

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

**ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ МАТЕМАТИКА  
И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В ЕСТЕСТВОЗНАНИИ**

*VIII Международная школа-конференция  
для студентов, аспирантов и молодых ученых  
(Уфа, 27 сентября-1 октября 2015 г.)*

**СБОРНИК ТРУДОВ**

**ТОМ II  
ФИЗИКА. ХИМИЯ  
МАТЕМАТИКА  
Научные статьи**

**УФА  
РИЦ БашГУ  
2015**

УДК 51+53  
ББК 22.1+22.3  
Ф94

*Сборник издан при финансовой поддержке РФФИ  
(проект № 15-31-10359\_мол\_э)  
и за счет внебюджетных средств БашГУ*

***Редакционная коллегия:***

д-р физ.-мат. наук, профессор **Б.Н. Хабибуллин** (*отв. редактор*);  
д-р физ.-мат. наук, профессор **Е.Г. Екомасов** (*отв. редактор*);  
канд. физ.-мат. наук, доцент **Ф.К. Закирьянов**;  
канд. хим. наук, доцент **В.В. Чернова**;  
ассистент **Л.А. Габдрахманова**

**Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании:**

VIII Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых (г. Уфа, 27 сентября-1 октября 2014 г.): сборник трудов: в 2 т. Т. 2. Физика. Химия. Математика / отв. редакторы Е.Г. Екомасов, Б.Н. Хабибуллин. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2015. - 218 с.

ISBN 978-5-7477-3967-3

В сборнике трудов помещены научные статьи участников VIII 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 978-5-7477-3967-3

© БашГУ, 2015 г.

**ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СПЛАВОВ**

**$\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  и  $\text{Li}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$**

<sup>1</sup>Абдрафикова Р.И., <sup>1</sup>Ишембетов Р.Х., <sup>2</sup>Кубенова М.М.

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

На рис. 1 представлена температурная зависимость электронной проводимости сплава  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  в изотермических условиях в интервале температур от комнатной до 773К.

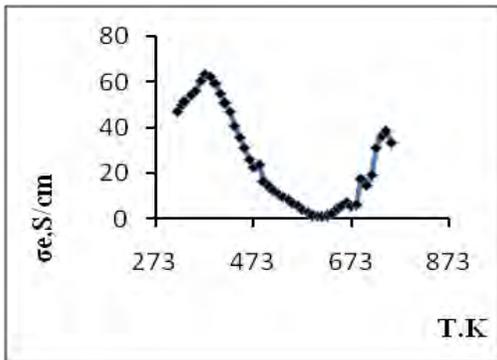


Рис. 1. Температурная зависимость электронной проводимости  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$

В интервале температур от комнатной до 373К наблюдается полупроводниковая

зависимость электронной проводимости, а в интервале температур от 373 К до 600 К зависимость меняется на металлическую, которая при дальнейшем повышении температуры опять переходит в полупроводниковую. На рис. 2 представлены температурные зависимости

электронной проводимости  $\sigma_e$  для сплава  $\text{Li}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$ . Видно, что графики похожи, за исключением того, что величина проводимости на порядок меньше чем в случае с  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ . Таким образом, увеличение содержания лития от  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  до  $\text{Li}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$  приводит к резкому понижению электронной проводимости. Понижение электропроводности (более

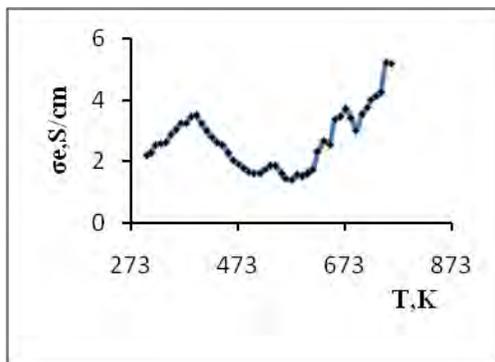


Рис. 2. Температурная зависимость электронной проводимости  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$

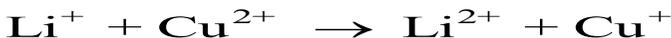
чем на порядок) при замещении меди литием в  $\alpha\text{-Cu}_{2-\delta}\text{S}$  можно объяснить следующим образом [1]. В нестехиометрическом сульфиде меди недостаток положительного заряда в кристаллической решетке компенсируется образованием ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  статистически распределены по кристаллической решетке. Это способствует осуществлению реакций электронного обмена, которые символически можно представить уравнением:



Такие реакции не требуют значительной энергии активации. Перескоки электронов с ионов  $\text{Cu}^+$  на ионы  $\text{Cu}^{2+}$  обеспечивают перемещение дырки через кристалл.

В сплаве  $\text{Li}_x\text{Cu}_{(2-x)-\delta}\text{S}$  ионы лития, встраиваясь в решетку вместо ионов  $\text{Cu}^+$ , затрудняют осуществление реакции электронного обмена. Энергия вторичной ионизации у лития (75.62 эВ) намного больше, чем у меди (20.29 эВ), поэтому вероятность образования ионов  $\text{Li}^{2+}$  намного ниже.

Реакция типа



сильно затруднена, т.е. затруднен обмен электронами между катионами меди и лития. Таким образом, внедренные ионы лития, являясь центрами рассеяния, снижают подвижность дырок. Увеличение концентрации лития ведет к понижению электропроводности.

Из вспомогательных графиков температурных зависимостей проводимостей твердого раствора  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  в координатах  $\ln\sigma_c$  ( $\ln T$ ) можно определить механизм рассеяния. Если считать, что падение проводимости с температурой обусловлено только снижением подвижности  $\mu_c$  носителей, из графиков  $\mu_c \sim T^{-1.56}$ , что свидетельствует о преобладании в  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  рассеяния на тепловых колебаниях решетки.

В структурно- разупорядоченных электронно-ионных полупроводниках типа  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  существует уникальная возможность, используя метод кулонометрического титрования, изучать зависимость физических свойств непосредственно от уровня Ферми, так как ЭДС электрохимической ячейки типа  $\text{Cu}/\text{CuBr}/\text{Cu}_2\text{S}/\text{C}$  представляет собой высоту уровня Ферми в фазе относительно его уровня в чистой меди.

Электронная проводимость твердых растворов также была изучена как функция положения уровня Ферми (рис. 3). Это позволило получить

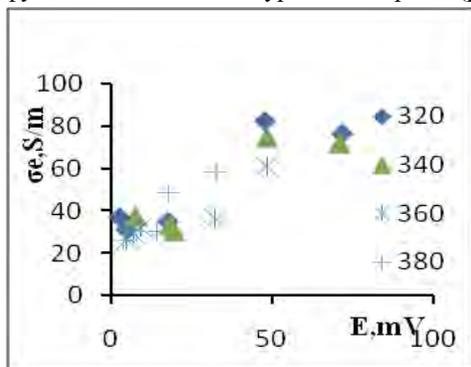


Рис. 3. Электронная проводимость  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  в зависимости от уровня Ферми

дополнительную информацию о формировании электронных свойств изучаемых материалов.

Электронные свойства сплавов  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ ,  $\text{Li}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$  изучались методами кулонометрического титрования ячейкой типа C/CuBr/ $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}/\text{C}$  при вводе и выводе меди из этих составов. Электронная проводимость и электронная термо-эдс исследовались при различных степенях

нестехиометричности( $\delta$ ) и при различных температурах(Рис. 4)

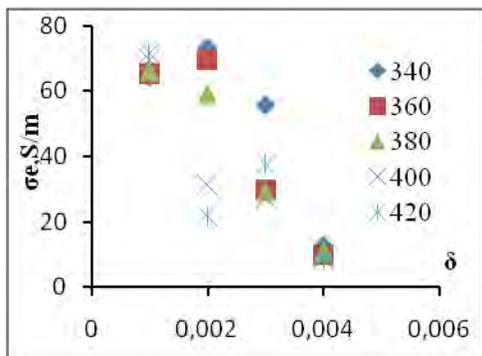


Рис. 4. Зависимость электронной проводимости сплава  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$  от степени нестехиометричности при различных значениях температуры

Можно предполагать, что в  $\text{Li}_{0.06}\text{Cu}_{1.94}\text{S}, \text{Li}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$  при вводе атомов меди в катионную подрешетку, ведет к уменьшению числа вакансий, наличие которых определяет высокую p-электронную (дырочную) проводимость. Уменьшение концентрации вакансий ведет к соответствующему падению электронной проводимости

## Литература

1. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Под. ред. Н.Х.Абрикосова, В.Ф.Банкиной, Л.В.Порецкой и др. - М.: Наука, 1975. - 219 с.

© Абдрафикова Р.И., Ишембетов Р.Х., Кубенова М.М., 2015 г.

УДК 536

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ag}_x\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$ ( $x=0,01;0,02;0,03;0,04$ ) ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА МЕТОДАМИ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

<sup>1</sup>Абдрафикова Р.И., <sup>1</sup>Ишембетов Р.Х., <sup>2</sup>Кубенова М.М.

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

Образцы для измерений коэффициента термо-э.д.с. и электропроводности готовили в форме параллелепипеда с размерами  $2.5 \times 0.5 \times 0.3$  см. Спрессованные таблетки подвергались отжигу при  $300\text{--}400$  °С в течение 6-8 часов в атмосфере аргона.

Электронную проводимость измеряли двухзондовым методом на постоянном токе. При измерениях использовалась методика подавления ионной составляющей проводимости с помощью электронных фильтров.

Сплавы имеют смешанную электронно-ионную проводимость, однако числа переноса ионов для них не превышает нескольких процентов. Определяющий вклад электропроводности является электронный перенос, хотя и ионная проводимость в этих составах чрезвычайно высока и

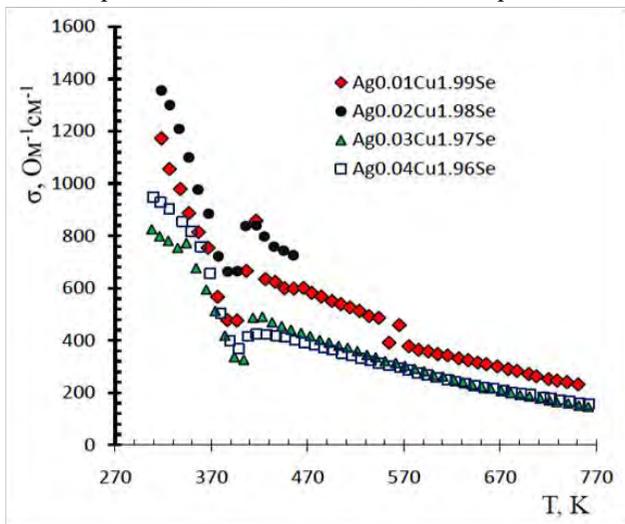


Рис. 1. Температурная зависимость электронной проводимости легированных серебром селенидов меди  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$  ( $x=0,01;0,02;0,03;0,04$ ).

достигает 3-4 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>.

На рис. 1. представлены графики температурной зависимости электронной проводимости легированных серебром селенидов меди Ag<sub>x</sub>Cu<sub>(2-x)</sub>Se (x=0,01;0,02;0,03;0,04,). Как видно из графиков в исследованном интервале температур электронная проводимость всех составов в основном уменьшается с возрастанием температуры. т.е.имеет металлический характер проводимости. В температурном интервале 380-400К металлический характер проводимости меняется на полупроводниковый , мы видим активационный процесс вызываемый структурными превращениями в сплавах, видимо. связанный с переходом кристаллической решетки в гранцентрированную кубическую фазу (ГЦК) [1].При дальнейшем увеличении температуры активационный процесс исчезает и характер проводимости возвращается к металлическому. Видно из графиков. что если в начале (300-340К) разброс проводимости образцов большой (600 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>) , то после фазового перехода разброс проводимости уменьшается до 100 Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> и даже меньше.

Из построенных вспомогательных графиков (рис.2)для сплава Ag<sub>0,04</sub>Cu<sub>1,98</sub>Se в координатах Ln(σ) от Ln(T) для определения механизмов рассеяния носителей в предположении постоянной концентрации носителей следует, что в узком температурном интервале от 310 до 340К, преобладает рассеяние. на акустических фононах ( $\mu \sim T^{-1.2}$ ). При более высоких

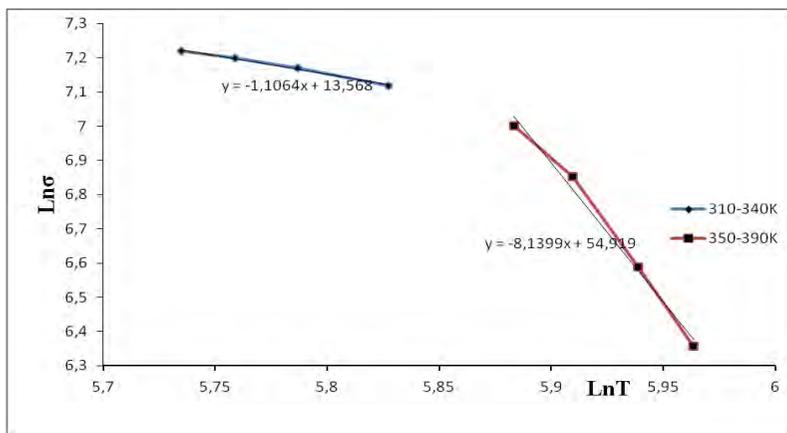


Рис. 2. Температурная зависимость электронной проводимости сплава Ag<sub>0,04</sub> Cu<sub>1,98</sub> Se в координатах Ln(σ) от Ln(T)

температурах от 350 до 390 К наблюдается ( $\mu \sim T^{-8.1}$ ), столь сильная зависимость от температуры не объясняется хорошо известными механизмами рассеяния носителей в полупроводниках. Причиной может быть рост с температурой эффективной массы плотности состояний в

валентной зоне, как это происходит в  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Возможно, что здесь, как и в  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  преобладает рассеяние на экранированном кулоновском потенциале вакансий, а также эффективная масса дырок существенно возрастает с ростом температуры.

Были изучены влияние изменения составов при выводе серебра из сплавов  $\text{Ag}_{0.02}\text{Cu}_{1.98}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$  на электронную проводимость с помощью методов кулонометрического титрования при помощи

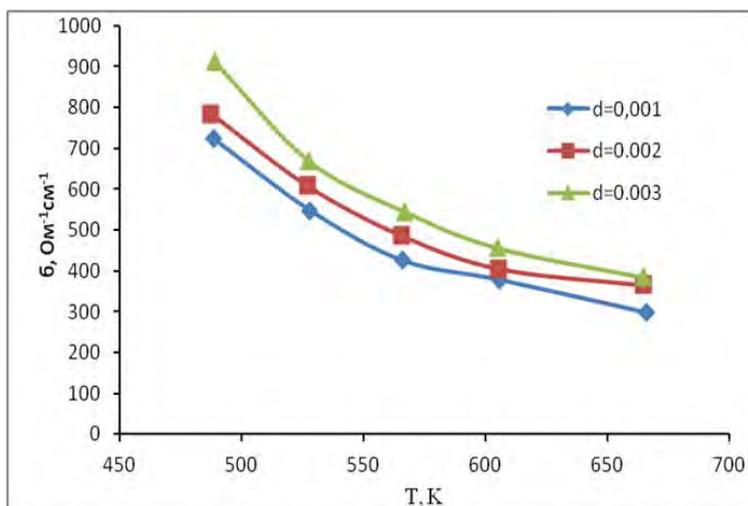


Рис. 3. Температурная зависимость электронной проводимости  $\text{Ag}_{0.04-d}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$  ( $d=0.001$ ;  $0.002$ ;  $0.003$ ;) )

электрохимической ячейки типа  $\text{Pt}/\text{AgI}/\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}/\text{Pt}$  в температурном интервале от 450 К до 660 К.

На рис.3.представлены графики температурных зависимостей электронной проводимости для состава  $\text{Ag}_{0.04-d}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$  ( $d=0.001$ ;  $0.002$ ;  $0.003$ ;) )

Характер электронной проводимости при титровании не изменился , т.е. имеет металлический характер. При выводе серебра электронная проводимость возрастает, что связано с увеличением вакансий, а вместе с ними и дырок.

При сравнении графиков. можно заметить, что и общая проводимость также возрастает: при температуре 600 К электронная проводимость стала равна  $400 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  против  $200 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  .

В структурно- разупорядоченных электронно-ионных полупроводниках типа  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  существует уникальная возможность, используя метод кулонометрического титрования, изучать зависимость физических свойств

непосредственно от уровня Ферми, так как ЭДС электрохимической ячейки типа  $\text{Cu}/\text{CuBr}/\text{Cu}_2\text{Se}/\text{C}$  представляет собой высоту уровня Ферми в фазе относительно его уровня в чистой меди.

