбаева Г.И., Акманова Г.Р.....</b>	<b>189</b>
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИИ В ДВУМЕРНЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ CuCrS<sub>2</sub> - AgCrS<sub>2</sub></b>	
<b>Сельтикова Е.В., Мусин А.А.....</b>	<b>195</b>
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ НАСЫЩАЮЩЕЙ ПЛАСТ НЕФТИ НА ДИНАМИКУ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ВНУТРИПЛАСТОВОГО ГОРЕНИЯ</b>	
<b>Султанов И.Ф.....</b>	<b>201</b>
<b>ИНДИКАЦИЯ ОГРОМНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРЕ НИКЕЛЬ-ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИД ПРИ ПОМОЩИ КОНТАКТНОГО НАПРЯЖЕНИЯ</b>	
<b>Хашпер А. Л.....</b>	<b>204</b>
<b>ПРОГРАММНОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ КАРОТАЖНЫХ ДИАГРАММ</b>	
<b>Юлмухаметова Р.Р., Мусин А.А.....</b>	<b>209</b>
<b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ВОДЫ С ОСАДКООБРАЗУЮЩИМ РЕАГЕНТОМ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ</b>	
<b>Яруллин Р.К. Чернякова Е.В.....</b>	<b>215</b>
<b>ЦИФРОВАЯ СКВАЖИННАЯ ШУМОМЕТРИЯ ПРИ КОНТРОЛЕ ЗА РАЗРАБОТКОЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ</b>	

## ХИМИЯ

- Бабаев М.С.....221**  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ
- Вакулин И.В., Талипов Р.Ф., Купова О.Ю., Зильберг Р.А., Пасько П.А., Талипова Г.Р., Вакулина А.И.....227**  
ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ «ДИОКСАНОВОГО» МЕТОДА ПРОИЗВОДСТВА ИЗОПРЕНА В УСЛОВИЯХ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА
- Вакулин И.В., Зильберг Р.А., Талипова Г.Р., Вакулина А.И.....232**  
КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ УСКОРЕНИЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ
- Валиев Д.Р., Аскарлова А.З., Базунова М.В.....237**  
ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СУКЦИНАТА ХИТОЗАНА И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ЛИОФИЛЬНЫХ ЗОЛЕЙ
- Гайнуллина Ю.Ю., Гуськов В.Ю., Шаяхметова С.Т., Кудашева Ф.Х..241**  
АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕЛАМИНОМ СОРБЕНТОВ ПО ДАННЫМ ОБРАЩЁННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
- Гарифуллина Г.Г., Бирюкова А.А.....253**  
СИНЕРГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИИ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА ДОБАВКАМИ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И АРОМАТИЧЕСКОГО АМИНА
- Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н.....255**  
АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЕДИНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКЗАМЕНА ПО ХИМИИ В РБ ЗА 2014 ГОД
- Зильберг Р.А., Храмилова А.В., Сидельников А.В., Яркаяева Ю.А.....260**  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНТИАРИТМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ НА ЭЛЕКТРОДАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАМИ

<b>Зильберг Р.А., Сидельников А.В., Яркаяева Ю.А, Храмилова А.В., Носовская И.И.....</b>	<b>265</b>
<b>МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАМИ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ АНТИАРИТМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ</b>	
<b>Иванов А.Н., Хамзин И.Р., Сайтмуратов П.С., Исламутдинова А.А.....</b>	<b>270</b>
<b>ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА</b>	
<b>Хайруллина А.И., Жукова А.Н., Шарипова Э.А., Базунова М.В.....</b>	<b>275</b>
<b>АМФИФИЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МЕТИЛАКРИЛАТА И ХИТОЗАНА</b>	
<b>Чернова В.В., Шуршина А.С., Кузина Л.Г., Кулиш Е.И.....</b>	<b>282</b>
<b>КИСЛОТНОСТЬ СРЕДЫ КАК ФАКТОР ВЛИЯНИЯ НА КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ ХИТОЗАНА И ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ</b>	
<b>Чернова В.В., Туктарова И.Ф., Кулиш Е.И.....</b>	<b>288</b>
<b>ГИДРОЛИЗ ХИТОЗАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕКОТОРЫХ НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ</b>	
<b>Шуршина А.С., Кулиш Е.И.....</b>	<b>293</b>
<b>ПЛЕНОЧНЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА</b>	

*Для заметок*

*Научное издание*

**Фундаментальная математика  
и ее приложения в естествознании**

**VII Международная школа-конференция  
для студентов, аспирантов и молодых ученых**

**(Уфа, 12-16 октября 2014 г.)**

**Научные статьи**

**СБОРНИК ТРУДОВ  
ТОМ II  
ФИЗИКА. ХИМИЯ**

*Редактор Е.В. Полякова  
Корректор А.И. Николаева*

*Лицензия на издательскую деятельность  
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 27.11.2014 г. Формат 60x84/16.  
Усл. печ. л. 13,11. Уч.-изд. л. 13,68.  
Тираж 50 экз. Изд. № 215. Заказ 530.

*Редакционно-издательский центр  
Башкирского государственного университета  
450076, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*

*Отпечатано на множительном участке  
Башкирского государственного университета  
450076, РБ, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.*