На рис.4 представлен график электронной проводимости в зависимости от ЭДС ячейки  $\text{C}/\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}/\text{C}$ , т.е. от уровня Ферми. При температурном возрастании эдс ячейки происходит уменьшение

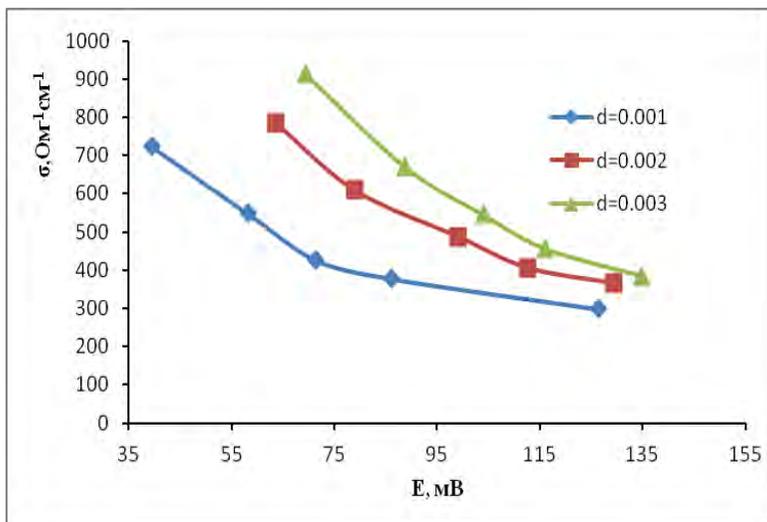


Рис. 4. Электронная проводимость сплава  $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$  в зависимости от эдс ячейки  $\text{C}/\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}/\text{C}$

электронной проводимости, что связано с движением уровня Ферми в сторону зоны проводимости.

### Литература

Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе / Под. ред. Н.Х.Абрикосова, В.Ф.Банкиной, Л.В.Порецкой и др. - М.: Наука, 1975. - 219 с.

© Абдрафикова Р.И., Ишембетов Р.Х.,  
Кубенова М.М., 2015 г.

## **СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВОЙ СИСТЕМЫ ОБУЧЕНИЯ И ОЦЕНКИ УСПЕВАЕМОСТИ СТУДЕНТО В КУРСАХ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ**

Абдуллин А.У., Акманова Г.Р.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В недавней статье авторы оценили опыт использования модульно-рейтинговой системы обучения (МРС) в преподавании курсов общей физики [1]. Были подчеркнуты несомненные преимущества такой системы обучения и оценки знаний. Однако используемая система имеет и ряд явных минусов. Часть этих недостатков неустранима и является как бы «родимыми пятнами» этой системы. Другие, по нашему мнению, могут быть устранены или минимизированы стараниями преподавателей или изменениями в Положении о МРС. Перспективам исправления этих недостатков в преподавании курсов общей физики и посвящена настоящая статья.

Преподавание курсов общей физики в классическом университете построено таким образом, что в процессе обучения должны органично сочетаться лекции, лабораторные и практические занятия и самостоятельная работа студентов. Сбалансированность объемов различных видов занятий – вопрос отдельный, большой и, вообще говоря, выходящий за рамки данной статьи. Однако обойти перераспределение учебных часов в пользу самостоятельной работы студентов (СРС) невозможно, тем более что это косвенно увязывается с внедрением МРС (увеличение количества проверочных материалов, постоянный текущий контроль самостоятельной работы и т.д.).

Вопрос «оптимизации» (читай – сокращения количества учебных часов) связывается с уменьшением аудиторной нагрузки на студента и увеличением количества часов на самостоятельную работу. Авторы уверены, что граница разумного уменьшения количества аудиторных часов уже пройдена. Перераспределение количества учебных часов ведет фактически к дистанционным методам обучения с развитой системой оценочных тестов и заданий. И это происходит в преподавании студентам очной формы обучения! Между тем, совершенно очевидно, что перенос центра тяжести на СРС совершенно невозможен без изменения структуры занятости преподавателя. Если мы идем по пути увеличения СРС, пропорционально необходимо увеличивать трудовые затраты преподавателя на проведение консультаций. Эффективность самостоятельной работы студентов без возможности регулярных консультаций у преподавателя вызывает большие сомнения. Такая работа должна вестись по принципу «тьюторства» с резким увеличением часов на контроль самостоятельной работы (КСР) и, что не менее важно, с запасом аудиторного времени и

фонда. Обойтись 1-2 часами на КСР в семестр с очевидными проблемами с аудиторным временем просто нереально.

Поскольку отчетность по курсам общей физики предполагает зачеты по решению задач и общему физическому практикуму и экзамен, то параллельно используются три рейтинг-плана. После ликвидации «детских болезней» системы в 2012 году было решено, что если 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.

После такого нововведения зачет по решению задач фактически превратился в то, что он представлял собой до введения МРС. (Отдельного итогового зачета по решению задач и так никто не устраивал, а зачет выставлялся по итогам двух-трех контрольных работ при условии нормальной посещаемости.) И это, по нашему мнению, совсем не плохо. ***МРС показала себя с лучшей стороны при применении к дисциплине в целом (общий рейтинг с итогом в виде экзамена), но вот для зачетов, имеющих функцию допуска к экзамену, она не годится.*** Поэтому и увеличение минимального балла рейтинга для выставления зачета с 45 баллов до 60 баллов вызывает серьезную озабоченность. Для дисциплин, по которым основной формой отчетности является только зачет, такое изменение очень актуально и востребовано. Но стремление к унификации всех зачетов и рейтингов сыграло здесь плохую шутку с зачетами, которые не имеют выраженного самостоятельного значения, а по сути являются допуском к экзамену по курсу. К таким зачетам, конечно, относится и зачет по решению задач. Этот зачет всегда считался для студентов крайне сложным и порой получить его было труднее, чем тройку на экзамене. Кроме того, всегда считалось, что оценка «зачтено» по зачету соответствует оценке «удовлетворительно» по экзамену. Теперь же решением УМУ путиндорозки этих оценок разошлись: тройка по курсу «в целом» по-прежнему 45 баллов, а вот зачет вырос до целых 60 баллов. В условиях ежегодного ухудшения качества первокурсников это приводит к увеличению количества не допущенных в срок к экзамену. Если в 2012 году к экзамену в срок по курсу механики не было допущено 15% студентов из-за отсутствия зачета по решению задач, то в 2014 году на экзамен «в срок» не попали уже четверть (25%) студентов.

Небольшое отступление по поводу унификации «всех и вся». Любопытный преподаватель может «пошарить» по интернету и убедиться, что почти все наши ведущие вузы в той или иной степени применяют текущую аттестацию студентов (от аттестационных процедур раз в месяц без какого-либо вклада в итоговую оценку до полноценной модульно-рейтинговой системы в понимании нашего УМУ). Но как?

МГУ, например, применяет только текущую аттестацию студентов (раз в месяц), которая более ориентирована на нашу старую «потерю связи студента с факультетом» для мотивации отчисления студентов в течение семестра. Физтех (МФТИ) применяет эту систему только частично, и вот это «частично» для нас и представляется очень важным. В Долгопрудном «процветает» «вольница» по кафедрам, которая не нарушает стройности всего «Физтеха». В МФТИ систему, подобную нашей, применяют только некоторые кафедры по курсам, за преподавание которых они отвечают. Мы о такой вольнице и не мечтаем. Но ведь учесть специфику преподавания на различных факультетах можно. ***Надо, чтобы было удобно не контролирующим сотрудникам УМУ, а студентам и преподавателям!*** Так, например, у всех естественных факультетов появились очевидные проблемы в оценке лабораторных занятий.

Вообще, во многом преподаватели стали просто игнорировать эту систему, внешне выдерживая все необходимые параметры. И такая своеобразная «итальянская забастовка» происходит не только в нашем университете. В таком случае есть два варианта. Первый вариант – «черномырдинский» - «хотели, как лучше, а получилось как всегда (если вы помните, был такой премьер-министр)». То есть все-таки ошибка. Или другой вариант. Система создана для тех, кто ее создавал. То есть, как утверждается в давнишней игре «Цивилизация», «бюрократия воспроизводит бюрократию, чтобы удовлетворять потребности возросшей бюрократии». В масштабе университета слово «бюрократия» звучит высокопарно и, кажется, неуместно. Но посчитайте, сколько дополнительных «единиц» в АУП появилось за последние годы. Мы все-таки считаем, что имеем дело с третьим вариантом. То есть намерения благие, административный аппарат под это дело не раздувается, и все дело в «применении».

Второй обязательный зачет, являющийся допуском для экзамена по общей физике, – зачет по общему физическому практикуму. По нему, как мы усвоили из изменений в Положении о МРС, не должно быть текущего контроля. ***Но весь фокус в том, что в этом виде занятий текущий контроль не просто необходим, а он и есть единственный вид контроля.***

Давайте разберемся! Виды контроля подразделяются на текущий, рубежный и итоговый. Ну, с итоговым контролем все ясно: это или зачет (с билетами, если таковой есть) или экзамен (обязательный элемент). Рубежный контроль в общем рейтинге обычно предполагает коллоквиум или большой «рубежный» тест. По практическим занятиям (решению задач) он естественно представляется обычной контрольной работой по решению задач. А вот что такое рубежный контроль по физпрактикуму (да и любому лабораторному курсу)?

Что представляет собой физический практикум? 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. Кто-то занимается кинематикой, а другой уже «борется» с движением твердого тела; один мучается с линзами, а другой уже «вращает» поляризацию. Как приходится поступать составителю рейтинг-планов по физпрактикуму? Один балл он отдает на допуск к работе, еще пару баллов – на выполнение работы, оставшиеся 5-7 баллов (в зависимости от количества плановых работ) – на сдачу работы, которая подразумевает проверку расчетов и сдачу теории по работе. Безусловным критерием зачета все преподаватели считают выполнение *всех* лабораторных работ. И это вполне оправданно! Разногласия в том, как оценивать выполнение работ. Если следовать духу и букве МРС, то отличная сдача части работ может освободить хорошего студента от сдачи другой части работ. К примеру, сдав 10 работ по максимуму, он освобождается от сдачи оставшихся двух работ. С точки зрения студента, выигрыш налицо. А что думают преподаватели? Здесь мнения разделяются даже в рамках этой отдельно взятой статьи. Доцент Г. Акманова считает, что студент в любом случае должен сдать все работы. И логика здесь та же, что и для выполнения всех работ по курсу (охват теории по всему курсу). Доцент А. Абдуллин считает, что надо дать возможность студенту использовать плюсы МРС для освобождения от части «обязаловки». Надо сказать, что пока всюду побеждает первый автор (Г.Акманова). В том смысле, что МРС фактически игнорируется и в этом виде занятий. (Любителям простых решений – ни один ответственный лектор не возьмется прибавить баллы в общий рейтинг за физпрактикум). Плохо ли это? Мы считаем, что нет. Надо только как-то официально это обозначить!

Давно назрело требование увеличения роли экзамена. Десятилетиями перепевавшееся «от сессии до сессии живут студенты весело, а сессия всего два раза в год» для трети студентов превратилось в дежурную процедуру (почти по Цезарю): пришел, увидел, получил. И в том, что студент без процедуры сдачи экзамена получает оценку, нет ничего плохого. Плохо то, что ему не нужно большего! Особенно это заметно по результатам сдачи экзамена по математическим дисциплинам на 1 курсе в 2014 году, когда почти все студенты поголовно получили четверки. То есть математикам ставить пятерку совесть не позволяет, а тройку – жалость. Авторы статьи, напротив, всех студентов настраивали на улучшение своих показателей, хотя это и приводило к значительным дополнительным затратам времени. Так, перед экзаменационной сессией авторы устраивали дополнительные проверочные работы не только для тех, кому было необходимо «добрать»

баллы до допуска, но и для тех, кто был в пределах досягаемости зоны «четверки» и «пятерки». Среди первокурсников 2014 года в таких дополнительных тестах и контрольных работах приняло участие 70% студентов. И на экзамене они старались «выцарапать» более высокий балл! По нашему мнению, так и должно быть.

Как УМУ решило увеличить вес экзамена? Полумерами. С сентября 2014 года оценку «отлично» можно поставить, только если из 80 необходимых баллов 20 будут набраны на экзамене (из 30). Как будет выглядеть преподаватель, поставивший в графе «итоговый балл» 85 баллов, а в зачетку «хорошо»? Кроме того, это формально противоречит градации оценок, принятой тем же Положением о МРС. Ну не может 85 баллов равняться оценке «хорошо»! Разумеется, что такое «нововведение» по увеличению веса экзамена было дружно проигнорировано всеми преподавателями.

Наконец, стоит вернуться к вопросу о минимальном балле допуска к экзамену. Статистика нескольких последних лет показывает, что слишком высокий порог отсекает от сдачи экзамена даже тех, кто получил зачеты по решению задач и по физпрактикуму. С другой стороны, для тех, кто «прорвался» на экзамен с минимальной планкой, экзамен превращается почти в формальность: получить 10 баллов из 30, это все равно что раньше получить 2 из пяти (то есть меньше, чем «неудовлетворительно»)!

Что в сухом остатке? Предложения просты:

- *Позволить кафедрам, а не функционерам УМУ определять необходимость применения МРС в преподавании курсов, за которые ответственна кафедра (как в МФТИ)*
- *Вернуться к 45-балльной границе для получения зачета по предметам, где основной формой отчетности является экзамен*
- *Отказаться от применения МРС для зачетов по предметам, где основной формой отчетности является экзамен (для курсов общей физики – зачеты по решению задач и по физпрактикуму)*
- *Снизить минимальный балл для допуска к экзамену с 35 баллов до 30 баллов*
- *Увеличить роль экзамена: вместо искусственного требования получения на экзамене 20 баллов из 30 для оценки «отлично» изменить соотношение между вкладами текущего, рубежного и итогового контроля (экзамена). А именно: распределение соотношения между текущим, рубежным и итоговым контролем изменить с 40/30/30 на 25/25/50.*

Второе и третье предложения, разумеется, противоречат друг другу. Но, не надеясь получить все, мы рассчитываем на меньшее. Вслед за Ходжой Насрединном мы, как заклинание, повторяем: «Попросишь коня, осла точно дадут!»

## Литература

1. Абдуллин А.У., Акманова Г.Р. Опыт использования модульно-рейтинговой системы обучения и оценки успеваемости студентов в курсах общей физики «Механика» и «Оптика». // Сборник трудов VII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» - Уфа: РИЦ БашГУ, 2014, с.13-18.

© Абдуллин А.У., Акманова Г.Р., 2015 г.

УДК 538.7

### **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАДИАЛЬНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ В СЛОИСТОЙ СРЕДЕ ПРИ ИНДУКЦИОННОМ НАГРЕВЕ КОЛОННЫ**

Акчурин Р.З., Рамазанов А.Ш.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Термометрия - наиболее распространенный и информативный метод по выявлению заколонных перетоков. Однако известные методы решения этой задачи не позволяют определить количественные характеристики заколонного перетока, что связано со сложным характером теплового поля в интервале заколонного движения, разнообразием проявления температурных эффектов в скважине, различием в условиях проведения измерений.

В связи с этим возникает необходимость развития метода термометрических исследований, обладающего большей информативностью. В этом отношении перспективным является использование искусственных источников тепла в скважине, например, индукционного нагревателя.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать и исследовать математическую модель, описывающую изменение температуры в обсадной колонне скважины при индукционном нагреве.
2. Оценить толщину скин-слоя.
3. Оценить градиент температуры в металле.

При индукционном нагреве, т.е. при нагревании металлической колонны вихревыми электрическими токами, которые индуцируются переменным магнитным полем, максимальная мощность тепловыделения наблюдается на поверхности металла (т.н. «скин-эффект»).

Удельная мощность тепловыделения убывает с удалением от поверхности как

$$w(x) = W_s \cdot e^{-x/\Delta}, \quad (1)$$

она максимальна на поверхности металла и уменьшается в  $e$  раз на расстоянии  $x = \Delta$ .

Максимальная плотность на стенке колонны  $W_s$  связана с полезной мощностью индуктора  $W_0$  соотношением

$$2\pi RL \int_0^{\infty} w(x) dx = W_s \cdot 2\pi RL \Delta = W_0 \cdot \quad (2)$$

Здесь  $L$  – длина индуктора;  $R$  – внутренний радиус колонны.

В скин-слое  $\Delta$  выделяется 86,4% тепла от общего тепловыделения. Толщина скин-слоя зависит от частоты излучения  $f$ : чем выше частота, тем тоньше скин-слой. Также она зависит от относительной магнитной проницаемости  $\mu$  материала.

Воспользуемся формулой[1]

$$\Delta = 503 \sqrt{\frac{\rho}{f\mu}} \quad (3)$$

и оценим толщину скин-слоя для стальной колонны.

В формуле (3)

$\rho$  -удельное электрическое сопротивление, Омм;

$f$  -частота поля, примем равной, Гц;

$\mu$  -относительная магнитная проницаемость материала колонны, безр.

примем

$$\text{Для стали примем } \rho = 0.103 \frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}, \quad \mu = 100.$$

Тогда для частоты поля  $f = 6\text{кГц}$  получим  $\Delta = 0.21$  мм, что составляет менее 5% от толщины трубы в эксперименте (4.5 мм).

Таким образом, при индукционном нагреве максимальная мощность тепловыделения сосредотачивается на поверхности колонны и почти 90% тепла выделяется в тонком скин-слое толщиной около 0.2мм. Остальная область за скин-слоем будет нагреваться в основном путем теплопроводности. По этой причине необходимо оценить величину градиента температуры по толщине колонны.

Металл обладает достаточно высокой теплопроводностью и температуропроводностью. Например, для  $\lambda = 55 \frac{\text{Вт}}{\text{мК}}$ ,  $c = 500 \frac{\text{Дж}}{\text{кгК}}$ ,

$\rho = 7800 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$  температуропроводность стали составляет  $a=14.1$  мм<sup>2</sup>/с. Если

за характерный размер системы возьмем толщину колонны  $l = 4.5$  мм, то характерное время теплопроводности составит

$$\tau = \frac{l^2}{a} = 1.4c.$$

При постоянном тепловыделении на основании только величины  $\tau = 1,4c$  нельзя сделать вывод о величине градиента температуры в металлической колонне.

Если пренебречь градиентом температуры и принять, что полезная мощность от индуктора выделяется равномерно по всему объему металлической колонны высотой  $L$ , то удельная мощность тепловыделения (на единицу объема) составит

$$W = \frac{W_0}{2\pi RLl}. \quad (4)$$

Удельная мощность тепловыделения на поверхности колонны для модели тепловыделения (1) с учетом скин-эффекта, согласно (2), равна

$$W_s = \frac{W_0}{2\pi RL\Delta}. \quad (5)$$

Отношение максимальной плотности энергии  $W_s$  (на поверхности колонны) с учетом скин-эффекта к плотности энергии при равномерном тепловыделении  $W$  равно

$$K = \frac{W_s}{W} = \frac{l}{\Delta}, \quad (6)$$

т.е. отношению толщины колонны  $l$  к толщине скин-слоя  $\Delta$ , что составляет примерно 22.

Необходимо оценить, не приведет ли скин-эффект, выделение тепла в тонком скин-слое к более сильному перегреву поверхности металла по сравнению со случаем с равномерным тепловыделением. Для ответа на этот вопрос ниже рассмотрены 2 модели изменения температуры на поверхности металла: первая - с равномерным тепловыделением в слое толщиной  $l$ , вторая - с учетом скин-эффекта.

**Модель 1.** Однородное полупространство  $x > 0$ . Плоскость  $x=0$  (внутренняя поверхность трубы) теплоизолирована, тепловой поток линейный. Тепло выделяется равномерно с плотностью  $W$  в слое толщиной  $l$ .

Математическая постановка задачи

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{w(x)}{c\rho}, \quad x > 0, t > 0 \quad (7)$$

$$T(x,0) = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x}(0,t) = 0. \quad (8)$$

$$w(x) = \begin{cases} W = \text{const}, & x \leq l \\ 0, & x > l \end{cases} \quad (9)$$

Решение задачи (7) - (9) известно [2].

Изменение температуры на поверхности  $x=0$  с учетом (4) описывается зависимостью

$$T_1 = T(0, t) = \frac{W_0 t}{2c\rho L \pi R l} (1 - 4i^2 \operatorname{erfc} \frac{l}{2\sqrt{at}}) \quad (10)$$

$$\text{Где } i^2 \operatorname{erfc} \left( \frac{l}{2\sqrt{at}} \right) = \frac{\left( \frac{l}{2\sqrt{at}} \right)^2}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{l}{2\sqrt{at}} \right) - \frac{l}{2\sqrt{at}} e^{-\left( \frac{l}{2\sqrt{at}} \right)^2} + \frac{1}{4} \operatorname{erfc} \left( \frac{l}{2\sqrt{at}} \right),$$

$\operatorname{erfc}(x) = (a_1 t^1 + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5) e^{-x^2}$  - аппроксимация функции  $\operatorname{erfc}(x)$ .

$$t = \frac{1}{1 + p \frac{l}{2\sqrt{at}}}$$

$$p = 0.3275911$$

$$a_1 = 0.254829592$$

$$a_2 = -0.284496736$$

$$a_3 = 1.421413741$$

$$a_4 = -1.453152027$$

$$a_5 = 1.061405429$$

**Модель 2.** Однородное полупространство  $x > 0$ . Плоскость  $x=0$  (внутренняя поверхность трубы) теплоизолирована, тепловой поток линейный. Плотность выделяемой в единице объема энергии экспоненциально убывает с расстоянием от стенки по закону (1).

Математическая постановка задачи

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{w(x)}{c\rho}, \quad x > 0, t > 0 \quad (11)$$

$$T(x, 0) = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = 0 \quad (12)$$

$$w(x) = W_s \cdot e^{-\frac{x}{\Delta}} \quad (13)$$

Решение задачи (11) - (13) известно [2].

Изменение температуры на поверхности  $x=0$  с учетом (5) описывается зависимостью

$$T_2 = T(0,t) = \frac{W_0}{2\pi RL\beta\lambda} \left( \frac{2\beta\sqrt{at}}{\sqrt{\pi}} - 1 + e^{\beta^2 at} \operatorname{erfc}\beta\sqrt{at} \right), \quad \beta = \frac{1}{\Delta}. \quad (14)$$

Изменение температуры на расстоянии  $x=l$  для тепловыделения (1) описывается зависимостью

$$T_3 = T(l,t) = \frac{W_0}{\pi RL\lambda} \sqrt{at} \cdot \operatorname{ierfc}\left(\frac{l}{2\sqrt{at}}\right) - \frac{W_0}{2\pi RL\lambda\beta} \cdot e^{-\beta l} + \frac{W_0}{4\pi RL\lambda\beta} \cdot e^{-\frac{l^2}{4at}} \left( e^{\left(\beta\sqrt{at} - \frac{l}{2\sqrt{at}}\right)^2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\beta\sqrt{at} - \frac{l}{2\sqrt{at}}\right) + e^{\left(\beta\sqrt{at} + \frac{l}{2\sqrt{at}}\right)^2} \cdot \operatorname{erfc}\left(\beta\sqrt{at} + \frac{l}{2\sqrt{at}}\right) \right) \quad (14')$$

В качестве входных данных использованы следующие значения параметров модели:

Мощность поглощаемой энергии (полезная мощность индуктора)  $W_0 = 500$ Вт. Для других значений мощности рассчитанная температура на *рис. 1* изменится кратно.

Теплопроводность, теплоемкость и плотность взяты для стали-

$$\lambda = 55 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$$

$$c = 500 \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$$

$$\rho = 7800 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

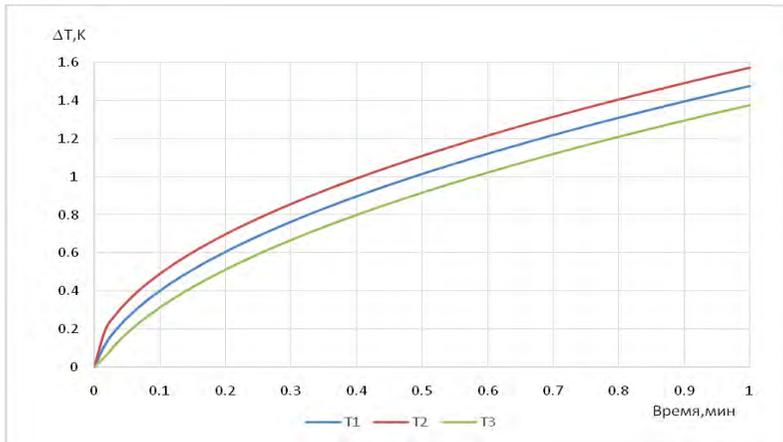


Рис. 1. Изменение температуры металлической колонны со временем:  $T_1$  – случай равномерного тепловыделения в слое толщиной  $l$ ,  $T_2$  – на  $x=0$  с учетом скин-эффекта для  $\Delta=0.21$ мм,  $T_3$  – на  $x=l$  с учетом скин-эффекта

Внутренний радиус колонны, толщина колонны соответствуют параметрам экспериментальной установки

$$R = 75 \text{ мм}$$

$$l = 4,5 \text{ мм}$$

Толщина скин-слоя  $\Delta = 0,21 \text{ мм}$ .

Разница в температуре стенки по двум моделям (с равномерным тепловыделением по толщине колонны и с учетом скин-эффекта) не превышает 0.1К. Несмотря на то, что в модели с учетом скин-эффекта плотность выделяемой энергии у поверхности колонны (параметр  $K$ , ф-ла (6)) 22 раза больше, чем в случае равномерного тепловыделения, значительного перегрева металла на границе между скважинной жидкостью и металлом не будет (разница температур составляет 0.1К для мощности индуктора 500Вт, 0.2К будет для мощности индуктора 1кВт).

### Литература

1. Матвеев А.Н. Электричество и магнетизм. Том 3. М.: Высшая школа. 1981. 463 с.
2. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука. 1964. 487 с.

© Акчурин Р.З., Рамазанов А.Ш., 2015 г.

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТ ПЕЛЬТЬЕ В $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ , $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$

Бикбулатов А.И.<sup>1</sup>, Ишембетов Р.Х.<sup>1</sup>, Кутербектов К.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

Одним из перспективных практических приложений халькогенидов меди является использование их в качестве р-ветвей гетеропереходов для полупроводниковых холодильников, работающих на эффекте Пельтье [1-3].

Целью данной работы было исследовать эффект Пельтье, оценка термоэлектрической мощности в сплавах  $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$ .

Измерения проводились на поликристаллических образцах, спрессованных из порошка. Идентификация фаз проводилась методами РСА и электронной микроскопии. Для определения коэффициента Пельтье использовалось соотношение  $\Pi = \alpha T$ , где  $\alpha$  – коэффициент термо-эдс,  $T$  – абсолютная температура. Коэффициент электронной термо-эдс измеряли по широко известной методике подавления ионной [4] составляющей.

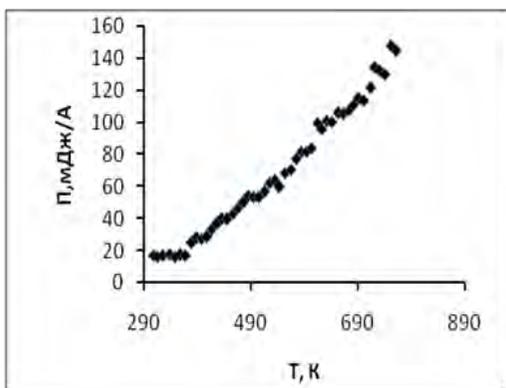


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента Пельтье сплава  $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$

Электронными зондами служили рабочие спаи хромель-алюмелевых термопар, применяемых для измерения температуры, между хромелевыми ветвями которых измерялась электронная термо-эдс. При измерениях поддерживался постоянный градиент температуры вдоль образца порядка 10 К/см. Погрешность измерений не превышала 4-5%.

Коэффициент термо-эд.с. рассчитывали по формуле

$$\alpha = \Delta U / (T_2 - T_1) \quad (1)$$

Чтобы предотвратить окисление образца и деталей установки при высоких температурах, все измерения проводились в кварцевой трубке, заполненной осушенным аргоном. При измерениях поддерживался постоянный градиент температуры вдоль образца порядка 10 К/см. Погрешность измерений не превышала 4-5%.

На рис. 1 приведен график температурной зависимости коэффициента Пельтье сплава  $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$ . Наблюдаемые значения коэффициента Пельтье образцов  $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$  находятся в пределах  $0.1 \div 0.34$  Дж/А,

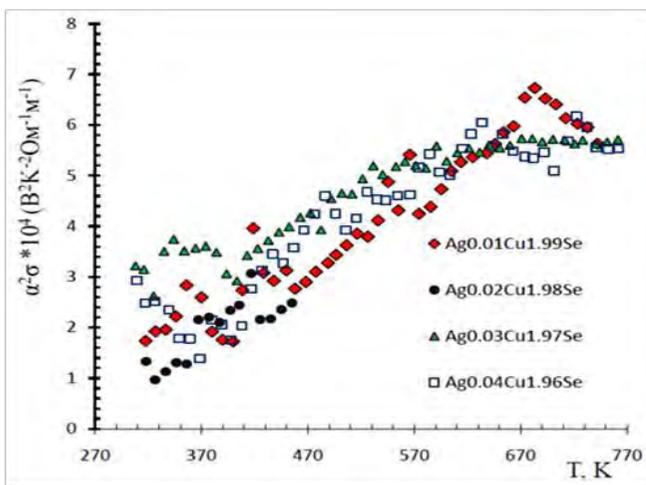


Рис. 2. Температурная зависимость термоэлектрической мощности  $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{0.02}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$

кой мощности ( $\sigma\alpha^2$ ) селенида меди при замещении меди серебром в области температур (300-500 К).

### Литература

1. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 435 с
2. М.Н. Левин, В.Н. Семенов, О.В. Остапенко. Фотоэлектрические преобразователи на варизонных гетероструктурах  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}$  // Письма в ЖЭТФ, 2002. Т.28. Вып.10. С.19-21
3. Guangming Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein and W. Jaegermann. Interface properties and band alignment of  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$  thin film solar cells // Thin Solid Films, 2003. V.431-432. P.477-482.
4. Wagner C. The Thermoelectric Power of Cells with Ionic Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction // Prog. in Solid Chem. Phys., 1972. V7.P.1-37.

© Бикбулатов А.И., Ишембетов Р.Х., Кутербекон К.А., 2015 г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ В  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КОБАЛЬТЕ**

Габдрахманова Л.А., Альмухаметов Р.Ф.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Нанокристаллические (НК) материалы представляют большой научный и практический интерес из-за их необычных физических свойств. Для получения материалов с НК структурой широко применяют методы интенсивной пластической деформации (ИПД). При этом в материале образуется кристаллографическая текстура, которую необходимо учитывать для правильной интерпретации экспериментальных результатов. В данной работе приведены результаты исследований кристаллографической текстуры в НК кобальте, полученном ИПД кручением. Исследования проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 на  $\text{Co K}\alpha$ -излучении. В работе изучены интегральные интенсивности линий в зависимости от температуры отжига и полюсные фигуры.

***Изучение интегральных интенсивностей рентгеновских линий.***

При пластической деформации поликристаллов происходит преимущественная ориентация определенных кристаллографических плоскостей относительно направления деформации, образуется кристаллографическая текстура. Это приводит к изменению интенсивностей рентгеновских линий по сравнению с интенсивностями порошковых не текстурированных образцов. В таблице 1 приведены рентгеновские данные для пластически деформированного и порошкового образцов. Видно, что линия (101) имеет максимальную интенсивность как для порошка, так и для образца после пластической деформации. Однако линия (002) для порошка имеет интенсивность 27%, а для образца после пластической деформации – 82%. Это свидетельствует о том, что при пластической деформации плоскости кристаллитов (002) преимущественно ориентируются перпендикулярно направлению деформации. Из таблицы 1 видно также, что наблюдается уменьшение интенсивности линии (100) и увеличение интенсивности линии (103) после ИПД. Полученные данные свидетельствуют о том, что при пластической деформации кобальта образуется кристаллографическая текстура.

На рисунке 1 приведены зависимости интегральных интенсивностей дифракционных линий пластически деформированного кобальта от температуры отжига. Интегральные интенсивности для всех линий измерены при идентичных условиях на одном и том же образце. Из рисунка 1 видно, что интегральные интенсивности линий (002), (103), (112), (102) и (100) с повышением температуры отжига до  $T \sim 300^\circ\text{C}$  плавно

увеличиваются. Интенсивность линии (100) в этом интервале температур меняется незначительно.

Таблица 1 - Рентгеноструктурные данные ГПУ-фазы НК кобальта, полученного ИПД кручением, и для порошка кобальта.

Табличные данные для порошка кобальта [1]			Данные для пластически деформированного кобальта	
<i>hkl</i>	<i>d/n</i> , Å	<i>I/I<sub>0</sub></i> , %	<i>d/n</i> , Å	<i>I/I<sub>0</sub></i> , %
(100)	2.169	25	2.1700	12
(002)	2.045	27.5	2.033	86
(101)	1.916	100	1.9157	100
(102)	1.488	13.5	1.4846	13
(110)	1.253	13.5	1.2538	10
(103)	1.154	15	1.1507	33
(112)	1.068	16	1.0683	21

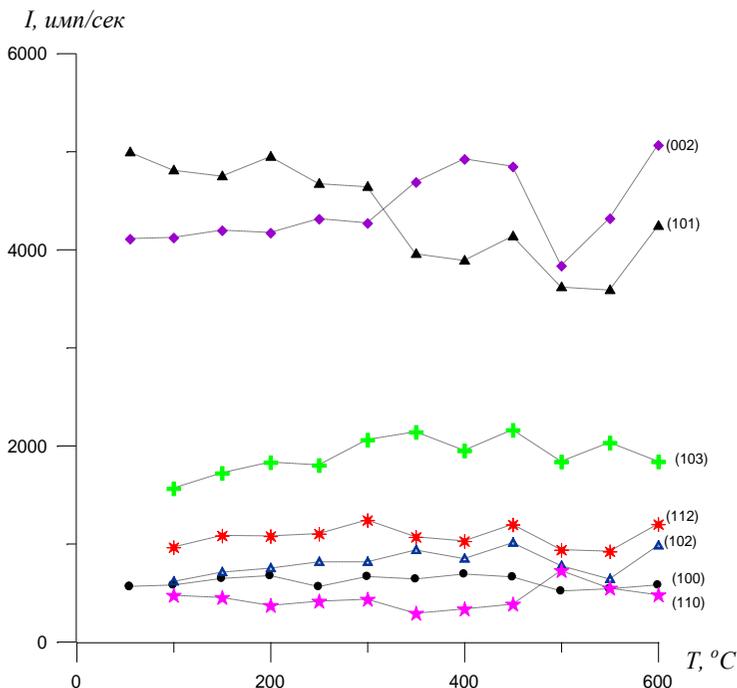


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности дифракционных линий ГПУ-фазы НК кобальта от температуры отжига

Известно, что изменение интенсивности линий может быть связано с ростом одних кристаллитов, имеющих более выгодную ориентацию относительно направления деформации, за счет других кристаллитов, имеющих другие направления, и из-за возврата - совершенствования структуры всех кристаллитов при отжиге и перехода неупорядоченных атомов в упорядоченное состояние [2]. Последний фактор должен приводить к росту интенсивности всех линий. Первый фактор должен сопровождаться ростом интенсивности одних линий и уменьшением интенсивности других. Из литературных данных известно также образование аморфной фазы при пластической деформации [3]. Мы полагаем, что рост интенсивности линий (002), (103), (112), (102) и (100) с повышением температуры отжига до  $T \sim 300^\circ\text{C}$  связан, в основном, с возвратом. Уменьшение интенсивности линии (101) и быстрый рост интенсивности линии (002) в данном интервале температур связано с образованием текстуры. Таким образом, полученные результаты показывают, что при пластической деформации в кобальте образуется текстура с преимущественной ориентацией плоскостей (002) кристаллитов перпендикулярно к направлению деформации.

Уменьшение интенсивности линий при температурах  $T \geq 450^\circ\text{C}$  связано с влиянием ГЦК-ГПУ фазового перехода. Образцы, отожженные выше температуры ГЦК-ГПУ перехода, при комнатной температуре содержат смесь ГПУ и ГЦК фаз из-за задержки фазового перехода. С увеличением длительности отжига количество ГЦК-фазы при комнатной температуре растет. Это приводит к уменьшению количества низкотемпературной ГПУ фазы при комнатной температуре и, соответственно, к уменьшению интенсивностей линий. С повышением температуры отжига размеры кристаллитов увеличиваются, часть кристаллитов достигает критического размера и переходит при охлаждении в низкотемпературную ГПУ фазу. Это приводит к росту интегральной интенсивности линий ГПУ-фазы.

Таким образом, по результатам исследований интенсивностей дифракционных линий НК кобальта можно сделать следующие выводы.

При пластической деформации кобальта образуется кристаллографическая текстура с преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей (002) перпендикулярно к направлению приложенной нагрузки.

При пластической деформации в кобальте, возможно, образуется аморфная фаза.

При температурах отжига до  $T \sim 300^\circ\text{C}$  в образце происходит возврат, выше - рекристаллизация.

## Исследование полюсных фигур

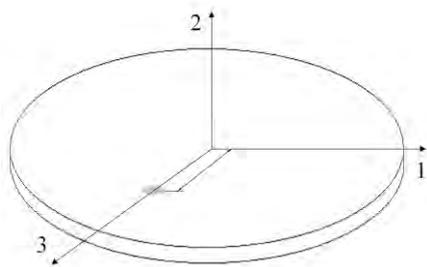


Рис. 2. - Схема съемки полюсных фигур

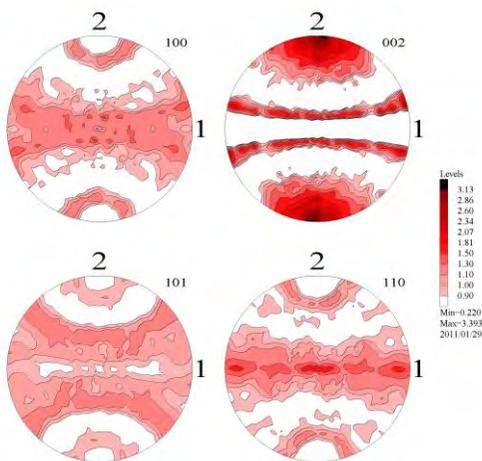
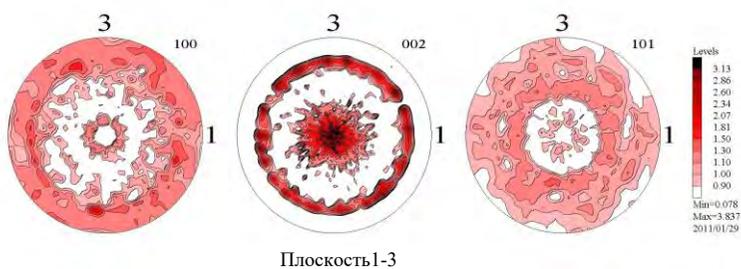


Рис. 3.- Полюсные фигуры от плоскостей (100), (002), (101) и (110) НК кобальта, снятые в плоскостях 1-3 и 1-2

Для подтверждения выводов, полученных выше, нами были проведены исследования полюсных фигур пластически деформированного кобальта. Схема съемки приведена на рисунке 2. Плоскость 1-3 соответствует плоскости образца. Нагрузка, приложенная к наковальням при ИПД, направлена перпендикулярно к плоскости образца. Полюсные фигуры приведены на рисунке 3. Из приведенных полюсных фигур видно, что при пластической деформации происходит преимущественная ориентация осей [002] кристаллитов параллельно направлению приложенной нагрузки (перпендикулярно к плоскости образца) и под углом  $\varphi \sim 75^\circ$  к направлению прессования. Перпендикуляры к плоскостям (100), (101) и (110) ориентированы преимущественно нормально к оси прессования с большим углом рассеяния  $\Delta\varphi \sim \pm 45 \sim 60^\circ$ .

Таким образом, результаты исследований полюсных фигур подтверждают выводы, полученные при изучении интегральных интенсивностей дифракционных линий.

### Литература

1. ASTM. Diffraction data cards and Alpha-beta and epsilon numerical index of X-ray diffraction data. – Philadelphia, 1977. – 922 p.
2. Уманский, Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников / Я.С. Уманский. – М.: Изд-во «Металлургия», 1969. - 496 с.
3. Fujime, S. Electron Diffraction at Low Temperature IV. Amorphous Films of Iron and Chromium Prepared by Low Temperature Condensation / S. Fujime // Japan J. Appl. Phys. - 1966. - V. 5. - № 11. - P. 1029-1036.

© Габдрахманова Л.А., Альмухаметов Р.Ф., 2015 г.

## **ЭФФЕКТ ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИИ ПО ОСНОВНЫМ УПРОЧНЯЮЩИМ ФАЗАМ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ КРИОПРОКАТАННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16**

Ильясов Р.Р.<sup>1</sup>, Автократова Е.В.<sup>1</sup>, Крымский С.В.<sup>1</sup>, Ситдииков О.Ш.<sup>1</sup>,  
Михайловская А.В.<sup>2</sup>, Котов А.Д.<sup>2</sup>, Маркушев М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», г. Москва, Россия

### **ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы все больший научный и практический интерес вызывают алюминиевые сплавы, подвергнутые пластической деформации при низких (криогенных) температурах. Причина заключается в том, что криогенная деформация даже до небольших степеней обеспечивает значительное их упрочнение за счет формирования развитой дислокационной (ячеистой) структуры [1,2], а при больших степенях вызывает их наноструктурирование [3]. Для сложнлегированных термоупрочняемых сплавов значительный интерес представляет эффект от предварительной гетерогенизации структуры с целью придания криодеформированным сплавам нанокристаллической структуры с однородным распределением выделений упрочняющих фаз, обеспечивающей высокие показатели высокоскоростной и/или низкотемпературной сверхпластичности.

Цель работы - на примере промышленного алюминиевого сплава Д16 исследовать влияние размера и распределения частиц основных упрочняющих фаз на изменение структуры и микротвердости сплава в процессе криогенной прокатки и пост-деформационного отжига с различной скоростью нагрева и длительностью выдержки в широком температурном интервале.

### **МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве исходного материала был взят промышленный горячепрессованный прутки Ø 60 мм сплава Д16 стандартного химического состава (Al-4,4Cu-1,4Mg-0,7Mn, вес.%) со структурой, на 95% состоящей из вытянутых вдоль направления прессования волокон толщиной 100-200 мкм, содержащих ~2 мкм субзерна. Вырезанные из прутка пластины толщиной 5 мм сначала закачивали в воду с температуры 505°C, часть из них перед прокаткой гетерогенизировали в течение 5 часов при 350°C и 20 часов при 400°C. Изотермическую прокатку до суммарной степени деформации  $\epsilon \sim 2$  проводили вдоль оси прутка при температуре жидкого азота на лабораторном шестивалковом стане. После прокатки образцы подвергали получасовому печному отжигу в интервале 190-450°C и 1-5 минутному отжигу в селитряной ванне при 490°C.

Микроструктуру сплава изучали методами оптической металлографии (ОМ), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). ОМ проводили на оптическом микроскопе Nikon L150 после травления механически полированных темплетов в реактиве Келлера (1%HF-1,5%НCl-2,5%HNO<sub>3</sub>-95%H<sub>2</sub>O). Тонкую структуру изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2000EX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Объекты получали электролитической полировкой на приборе TenuPol-5 при температуре -28°C в 20% растворе азотной кислоты в метиловом спирте. Объемную долю частиц оценивали по СЭМ изображениям, полученным с помощью растрового микроскопа TESCAN MIRA 3 LMH.

Измерение микротвердости проводили при нагрузке 1Н на оптическом микроскопе Axiovert – 100 с приставкой MHT-10.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПЭМ анализ позволил установить, что в закаленном состоянии в матрице сплава – алюминиевом твердом растворе, присутствовали дисперсные пластинчатые выделения Т-фазы (Al<sub>20</sub>Cu<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>) длиной ~340 и толщиной ~70 нм (рис. 1а). В дополнение к ним при последующем гетерогенизирующем отжиге, вследствие распада алюминиевого твердого раствора, выделялись и коагулировали также пластинчатые частицы основных упрочняющих  $\theta$  и S фаз (рис. 1б и в). В результате средний размер таких выделений после отжига при 350 и 400°C достигал ~490 x 50 и 500 x 100 нм при удельной доле 9,6 и 7,6%, соответственно (рис. 1б и в).

Криогенная прокатка предварительно закаленного сплава, в котором присутствовали лишь выделения Т-фазы, приводила к формированию неоднородной деформированной структуры, состоящей из деформационных полос, содержащих преимущественно слабо разориентированные ячеистые структуры (рис. 2а). При этом вблизи частиц Т-фазы отмечали в основном лишь скопления дислокаций и отдельные кристаллиты нанометрического размера с ПЭМ контрастом, типичным для сильнодеформированных нанозерен (рис. 2г). В гетерогенизированных состояниях, напротив, формировалась более гомогенная структура с более однородным распределением дефектов и большей долей кристаллитов нанометрического размера (рис. 2б и в). Причем последние располагались преимущественно вблизи продуктов гетерогенизирующего отжига (рис. 2д и е). При этом размер и объемная доля формирующихся при прокатке нанозерен увеличивались с увеличением температуры и длительности отжига, т.е. размера частиц  $\theta$  и S фаз.

Природа обнаруженного эффекта, по всей видимости, была обусловлена активностью взаимодействия решеточных дислокаций с частицами (рис. 2г-е). При этом частицы выступали в качестве стопоров для движения дислокаций и способствовали их накоплению в прилегающих областях матрицы. Увеличение размера частиц и уменьшение их плотности с

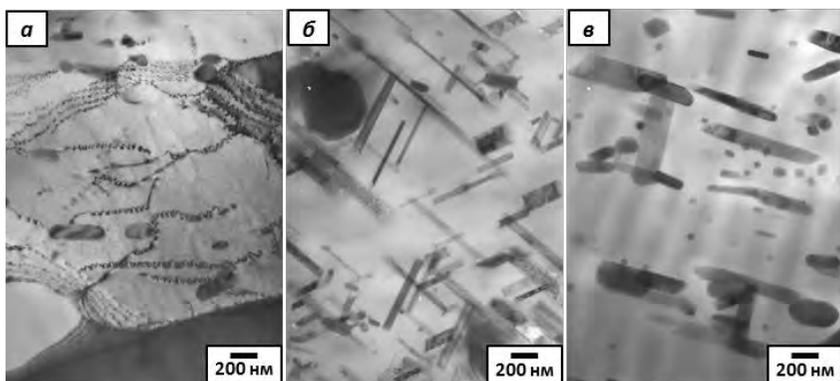


Рис. 1. ПЭМ структура сплава Д16 после закалки (а) и гетерогенизирующего отжига 350°С, 5 часов (б) и 400°С, 20 часов (в)

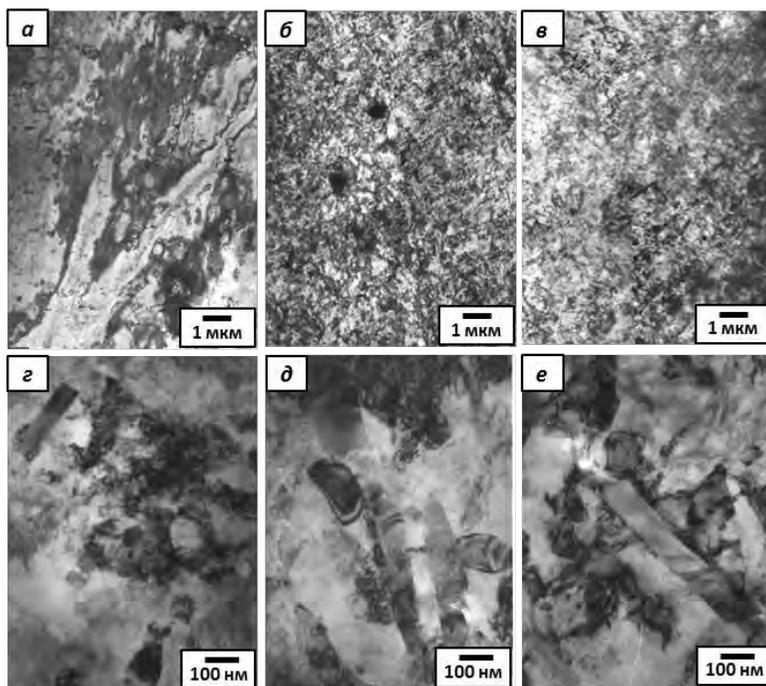


Рис. 2. ПЭМ структура криопрокатанного сплава Д16 в состоянии после закалки (а,г) и гетерогенизации 350°С, 5 часов (б,д) и 400°С, 20 часов (в,е)

повышением температуры и длительности гетерогенизации приводило к облегчению перестройки дислокаций при прокатке и ускорению процессов динамического возврата, обеспечивающему более легкое преобразование дислокационной структуры в зеренную даже при криогенной температуре. Эффект от укрупнения фаз вероятно был вызван также и тем, что они сами активнее выступали в качестве мест гетерогенного «стимулированного частицами» зарождения новых динамически рекристаллизованных зерен [4,5].

Оценка микротвердости сплава перед прокаткой показала, что в закаленном состоянии она составляла  $\sim 113\text{HV}$ , а гетерогенизирующий отжиг по обоим режимам привел к снижению микротвердости до приблизительно одной и той же величины  $\sim 75\text{HV}$ , что было вызвано обезлегированием алюминиевого твердого раствора в результате его распада с образованием и огрублением продуктов (уменьшение эффектов твердорастворного упрочнения и дисперсионного твердения). После криогенной прокатки имело место значительное повышение микротвердости во всех состояниях (рис. 3) за счет структурного упрочнения - формирования развитой деформационной структуры с признаками наноструктурирования (рис. 2). При этом прирост твердости был приблизительно одинаков во всех состояниях, что свидетельствовало о большем вкладе дислокационного упрочнения, чем (суб)зеренного. В результате наибольшую твердость ( $\sim 180\text{HV}$ ) демонстрировал закаленный сплав, а твердость предварительно гетерогенизированных состояний была зафиксирована на уровне  $130\text{-}140\text{HV}$ .

Дальнейший получасовой отжиг при  $190^\circ\text{C}$  еще больше повысил твердость закаленного и криопрокатанного сплава, вероятно, также за счет распада алюминиевого твердого раствора, но с формированием дисперсных упрочняющих фаз. По мере снижения температуры гетерогенизации (степени пересыщения твердого раствора при предварительной термообработке сплава) этот эффект терялся и приводил к снижению твердости деформированного сплава за счет прохождения процессов статического возврата и рекристаллизации.

С последующим повышением температуры отжига до  $450^\circ\text{C}$  происходило резкое снижение твердости всех состояний сплава до уровня исходного горячепрессованного прутка ( $\sim 80\text{HV}$ ) (рис. 3). А как видно из рисунка 4, отжиг в селитре приводил к быстрому, но меньшему по величине падению микротвердости. Так после минутной выдержки микротвердость закаленного сплава снизилась до  $\sim 118\text{-}120\text{HV}$  и далее с увеличением времени выдержки практически не изменялась.

ОМ исследования показали, что заметных изменений параметров зеренной структуры, вызванных печным отжигом при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$ , выявить не удастся. Отжиг же при больших температурах активизировал процессы прерывистой статической рекристаллизации и рост зерен, и приводил к формированию рекристаллизованных структур,

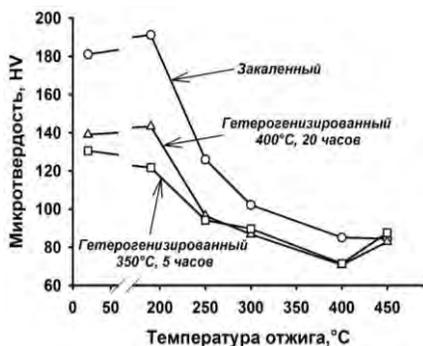


Рис. 3. Изменения микротвердости криопрокатанного сплава Д16, вызванные получасовым печным отжигом

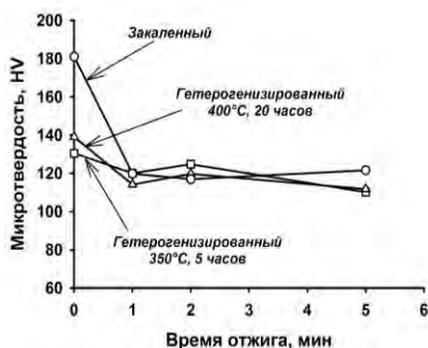


Рис. 4. Изменения микротвердости криопрокатанного сплава Д16 от времени отжига при 490°C в селитряной ванне

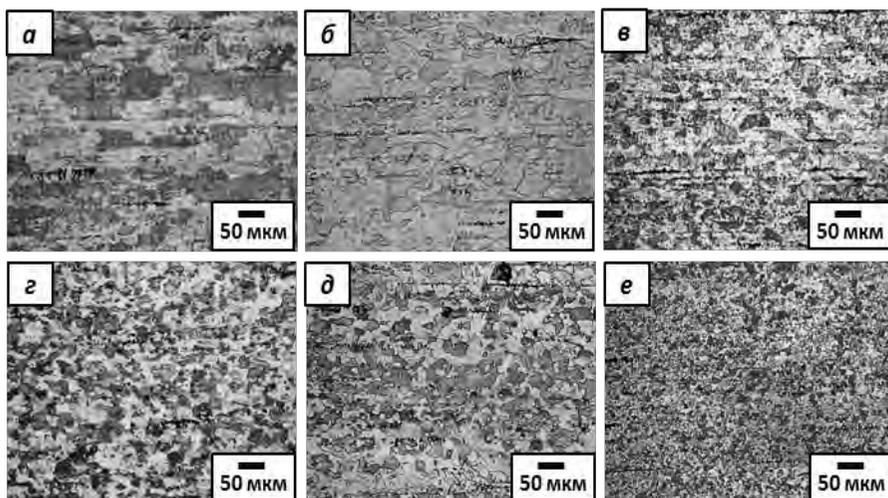


Рис. 5. ОМ структура криопрокатанного и отожженного в печи при 450°C, 30 мин (а-в) и селитряной ванне при 490°C, 1 мин (г-е) сплава Д16 в состояниях после закалки (а,г) и гетерогенизации при 350 (б,д) и 400°C (в,е)

гомогенность которых повышалась, а размер зерна снижался с увеличением размера частиц упрочняющих фаз (рис. 5). Так, наиболее однородная структура и минимальный размер зерна (~24 мкм) были получены при отжиге сплава, подвергнутого предварительной гетерогенизации при 400°C (рис. 5в).

Более однородная и мелкозернистая структура во всех исследованных состояниях формировалась при отжиге в селитре (рис. 5г-е). Этот эффект был обусловлен более высокой скоростью нагрева и более высокой температурой отжига, обеспечившими высокую скорость образования центров рекристаллизации. Увеличение времени выдержки в селитре с 1 до 5 минут приводило к небольшому росту размера зерна сплава. Так в исходно закаленном и гетерогенизированных при температурах 350 и 400°C состояниях он составил 12-14, 15-17 мкм и 8-9 мкм, соответственно. Таким образом, и в этом случае наибольшее измельчение зерен наблюдалось в сплаве, подвергнутом более высокотемпературной и более длительной гетерогенизации перед криопрокаткой.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показал, что предварительная гетерогенизация термически упрочняемого алюминиевого сплава Д16 по основным упрочняющим фазам облегчает процесс формирования нанокристаллической структуры при криогенной прокатке за счет стимулирования процесса непрерывной динамической рекристаллизации, а также мелкозернистой структуры при последующем высокоскоростном отжиге за счет стимулирования прерывистой статической рекристаллизации. Наибольший эффект измельчения зерен, а также более высокая термическая стабильность структуры, наблюдались в сплаве, подвергнутом предварительной гетерогенизации при более высокой температуре и большей длительности выдержки перед криогенной прокаткой.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-38-20654 мол\_а\_вед.*

### Литература

1. Ma E. Eight Routes to Improve the Tensile Ductility of Bulk Nanostructured Metals and Alloys // JOM. 2006. № 4. P. 49-53.
2. Маркушев М.В., Автократова Е.В., Казакулов И.Я., Крымский С.В., Мочалова М.Ю., Мурашкин М.Ю., Ситдииков О.Ш. Микроструктура и свойства алюминиевого сплава Д16, подвергнутого криогенной прокатке // Деформация и разрушение материалов, 2010. № 4. С.36-41.
3. С.В. Крымский, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдииков, А.В. Михайловская, М.В. Маркушев. Структура алюминиевого сплава Al-Cu-Mg, криопрокатанного с различной степенью // Физика металлов и металлургия. 2015. Т.116. № 7. С. 714-723.
4. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena: second ed., Elsevier, 2004, P.658.
5. T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J. Jonas // Progress in Materials Science. 60. 2014. P.130–207.

© Ильясов Р.Р.<sup>1</sup>, Автократова Е.В.<sup>1</sup>, Крымский С.В.<sup>1</sup>, Ситдииков О.Ш.<sup>1</sup>, Михайловская А.В.<sup>2</sup>, Котов А.Д.<sup>2</sup>, Маркушев М.В.<sup>1</sup>, 2015 г.

## **ИЗУЧЕНИЕ ОПАСНЫХ АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА УРОКАХ ГЕОГРАФИИ И ФИЗИКИ**

Канафина Г.В., Хизбуллина Р.З.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Современные школьные уроки географии нацелены не только на передачу и усвоение знаний о природе, но и на формирование на их основе первоначальных представлений и понятий о научной картине мира, интеллектуальное развитие, приобщение школьников к культуре и систематической творческой деятельности.

Инженерия знаний на уроках естественнонаучного цикла (например, географии и физики) ставит своей целью дать фундаментальную основу знаний о закономерностях природы, сформировать научные представления о мироздании. В настоящее время в изучении природных, технических и специальных объектов, процессов, явлений активно используются системные исследования и межпредметные связи, ибо любая наука (физика, география, экономика и др.) является таковой только при условии, что она явно или не явно соответствует природным свойствам и закономерностям. В основе современного образования лежит положение о целостности природы, исследование которой требует выполнения взаимосвязи физика – химия – биология – география и др.

Далее рассмотрим информацию об опасных атмосферных явлениях, которую одинаково могут использовать как учителя географии, так и учителя физики. Опасные явления в атмосфере в кучево-дождевых облаках кристаллы льда, капли воды и другие частицы все время находятся в движении, сталкиваются друг с другом, вырабатывая и накапливая электричество. Начинается гроза - опасное атмосферное явление, которое всегда сопровождается многократными электрическими разрядами-молниями и громом. Звук грома распространяется на расстояние до 18 км. При грозе бывают молнии, сильные шквалистые ветры и ливневые осадки с градом. Ребята могут делиться своими впечатлениями, мыслями, воспоминаниями об этом грозном явлении. Для усиления ими восприятия понятий гроза, молния можно использовать отрывок из произведения "Детские годы Багрова-внука" С.Т. Аксакова. "В это время, кажется 1-го июня, случилась жестокая гроза, которая произвела на меня сильное впечатление страха. Гроза началась вечером, часу в десятом; мы ложились спать; прямо перед нашими окнами был закат летнего солнца и светлая заря еще не закрытая черною приближающеюся тучею, из которой гремел по временам глухой гром, озаряла розовым светом нашу обширную спальню, то есть столовую; я стоял возле моей кровати и молился богу. Вдруг страшный громовой удар потряс весь дом и оглушил нас; я бросился в свою

кроватку и очень сильно ушиб себе ногу. Несколько минут я не мог опомниться; опомнившись, я увидел что сижу на коленях у Евсеича, что дождь льет как из ведра и что комната освещена не зарею, а заревом от огня. Евсеич рассказ мне, что это горит соборная Троицкая колокольня, которую зажгла молния." [1, стр. 146]

Далее можно предложить сравнить 2 текста: первый - научный (из учебника), второй - литературный, что позволит учащимся лучше усвоить материал. Такой подход к изучению, на наш взгляд, позволит сделать обучение более эффективным, ибо происходит формирование понятийного аппарата как визуального (наглядного), так и интерактивного (как действовать во время грозы).

Конечно же, использование на уроках географии и физики интересных фактов помогает учителям заинтересовать учеников, спровоцировать их на более детальное изучение явления. Например, для ответа на вопросы: что такое гроза и где расположен "полюс" гроз, можно предложить следующую информацию: гроза - это комплексное атмосферное явление, необходимой частью которого являются многократные электрические разряды, которые сопровождаются звуковым явлением - громом, а также сильным шквалистым ветром, ливневыми осадками, нередко с градом. На земном шаре ежегодно происходит до 1800 гроз. У гроз есть свой "полюс" - район Бютензорга на о. Ява, где наблюдается до 322 дней в году с грозами. К северу и югу от пояса вечных гроз число дней с грозами уменьшается.

Удивить детей можно и рассматривая неправдоподобные явления, когда вместе с дождем на Землю начинают падать лягушки, рыбы, головастики и другие обитатели водоемов. Так, в 1806 г. в Дании в течение получаса с неба сыпались морские раки. Иногда с неба падают другие предметы, ничего не имеющие общего с осадками, это: зерно, монеты и т.д. Объяснение дети находят вместе с учителями: это смерч, пониженное давление в центре смерча засасывает воду с ее обитателями, а может засосать клад, зерно и т.д. А затем, когда смерч начинает ослабевать, может обрушиться вот такой необычный дождь.

В заключении отметим, что процесс формирования понятий последовательно проходит следующие этапы:

1) восприятие предметов (организовать наблюдение объектов и явлений природы с участием всех органов чувств);

2) формирование представления (выявить и проанализировать все свойства объектов);

3) подведение под понятие (стадия предпонятия: на основе сравнения объектов, их характеристик абстрагироваться от несущественных признаков и выделить общие существенные); [2, стр. 98]

4) применение понятия на практике, в новых ситуациях (конкретизация, приведение новых примеров, выведение следствий из определения понятия,

разбиение его множества на классы, установление связей между понятиями). именно поэтому работа нацелена на накопление образов предметов окружающего мира, чем и обусловлена ее деятельностно-практическая направленность (множество экскурсий наблюдений, игр, наглядности и т.п.).

Учебные предметы физика и география по своему содержанию располагают большими возможностями для формирования у школьников научного мировоззрения. Эта задача успешно может быть решена за счет развития у школьников познавательного интереса, за счет обеспечения учителями разных предметов взаимосвязи (межпредметности) в объяснении явлений и процессов природы.

### **Литература**

1. Аксаков С.Т. Детские годы Багрова-внука. Семейная хроника. Уфа: Башкирское книжное издательство, 1991. 448 с.
2. Казаков А.Ю., Чижухина Н.И. Физика – базовая компонента естествознания. – Повышение эффективности подготовки учителей физики, информатики, технологии в условиях новой образовательной парадигмы: Материалы всероссийской научно-практической конференции, Екатеринбург, 21-22 апреля 2001 г. В 2 ч. Ч. 1. / Уральский гос. пед. ун-т. Екатеринбург, 2011. 189 с.
3. Методика обучения географии в школе: Учеб. пособие для студентов геогр. спец. высш. пед. учеб. заведений и учителей географии. Л. М. Панчешникова, И.В. Душина, В.П. Дронов и др.; Под ред. Л. М. Панчешниковой. – М.: Просвещение; Учебная литература, 1997. – 320 с.

© Канафина Г.В., Хизбуллина Р.З., 2015 г.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСП-СР, В С И L  
ДИАПАЗОНАХ**

Лопатюк А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В настоящее время для протяженных линий наиболее эффективным способом является внедрение ВОСП-СР. При этом важной частью таких линий являются оптические усилители (ОУ), обеспечивающие одновременное усиление сигнала ВОСП-СР в требуемом диапазоне длин волн. В данной работе смоделирована 40 канальная DWDM система передачи, работающая в С и L диапазонах со скоростью передачи данных соответствующая уровню синхронной цифровой иерархии STM – 64.

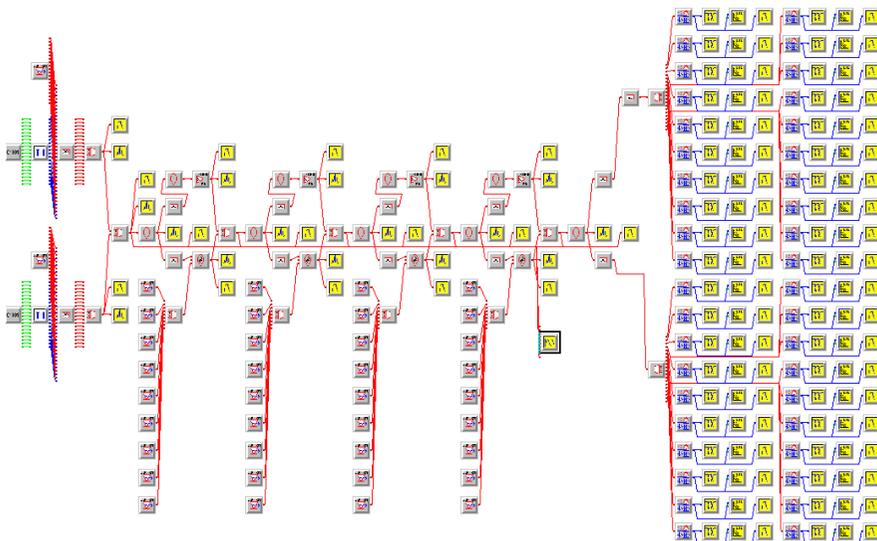


Рис. 1. Модель ВОЛП со спектральным разделением каналов, разработанная в системе автоматического проектирования LinkSim

Применение двух оптических диапазонов позволяет увеличить число мультиплексируемых каналов без уменьшения межканального интервала. Усиление С и L диапазонов произвели отдельно, разделив их предварительно оптическими фильтрами.

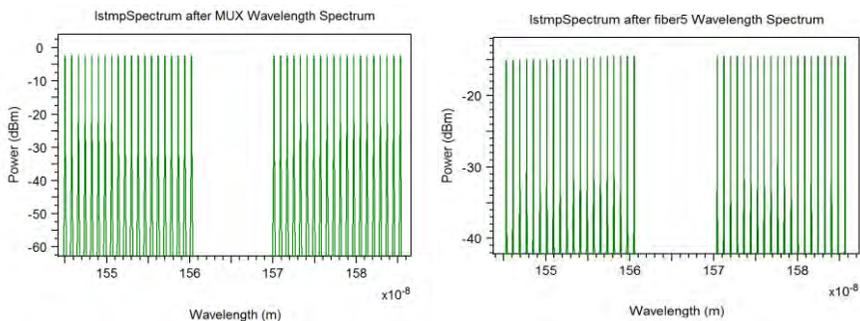


Рис. 2. а) спектр сигнала после первого MUX б) спектр сигнала после 420 км

Уменьшение дисперсии обоих диапазонов было достигнуто применением компенсирующего волокна.

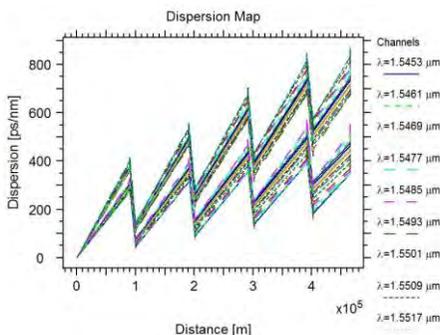


Рис. 3. Диаграмма дисперсии

Из рис.3. видно, что сигнал накапливает дисперсию вследствие распространения по оптическому волокну и уменьшается в результате применения волокна с большой отрицательной величиной хроматической дисперсии.

В результате моделирования на выходе каждого фотоприемника мы получили: 1) глаз-диаграмму (рис.4.а) ,на которой видно, что она имеет хороший раскрыв, малый джиттер и приемлемые уровни распознавания нуля и единицы,

2) значение битовой ошибки BER (рис. 4.б.) лежит в допустимом диапазоне  $10^{-15} \leq BER \leq 10^{-12}$ .

Из полученных результатов можем сказать, что сигнал от источника до приемника доходит с малыми потерями и работа системы соответствует сетевым стандартам.

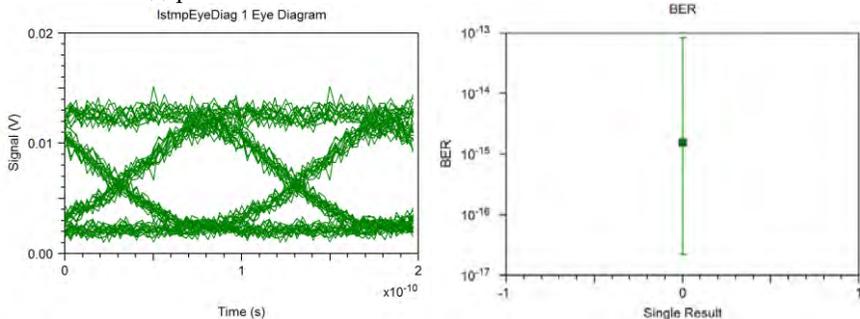


Рис. 4. а) Глаз-диаграмма сигнала на выходе первого фотоприемника б) коэффициент ошибок первого канала

Также в данной работе были исследованы условия распространения волн по ВОЛП при изменении скорости передачи, расстоянию между усилителями, мощности накачки первых трех лазеров романовского усилителя.

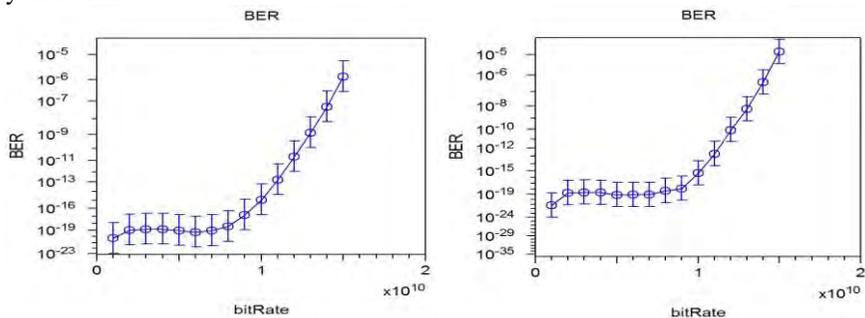


Рис. 5. Зависимость BER от скорости передачи для C и L диапазонов

При увеличении скорости передачи данных до 10 Гбит/с значение битовой ошибки практически не изменяется. Далее при увеличении скорости значение BER увеличивается и система не удовлетворяет стандартам. Увеличение скорости передачи ведет к уменьшению дисперсионной длины участка, и начинают проявляться нелинейные эффекты оптического сигнала.

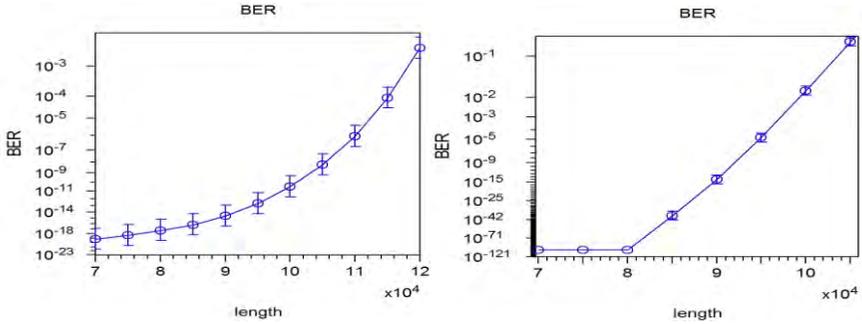


Рис.6. Зависимость BER от длины волокна между усилителями EDFA и романовскими усилителями

На рис.6. показана зависимость битовой ошибки от длины волокна между усилителями. При увеличении длины волокна битовая ошибка возрастает из-за уменьшения уровня мощности на входе приемника. Таким образом, можно определить длину регенерационного участка, которая равна 90 км для C и L диапазонов.

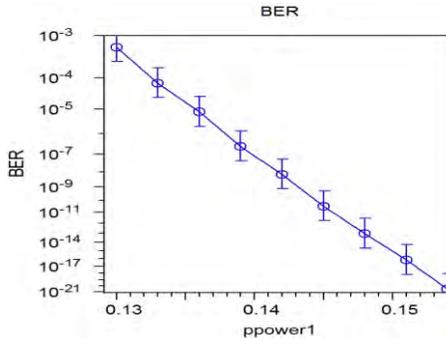


Рис. 7. Зависимость BER от мощности накачки лазеров

Из рисунка видно, что при увеличении мощности накачки уменьшается соответственно значение BER. Это происходит вследствие увеличения входной мощности системы.

© Лопатюк А.В., 2015 г.

## ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ И ТИПА ЛЕГИРОВАНИЯ НА АННИГИЛЯЦИЮ ПОЗИТРОНОВ В РАДИАЦИОННО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Мукашев К.М.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Казахстан

Вероятно, полупроводниковым материалам, по количеству посвященных им исследований, принадлежит второе место после металлов. Поэтому отметим здесь только некоторые, наиболее характерные из них. Так, в работе Корбетта [1] представлен обстоятельный обзор состояния данной проблемы к тому времени с изложением механизма образования и типа дефектов, возникающих в результате облучения различными частицами, механизм передачи энергии налетающей частицей решетке кристалла, изменение свойств полупроводника в результате облучения и некоторые другие вопросы. Облучив кристаллы Ge электронами с  $E = 4,4$  МэВ до флюенса  $10^{17}$  см<sup>-2</sup> при  $T = 90$ К, авторы работы [2] установили, что возврат свойств материала происходит в три стадии в области температур 100–180; 180–420 и 420–550К. Точно также, изучение изохронного отжига *p*-Si, облученного нейтронами деления, авторам работы [3] позволило установить наличие трех временных компонент позитронной аннигиляции. Если первые две компоненты имеют обычные для этого случая соотношения, то третьей компоненте соответствовало время жизни  $\tau_3 = 4$  нс с интенсивностью  $I_3 = 0,2$  %. Исследование результатов облучения ионами водорода позволило авторам работы [4] установить, что возникающие при этом комплексы в кристалле Si представляют не что иное, как мелкие донорные центры, энергетическое положение которых определяется их концентрацией. Но несмотря на значительное количество исследований, посвященных изучению дефектной структуры полупроводниковых материалов, до сих пор остаются не решенными проблемы влияния уровня и типа легирования на радиационную повреждаемость последних. Это тем более важно потому, что таких исследований с привлечением методов электронно-позитронной аннигиляции (ЭПА) практически отсутствует.

Поэтому данное исследование посвящено изучению монокристаллов Ge и Si *n*- и *p*-типа с различными удельными сопротивлениями, определяющие степень легирования материалов соответственно Sb и Ga в широком интервале флюенсов в условиях реакторного облучения. Образцы были вырезаны в плоскости (111) в форме дисков диаметром 20 мм и толщиной 1 мм. Облучение нейтронами осуществлялось в реакторе ВВР-М флюенсом нейтронов в интервале  $10^{13}$ - $3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Исследование проводилось методом измерения спектров угловых распределений аннигиляционного излучения. Характерным для данного класса материалов по сравнению с металлами

переходных групп являются то, что спектры содержат в основном параболическую компоненту и вероятность аннигиляции позитронов с валентными электронами в несколько раз (от 4 до 8) превышает вероятность аннигиляции с электронами ионного остова. Угол Ферми - импульса  $\theta_F$  в этом случае также имеет значительно большую величину, чем для металлов. Общим в том и другом случае остается форма изменения спектра для поврежденного материала перед бездефектным – увеличение скорости счета  $N(0)$  в максимуме спектра при одновременном его сужении в полуширине. В качестве примера в таблице 1 приведены расчетные значения аннигиляционных параметров для Si  $n$  - типа, облученного в интервале флюенсов  $10^{13}$ - $10^{18}$  см<sup>-2</sup>. Видно, что при повышении флюенса до  $10^{16}$  см<sup>-2</sup> нормированная скорость счета  $N(0)$  и другие параметры аннигиляции фактически изменяются линейно, выше которого наступает насыщение. Для дефектных материалов Брандт с сотрудниками [5] установил взаимосвязь между коэффициентом захвата позитронов ловушками  $\kappa$  и относительным изменением скорости счета в максимуме спектра  $N(0)$ , определяющим узкую компоненту спектра:

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_{\infty}} = \frac{\sigma \tau}{1 + \sigma \tau}, \quad (1)$$

где  $\Delta N = N_d(0) - N_o(0)$ ;  $N_d(0)$  и  $N_o(0)$  - значения параметра для дефектного и отожженного состояний кристалла;  $\tau$  - время жизни позитрона;  $\Delta N_{\infty}$  - асимптотическое значение  $\Delta N$  при  $\sigma \rightarrow \infty$ ; скорость захвата позитронов связана с коэффициентом захвата  $\kappa$  и концентрацией ловушек  $C_V$ :

$$\sigma = \kappa C_V$$

Зависимость узкой компоненты от флюенса быстрых нейтронов для разных степеней легирования представлена на рис. 1 отдельно для Ge (а) и Si (б).

Таблица 1

Параметры аннигиляции для облученного нейтронами кремния

Флюенс, см <sup>-2</sup>	$N(0)$ , отн.ед.	$W_p$ ,	$\theta_F$ , мрад.
0	8.39	0.653	7.36
$10^{13}$	8.48	0.666	7.30
$10^{14}$	8.56	0.688	7.18
$10^{15}$	8.64	0.702	6.91
$10^{16}$	9.08	0.732	6.90
$10^{17}$	9.12	0.736	6.88
$10^{18}$	9.14	0.740	6.87
Погрешности $\pm$	0.01	0.005	0.02

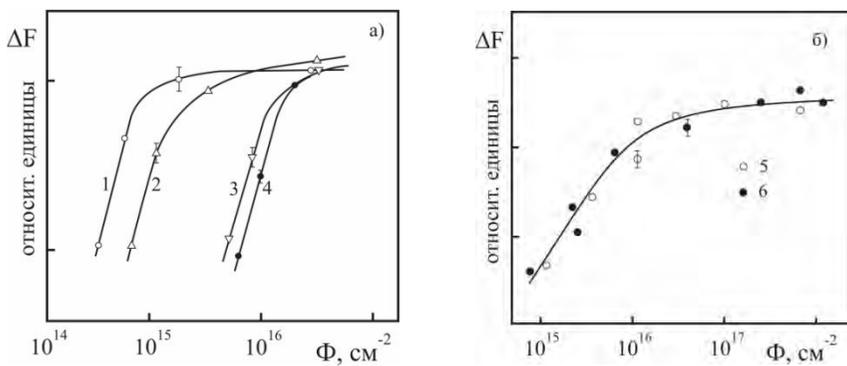


Рис. 1. Дозовые зависимости узкой компоненты спектра для монокристаллов германия (а) и кремния (б), облученных нейтронами

Для *n*-Ge дозовые зависимости узкой компоненты хорошо коррелируют с типом и уровнем легирования полупроводника. Повышение уровня легирования (т.е. концентрации легирующей примеси  $C_1$ ) однозначно сдвигает кривую узкой компоненты в область более высоких доз, что соответствует, согласно (1) увеличению коэффициента захвата  $\kappa$ . Этот сдвиг противоположен тому, что следовало бы наблюдать при изменении зарядового состояния дефектов в матрице за счет изменения положения уровня Ферми. Поскольку возникающие в *n*-Ge структурные нарушения представляют для позитронов соответствующие потенциальные ямы захвата, то сечение захвата позитронов этими дефектами будет определяться внешними размерами пространственного заряда окружения дефектов. Следовательно, наблюдаемый сдвиг вправо можно объяснить соответствующим уменьшением размера области пространственного заряда вокруг позитронных ловушек. В тоже время для Si с разным типом и уровнем легирования такого заметного смещения в дозовой зависимости узкой компоненты не наблюдается. Это, по-видимому, связано с тем, что электрическое поле дефектной области сильно ослаблено вследствие низкой величины барьера между матрицей и ядром дефектной области. Причиной понижения барьера может быть полное обеднение ядра дефектной области, когда длина экранирования превышает радиус ядра.

Все это позволяет считать, что образующиеся в результате нейтронного облучения дефектные области в изученных полупроводниках должны представлять собой каскады с обширными смещениями, называемые областями разупорядочения. Поэтому полученные дозовые зависимости узкой компоненты спектра могут быть использованы для определения скорости захвата позитронов  $\sigma$ , следовательно, и одной из характеристик центров захвата ( $\kappa$  и  $C_V$ ), если известна другая. В связи с этим, в

зависимости от соотношения между длиной пробега позитронов  $l_x$  и длиной диффузионного пути  $l_D$  с одной стороны, и радиусом захвата  $R_V$  с другой, может существовать три режима захвата позитронов [5], приводящие к разным выражениям для  $k$  и к разному виду дозовой зависимости узкой компоненты. При  $l_x \gg R_V$ , коэффициент захвата  $k = \pi(R_V)^2 V$ , в этом случае возможен пролетный режим захвата. А при  $l_x \ll R_V < l_D$ , то  $k = \pi R_V D_+$ , реализуется диффузионный режим захвата, (здесь  $V = 10^7$  см/с – тепловая скорость позитрона;  $D_+$  - коэффициент диффузии позитрона). Режим «неподвижного» позитрона наступает при условии  $l_D \ll R_V$ . В этом случае вероятность захвата  $f$  определяется долей объема  $V_C$ , занятого областями захвата:

$$Df = V_C (1-f) dC_V, \quad (2)$$

где  $C_V$  - концентрация дефектов в одной отдельно взятой области захвата.

Оценка этих параметров для Ge и Si дает следующие значения:  $l_x = 10^{-7}$  см;  $l_D = 1.5 \cdot 10^{-5}$  см и для точечных дефектов с параметром  $R_V = 10^{-8}$  см выполняется условие пролетного режима. Для разупорядоченных областей, при условии пренебрежения влиянием области пространственного заряда и размерах ядра разупорядоченной области  $R_1 \sim 10^{-6}$  см, выполняется условие диффузионного режима. В том случае, когда влиянием областей пространственного заряда нельзя пренебречь, необходимо учитывать дрейф и аннигиляцию позитронов в области пространственного заряда введением эффективного радиуса захвата  $R^* = \alpha R_2$ , где  $\alpha$  - некоторый постоянный коэффициент, зависящий от подвижности и времени жизни позитрона [6];  $R_2$  - внешний радиус области пространственного заряда. Оценки показывают, что при условии легирования полупроводника на уровне  $1,5 \cdot 10^{15}$ ;  $2,5 \cdot 10^{16}$  и  $1,5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ , (соответствующих кривым 1, 2 и 3 на рис.1а) параметр  $R^*$  принимает значения  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ;  $1,3 \cdot 10^{-5}$  и  $3,4 \cdot 10^{-6}$  см соответственно. Тогда сравнение  $R^*$  и  $l_D$  позволяет установить, что для слабо-легированного  $n$ -Ge (кривые 1 и 2) режим захвата соответствует промежуточному между диффузионным и режимом «неподвижного» позитрона. В этих условиях при использовании линейного участка кривых дозовой зависимости можно получить следующее соотношение для макроскопического сечения разупорядоченной области в облученном  $n$ -Ge:

$$\sigma_{r,1} = \frac{3}{4\pi(\alpha R_2 + L^*)\Phi} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta I_\infty} \quad (3)$$

где  $L^*$  - эффективная длина диффузионного собирания;  $\Phi$  - флюенс нейтронов.

Для сильно легированного кристалла (кривая 3) приемлемо следующее диффузионное приближение:

$$\sigma_{r2}^n = (4\pi D + \tau\Phi R_2)^{-1} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta I_\infty - \Delta I} \quad (4)$$

Используя эти величины, можно определить и другие параметры разупорядоченной области, в том числе ее заряд (в единицах заряда электрона):

$$Z = \frac{dn}{d\Phi} \cdot \frac{1}{\sigma_r} \quad (5)$$

где  $dn/d\Phi$  – скорость удаления носителей.

Концентрацию электрически активных дефектов в ядре области разупорядочения можно определить из выражения:

$$C_2 = \frac{3Z}{4\pi(R_1^3 - R_0^3)} \quad (6)$$

где  $R_0$  – радиус нейтральной части ядра области разупорядочения. На основе этих соотношений, для параметров  $n$  - Ge получены следующие численные значения:

$$\begin{aligned} \sigma_r^n &= (3.5 \div 3.3) \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}; \\ Z &= 200 \div 160; \\ C_2 &= (4.5 \div 2.6) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}; \\ R_1 &= (5 \div 6) \cdot 10^{-7} \text{ см}. \end{aligned}$$

По аналогии для макроскопического сечения разупорядоченной области р-Ge можно получить:

$$\sigma_r^p = (4\pi D + \tau \cdot R_1 \Phi)^{-1} \frac{\Delta I}{\Delta I_\infty - \Delta I} \quad (7)$$

По данным ПЭМ исследований  $R_1 = 30 \text{ \AA}$  [7]. Тогда сечение изучаемой области для р-Ge составляет  $\sigma_r^p = 4.2 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ . Из результатов дозовой зависимости узкой компоненты видно (рис.1а), что кривые 3 и 4 для сильнолегированного  $n$  - и  $p$ -Ge практически совпадают. Дело в том, что в

сильнолегированном *p*-Ge уровень Ферми в матрице и ядре области разупорядочения имеет одно и тоже значение. В этом случае для таких областей разупорядочения отсутствует область пространственного заряда. Более достоверные сведения о природе позитронно - чувствительных дефектов в изучаемых полупроводниках, созданных в результате реакторного облучения, можно получить посредством изучения результатов изохронного отжига, представленных на рис. 2 отдельно для Ge (а) и Si (б). Видно, что температура отжига узкой компоненты (300-400°C для Ge и 600-750°C для Si) существенно превышает температуру отжига всех известных изолированных точечных дефектов [8,9].

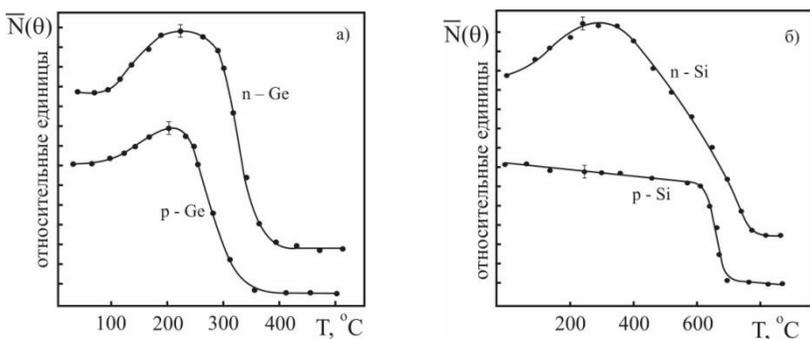


Рис. 2. Кинетика отжига Ge (а) и Si (в), облученного быстрыми нейтронами ( $\Phi = 10^{17} \text{см}^{-2}$ )

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям в Si в области 600 - 700°C отжигаются разупорядоченные области вакансионного типа [7,10]. Это дает основание полагать, что узкая компонента спектра УРАФ в данном случае связана также с аннигиляцией позитронов в разупорядоченных областях вакансионного типа.

Что касается типа точечных дефектов внутри этой области разупорядочения, ответственных за узкую компоненту, то в соответствии с высокой температурой отжига следует заключить, что это - многовакансионные комплексы ( $n > 4$ ). Из кривых отжига также видно, что полному отжигу узкой компоненты предшествует так называемый «отрицательный отжиг» при  $T = 100 - 200^\circ\text{C}$  для Ge и  $100 - 300^\circ\text{C}$  для Si. Такой сложный характер отжига, как и высокая температура полного отжига, характерны для материала, содержащего повреждение типа разупорядоченные области. В этой области температур как в Ge, так и в Si [7] происходит перестройка разупорядоченных областей, связанная с диссоциацией дивакансий. При этом совершаются два противоположных процесса: с одной стороны, увеличение концентрации электрически активных дефектов в результате появления моновакансий и образования

моновакансионных комплексов типа А - и Е - центров, с другой стороны, уменьшение этой концентрации в результате аннигиляции френкелевских пар, а также образования поливакансионных комплексов. При изучении электрических свойств «отрицательный отжиг» является признаком проявления первого процесса. При измерении спектра углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ), увеличение концентрации дефектов не может привести к увеличению узкой компоненты, поскольку отжиг изучался на образцах, облученных флюенсом, соответствующим насыщению дозовых зависимостей узкой компоненты. Следовательно, «отрицательный отжиг» в спектре связан с образованием поливакансионных комплексов, в результате чего наблюдается сужение спектра и, соответственно, увеличение  $\Delta N$  при его нормировании. С конкуренцией двух указанных процессов связано различие в характере «отрицательного отжига» в Ge и Si *n* - и *p* - типа. Кривые отжига также показывают, что увеличение узкой компоненты при отжиге выражено сильнее в материале *n*- типа при достаточно высоком уровне легирования ( $C_1 > 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). Такая закономерность указывает на то, что при образовании поливакансионных комплексов, по-видимому, существенную роль играют донорные примеси V- группы. Поскольку  $C_1 \ll C_2$  ( $C_2$  - концентрация электрически активных дефектов в ядре разупорядоченной области), примесь V - группы может играть роль не составной части стабильных комплексов, образующихся при этих температурах (100 - 250°C), а катализатора, участвующего в промежуточной стадии реакции комплексообразования. Данная точка зрения согласуется с результатами исследований точечных дефектов при  $\gamma$  - облучении, которые показывают, что в Ge образуются вакансионно - примесные комплексы с участием донора V - группы, которые устойчивы до 150°C, тогда как комплексы с участием акцептора III - группы распадаются уже при температуре до 100°K [8].

Таким образом, на основе анализа полученных результатов для облученных в реакторных условиях кристаллов Ge и Si, можно заключить, что процесс образования стабильных каскадов смещений, представляющих разупорядоченные области, идет по разному механизму. В монокристалле Ge лишь небольшая часть каскадов смещений образуют стабильные области разупорядочения (14 % для *n* - Ge против 17 % для *p* - Ge), тогда как в Si этот показатель составляет около половины каскадов смещений, что связано, возможно, с различием энергии связи дивакансий в каждом из них. Размеры разупорядоченных областей в Ge и Si не намного отличаются между собой (50 и 30 Å в *n* - и *p* - Ge и 40 Å в Si), но существенно отличаются (в Ge в 3 раза меньше, чем в Si) от литературных данных, в которых, вероятно, отсутствовала возможность учета существования и влияния области пространственного заряда. Концентрация дефектов и их

плотность в разупорядоченных областях Ge выше, чем для Si, что определяется, вероятно, более высокой подвижностью междоузельных атомов в Ge, в результате чего они быстрее уходят из области смещений на стоки, ослабляя уровень рекомбинации с вакансиями внутри области разупорядочения. Отжиг дефектов в кристаллах Ge и Si проходит в одну стадию, которой предшествует «отрицательный» отжиг, связанный диссоциацией дивакансии в моновакансии с последующей их кластеризацией в поливакансии.

### Литература

1. Мукашев Б.Н., Юсупов К.Х., Тамендаров М.Ф. и др. Радиационные эффекты в Si, легированном внедрением ионов водорода // ВАНТ, сер. ФРП и РМ. 1981, Вып.3(17). - С. 17 - 20.
2. Tabata Y. Positron annihilation and its application, // Гэнсиреку коре. Nucl. Eng. – 1978. V. 24, N9 – PP. 43-51.
3. Вопросы радиационной технологии полупроводников /Под ред. Смирнова Л.С. - Новосибирск: Наука, 1980. - 292 с.
4. Коноплева Р.Ф., Литвинов В.Л., Ухин Н.А. Особенности радиационного повреждения полупроводников частицами высоких энергий. - М.: Атомиздат, 1971. - 176 с.
5. Brandt W. Positron Dynamics in Solids //Appl. Phys. – 1974. - Vol.5, N1.- P.1-28.
6. Зайкин Ю.А., Мукашев К.М., Федченко Р.Г. и др. О дефектной структуре некоторых тугоплавких металлов и сталей, облученных в широком диапазоне доз //Тезисы IV - Всесоюз. сем. “Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов”. - Ленинград. 1990. - С. 42 .
7. Емцев В.В., Машовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. - М.: Наука, 1981. - 248 с.
8. Мукашев К.М., Тронин Б.А. Некоторые вопросы аннигиляции позитронов в твердых телах // Вестник КазНПУ им. Абая. 2004. №2 (10).
9. Мукашев К.М., Сарсембинов Ш.Ш. Захват позитронов дефектами кристаллической структуры // Доклады НАН и МОН РК. 2003, №6. - С.55-62.
10. Мукашев К.М. Физика медленных позитронов и позитронная спектроскопия. – Алматы. 2006. - 508 с.

© Мукашев К.М., 2015 г.

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАДИАЦИОННОЙ  
ПОВРЕЖДАЕМОСТИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Мукашев К.М.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Казахстан

Для изучения явлений, связанных с изменением кристаллической структуры материала в активной зоне реактора, зачастую бывает достаточным проведение имитационных экспериментов на ускорителях заряженных частиц. При этом очень важной является задача изучения профиля распределения дефектов вдоль глубины поврежденного слоя. В свое время с этой целью на основе теоретических исследований была разработана программа для расчета на ЭВМ профиля распределения смещенных атомов по глубине прохождения тяжелых ионов в материале [509]. Но любая программа, какой она универсальной ни была, все же не может учесть все аспекты сложного процесса взаимодействия заряженных частиц с реальной кристаллической решеткой, тем более она не может быть приемлема, когда объектами исследований являются многокомпонентные сплавы. Заряженные частицы, двигаясь в веществе, теряют энергию. Потери энергии налетающей частицы могут происходить различными путями, в том числе на ионизацию и возбуждение электронных оболочек, поляризацию атомов среды, радиационные потери и ядерное торможение, роль которых в процессе образования структурных нарушений может быть различной. Вследствие этого профиль распределения дефектов по глубине тоже может быть различным, расположение которого зависит от вида и параметров бомбардирующих частиц, материала мишени, температуры облучения и др. В связи с этим экспериментально полученные характеристики дефектной структуры могут значительно отличаться от теоретически рассчитанных.

Средний путь, пройденный заряженной частицей в веществе до полной остановки, называется его пробегом -  $R$ . Данный параметр зависит от энергии частицы и свойств материала мишени. Пробег частицы принято выражать через длину пути -  $d$  и плотность -  $\rho$  материала:

$$R = d \cdot \rho [g \cdot cm^{-2}] \quad (1)$$

Для оценки взаимодействия частиц с веществом в справочниках приводятся: энергии частиц -  $E$  в лабораторной системе координат, выраженные в МэВ; пробеги частиц  $R(E)$ , выраженные в  $g \cdot cm^{-2}$ ; тормозные способности  $S(E)$  в МэВ $\cdot cm^{-2} \cdot g^{-1}$ ; производные тормозной способности по энергии  $D(E)$ , используемые как поправочный множитель [154, 511]. Для

вычисления пробега частицы, энергия которой заключена между табличными данными, следует использовать формулу:

$$R(E+\Delta E) = R(E) + \frac{\Delta E}{S(E)} - \frac{1}{2} \left| \frac{\Delta E}{S(E)} \right|^2 \cdot D(E), \quad (2)$$

где  $E$  - ближайшее табличное значение энергии. Наоборот, для вычисления энергии, отвечающей пробегу, величина которого заключена между приведенными в таблице значениями, можно воспользоваться формулой:

$$E(R + \Delta R) = E(R) + S(E) \cdot \Delta R - \frac{1}{2} S^3(E) \cdot D(E) \cdot (\Delta R)^2 \quad (3)$$

Для нахождения промежуточных значений  $S(E)$ , отсутствующих в таблице, используют линейную интерполяционную зависимость:

$$S(E + \Delta E) = S(E) + D(E) \cdot \Delta E, \quad (4)$$

где  $S(E)$  - ближайшее значение тормозной способности. Аналогично, отсутствующее в таблице промежуточное значение  $D(E+\Delta E)$  можно найти по соотношению:

$$D(E + \Delta E) = D(E) + \frac{\delta D}{\delta E} \cdot \Delta E, \quad (5)$$

В этих условиях точность расчета по табличным данным составляет ~1%. Поскольку по мере прохождения заряженной частицы в веществе, происходит последовательный сброс ее энергии, то изучение профиля распределения дефектов по глубине в принципе является задачей исследования энергетической зависимости радиационной повреждаемости металла. К решению данной проблемы можно идти или изучением дефектной структуры металла путем последовательного стравливания его поверхности, либо на основе метода переменных толщин поглотителя. Естественно, наиболее приемлемым является второй, неразрушающий метод исследования, сущность которого заключается в облучении заряженными частицами высокой энергии и изучении стопки фольг, суммарная толщина которой превышает длину свободного пробега частиц в данном материале. В

результате использования такой методики, каждая фольга оказывается облученной частицами разной энергии и содержит соответствующие структурные нарушения, характерные для данной глубины материала.

В качестве объектов исследования были использованы поликристаллические Mo и Ta, а также нержавеющая сталь 10X18H10T-ВД в виде фольг толщиной 100 мкм и диаметром 17 мм каждая. Исходное состояние металлов достигалось отжигом при температуре  $T=1200^{\circ}\text{C}$ , а стали - при  $1050^{\circ}\text{C}$  в течение 1,5 часа в вакууме  $10^{-5}$  Па. Толщина каждой фольги  $\Delta d$  определяет элемент пути  $\Delta x_i = \Delta d_i \rho$ , на котором происходит потеря энергии протонов  $\Delta E_i = s_i(E) \Delta x_i$ ; средняя энергия протонов на другой стороне каждой фольги составит  $E_{x_i} = E_i - \Delta E_i$ . Следовательно, каждая очередная фольга облучается протонами разной энергии, изучая степень повреждений которых можно установить ее энергетическую зависимость. Облучение осуществлялось на изохронном ускорителе У-150М потоком протонов  $1,2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$  до флюенса  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  при температуре не выше  $70^{\circ}\text{C}$ . Исследование проводилось методом измерения спектра угловой корреляции аннигиляционного излучения, возникающего в результате взаимодействия позитрона и электрона в исследуемом материале. Структурно-чувствительными параметрами, извлекаемыми из спектра, являются вероятность перераспределения аннигиляции позитронов между электронами проводимости  $S_p$  и электронами ионного остова  $S_g$ , определяемая из соотношения  $F = S_p/S_g$ , эквивалентное отношению скорости счета в максимуме спектра  $N(\theta)$  к скорости счета в области  $\theta = 8$  мрад., т.е.  $f = N(0)/N(8)$ , а также ширина спектра угловой корреляции на половине его высоты FWHM (мрад) [1]. Результаты исследования энергетической зависимости повреждаемости нержавеющей стали по данным изменения аннигиляционных параметров сведены в таблицу 1.

Облучение протонами высокой энергии существенно меняет форму спектра УРАФ, сужая ее в полуширине и повышая максимальную интенсивность в результате перераспределения вероятностей аннигиляции позитронов с электронами проводимости и ионного остова. Эти факторы просматриваются в изменениях аннигиляционных параметров. Если для отожженного образца параметр  $F = 0,15$ , то в результате облучения он возрастает почти в два раза. Полуширина спектра FWHM для исходного состояния равна 6,1 мрад. Облучение протонами приводит к уменьшению его в среднем до 5,6 мрад. Но, несмотря на имеющиеся значительные изменения в параметрах, явной закономерности между ними и энергией протонов в данном случае не просматривается. Тем не менее, определенную тенденцию в поведении аннигиляционных параметров все же можно установить.

Таблица 1

Параметры аннигиляции стали по глубине прохождения протонов с  $E_{\text{нач}}=30$  МэВ ( $\Phi=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ )

№ обр.	$E_p$ , МэВ	$X$ , мкм	$F=S_p/S_g$	$f=N(0)/N(8)$	FWHM, мрад.
отож.	-	-	0.15	3.1	6.1
19	0	-	0.27	3.9	5.6
18	2.33	1750	0.24	3.9	5.6
17	6.40	1650	0.24	3.8	5.7
16	9.09	1550	0.28	3.4	6.0
15	11.29	1450	0.25	3.7	5.7
14	13.19	1350	0.31	3.6	5.8
13	14.91	1250	0.26	3.4	5.9
12	16.49	1150	0.23	3.2	5.9
11	17.97	1050	0.27	3.5	5.8
10	19.35	950	0.28	3.8	5.7
9	20.67	850	0.27	3.5	5.7
8	21.92	750	0.29	3.6	5.7
7	23.12	650	0.27	3.5	5.9
6	24.27	550	0.21	3.4	5.9
5	25.39	450	0.25	3.6	5.8
4	26.47	350	0.23	3.3	5.9
3	27.51	250	0.25	3.4	5.9
2	28.52	150	0.24	3.7	5.7
1	29.50	50	0.26	3.7	5.7
Погрешности $\pm$	0.05	1.00	0.02	0.1	0.1

Так, например, в среднем относительная вероятность аннигиляции позитронов  $F$  с повышением энергии частиц монотонно уменьшается. Это может служить основанием того, что основной вклад в радиационную повреждаемость стали вносят низкоэнергетические протоны, испытывающие с атомами компонентов сплава упругие столкновения. Поэтому можно полагать, что возникающие при этом структурные нарушения в образцах стали практически не отличаются между собой как по конфигурации, так и по эффективности захвата позитронов и представляют собой ловушки одного типа. Последнее подтверждается формой кривых изохронного отжига образцов из стопки, облученных протонами разной энергии (рис. 1). При энергиях протонов  $E_p = 29,5 \div 13,2$  МэВ возврат основных свойств материалов заканчивается в интервале температур 350-600°C, а при  $E_p \leq 6$  МэВ - в области 250 - 550°C., т.е. наличие существования

определенной связи между энергией протонов и температурой отжига дефектов.

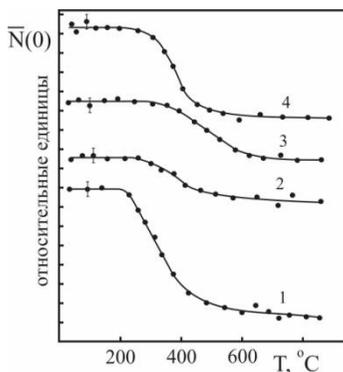
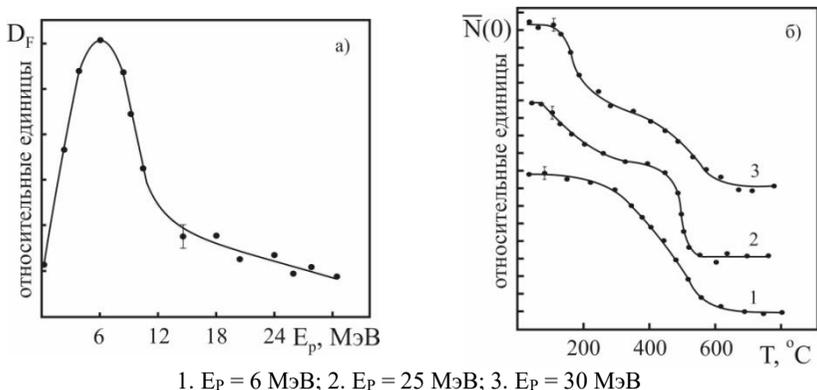


Рис. 1. Энергетическая зависимость кинетики отжига стали 10X18H10T – ВД, облученной протонами

1.  $E_p = 4,6$  МэВ; 2.  $E_p = 31,2$  МэВ;
3.  $E_p = 23,1$  МэВ; 4.  $E_p = 29,5$  МэВ

Судя по величине энергии активации миграции дефектов, в результате облучения высоко - энергетическими протонами возникают дислокационные петли с  $E_a = 2,1 - 2,2$  эВ. В случае низкоэнергетических протонов, очевидно, создаются вакансионные комплексы в виде небольших субкаскадов или связанные вакансионно-примесные комплексы с  $E_a = 1,7 - 1,8$  эВ. Наиболее вероятным является образование связанного состояния вакансии - атом Cr, которое труднее других распадается при отжиге [2].

В отличие от нержавеющей стали, облучение поликристаллического тантала в тех же условиях приводит к некоторым характерным изменениям параметров аннигиляции. Для этого металла очень трудно выделить параболическую компоненту спектра вследствие незначительной доли свободных носителей заряда. Поэтому основным эквивалентным (вместо  $F$ ) параметром служит отношение скорости счета в максимуме спектра  $N(0)$  к ее значению при угле  $\theta = 8$  мрад., т.е.  $f = N(0)/N(8)$ , зависимость которого от энергии протонов приведена на рис. 2а. Максимальное сужение спектра, соответственно, значительный рост параметра  $f = N(0)/N(8)$  наблюдается при низких энергиях  $\sim 5 - 8$  МэВ, и с увеличением энергии частиц, эти параметры носят монотонно возрастающий или убывающий характер.



1.  $E_p = 6$  МэВ; 2.  $E_p = 25$  МэВ; 3.  $E_p = 30$  МэВ  
 Рис. 2. Энергетическая зависимость повреждаемости (а) и кинетики отжига (б) Ta, облученного протонами

Подобные изменения параметров, характеризующих форму спектра, возможны только при соответствующих изменениях эффективности захвата позитронов дефектами, созданными в результате облучения протонами. Поскольку максимум эффективности приходится в область низкоэнергетических протонов, то можно полагать, что наибольшую повреждаемость тантал испытывает в результате упругих взаимодействий атомов решетки с протонами. Влияние ядерных реакций, вызываемых неупругими взаимодействиями в области высоких энергий, здесь незначительна. Действительная картина структурных нарушений в тантале может быть установлена в результате изохронного отжига отдельных образцов из стопки, облученных протонами разной энергии (рис. 2б). Видно, что образец, облученный низкоэнергетическими протонами, восстанавливается в одну стадию в интервале температур 250 - 600°C с амплитудой кривой ~15 % (кривая 1), тогда как следствием облучения высокоэнергетическими протонами является возникновение структурных нарушений в Ta с двумя стадиями возврата (кривые 2, 3). Причем со снижением энергии частиц с 30 МэВ до 25 МэВ начало миграции точечных дефектов смещается в сторону более низких температур с одновременным повышением доли вакансионных дефектов, тем самым подтверждая решающий вклад упругих взаимодействий в процессе дефектообразования в тантале. Так, при облучении протонами с  $E = 30$  МэВ доля вакансионной стадии составляет 41% от общего уровня повреждений, а со снижением энергии до 25 МэВ она возрастает до 47%. При этом вторая стадия восстановления принимает более рельефный вид, чем в первом случае. Энергия активации миграции для вакансионных компонентов имеет значение  $E_{a1} = 1,41-1,45$  эВ, а для дислокационных и более сложных

образований, отжигающихся в течение второй стадии, она принимает значение  $E_{a2} = 2,33-2,35$  эВ.

Значительно больший интерес в этих экспериментах могут представить результаты изучения профиля распределения повреждаемости молибдена, облученного в тех же условиях. Для него в отожженном состоянии спектр углового распределения аппроксимируется одной гауссианой, поскольку зондирующие позитроны аннигилируют в основном с электронами ионного остова, в результате чего параболической компоненты в спектре не удается выделить. Однако в результате облучения протонами, возникающие структурные нарушения способствуют появлению в спектре параболической составляющей, ответственной за аннигиляцию позитронов со свободными носителями заряда. При этом энергетическая зависимость относительной вероятности аннигиляции  $F = S_p/S_g$  носит более сложный и немонотонный характер (рис. 3). После некоторой энергетической области 5 - 10 МэВ, в которой относительная вероятность  $F$  остается постоянной, в дальнейшем она резко уменьшается и, достигнув минимума около 18 - 20 МэВ, вновь возрастает вплоть до  $E_p = 30$  МэВ. Подобная зависимость аннигиляционного параметра может быть вызвана соответствующим профилем распределения дефектов, определяющего как концентрацию, так и конфигурацию последних вдоль траектории прохождения заряженных частиц в веществе.

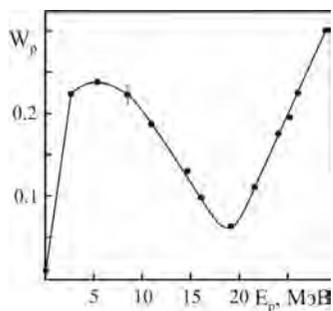


Рис. 3. Энергетическая зависимость повреждаемости Мо, облученного протонами

Вероятной причиной такой зависимости может быть различный вклад в процесс генерации радиационных дефектов с одной стороны упругих взаимодействий при энергиях протонов  $E_p < 18$  МэВ и образования субкаскадных областей выше  $E_p > 20$  МэВ, а также определенной роли ядерных реакций, с другой. Но в том и другом случае структура дефектов должна быть вакансионной, что выявляется результатами изохронного отжига. Независимо от энергии, в результате протонного облучения в Мо возникают вакансионные комплексы и в достигнутой области температур отжига до  $800^\circ\text{C}$  наблюдается только одна незавершенная стадия возврата. При этом по мере повышения энергии протонов, температурный порог миграции дефектов постепенно смещается в сторону более высоких

температур - от 300 - 350°C до 450 - 500°C, свидетельствуя о возникновении в металле более стойких в температурном отношении дефектов. В связи с этим можно отметить определенное не соответствие результатов работы [3], где утверждается, что полный отжиг облученного протонами Мо завершается при температуре около 300 – 320°C, что не может быть в принципе, поскольку указанная температура значительно ниже температуры рекристаллизации Мо. Но достигнутая в данном исследовании температура отжига (850°C) также оказалась не достаточной для завершения хотя бы первой стадии восстановления (III – стадия), тогда как по данным [130] температура рекристаллизации Мо находится выше 1000°C.

Таким образом, изучение профиля распределения дефектов по глубине прохождения заряженных частиц в трех различных материалах показало, что в нержавеющей стали и Мо, независимо от энергии протонов, возникают близкие по конфигурации вакансионные комплексы, восстанавливаемые в одну стадию отжига с энергией активации миграции  $E_a = 1,7 - 1,8$  эВ. Суммарная повреждаемость стали во всем интервале энергии протонов в основном определяется одним слабо выраженным упругим каналом, тогда как для молибдена она складывается из двух компонентов, в каждом из которых действует свой определенный механизм образования дефектов. Если для первоначально налетающих, высокоэнергетических протонов основным являются неупругий канал взаимодействий и возникновение субкаскадов, создаваемых первично-выбитыми атомами значительной энергии, то для низкоэнергетических протонов важнейшими являются процессы упругого взаимодействия с атомами решетки и образования атомарного водорода в конце пробега. Основным механизмом образования радиационных дефектов в Та представляется явно выраженные упругие взаимодействия. Роль ядерных реакций в процессе создания структурных нарушений здесь выражена слабо. Дефекты, созданные низкоэнергетическими протонами, отжигаются в одну стадию, тогда как следствием воздействия частиц высокой энергии является возникновение радиационных дефектов, восстанавливающихся в две стадии, имеющие вакансионную и дислокационную природу.

#### Литература

1. Мукашев К.М. Физика медленных позитронов и позитронная спектроскопия. – Алматы. 2006. 506 с.
2. Берестецкий В.Б., Лившиц Е.М., Литаевский А.П. Релятивистская квантовая теория. - М.: Наука, 1968, ч. 1.- С. 480.
3. Дехтяр И.Я., Мукашев К.М., Рустамов Ш.А., и др., Позитронная аннигиляция в сплавах хром - рутений, облученных протонами //Укр.Физ.Жур. 1984, Т.29, N11. - С.1679 - 1681.

© Мукашев К.М., 2015 г.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО ОКРУЖНОСТИ СО СТОЛКНОВЕНИЯМИ

Назмутдинов А.Ф.

Московский государственный университет, г. Москва, Россия

### 1. Расчёт характеристик движения частиц

Рассмотрим частицу массы  $m$  на окружности (назовем её частицей первого типа), с произвольными начальными координатой и скоростью в момент времени  $t = 0$ . В моменты времени  $t_1 < \dots < t_k < \dots$ , где  $t_k - t_{k-1}$  распределены независимо и экспоненциально с одинаковым параметром, с ней сталкиваются другие частицы массы  $M$  (назовем их частицами второго типа) с независимо и нормально распределенными скоростями  $N(0, I)$ .

Посмотрим, как меняется скорость частицы первого типа при столкновении с частицей второго типа (в момент времени  $t_0$ , столкновения считаем абсолютно упругими). Запишем законы сохранения импульса и сохранения энергии:

$$\begin{aligned} V_1(t_0) m + V_2(t_0) M &= V_1(t_0 + \delta) m + V_2(t_0 + \delta) M, \\ \frac{V_1^2(t_0)M}{2} + \frac{V_2^2(t_0)M}{2} &= \frac{V_1^2(t_0 + \delta)M}{2} + \frac{V_2^2(t_0 + \delta)M}{2}, \end{aligned}$$

где  $V_2$  - скорость соответствующей частицы второго типа.

Единственное нетривиальное, то есть такое, что  $V_1(t_0 + \delta) \neq V_1(t_0)$ ,  $V_2(t_0 + \delta) \neq V_2(t_0)$  решение этой системы находится по следующим формулам (очевидно, что нужно искать именно нетривиальное решение, так как если бы частицы не препятствовали друг другу, то столкновения бы не было):

$$\begin{aligned} V_1(t_0 + \delta) &= k V_1(t_0) + (1 - k) V_2, \\ V_2(t_0 + \delta) &= k V_2(t_0) + (1 - k) V_1, \text{ где } k = \frac{m - M}{m + M}. \end{aligned}$$

**Теорема 1.1.** При  $\lim_{n \rightarrow \infty}$  скорости частицы первого типа стремятся по вероятности к величинам, распределенным как  $N(0, I)$ .

Для доказательства теоремы (1.1) воспользуемся тем, что при  $\lim_{n \rightarrow \infty}$  количество столкновений частицы первого типа с частицами второго типа не ограничено почти наверное.

**Доказательство.** Для того, чтобы найти скорость частицы первого типа после  $k$  столкновений, нужно подставить в формулу для изменения скорости после одного столкновения скорость после  $(k - 1)$ -ого столкновения. Таким образом, можно написать скорость частицы первого типа после  $n$  столкновений:

$$V_1(t_{i,n} + \delta) = k^n + (1 - k)(V_{2,1} + k^n V_{2,2} + \dots + k^{n-1} V_{2,n}).$$

Заметим, что количество столкновений бесконечно и  $k$ , очевидно, меньше 1:

$$\sum_{i=0}^{\infty} k^i = \frac{1}{1-k},$$

поэтому  $V_1$  имеет предельное распределение  $N(0, 1)$ .

Теорема 1.2. Предельное распределение координаты частицы - равномерное распределение на окружности.

Рассмотрим моменты столкновения  $t_1, t_2, \dots$ . Среди них выберем такие, что модуль скорости частицы после столкновения был больше некоторой константы  $u > 0$ . Их бесконечно много с вероятностью 1, потому что предельное распределение скорости -  $N(0, 1)$ . Далее, среди таких моментов выберем такие моменты, что до следующего столкновения частица прошла всю окружность; таких моментов времени тоже будет бесконечно много (потому что время распределено экспоненциально, и вероятность того, что время меньше  $1/v$ , меньше единицы (где  $v$  - модуль скорости частицы)). Назовем их  $T_i$ .

Утверждение 1.1. Для всех  $T_i$  и всех  $y$  верно, что плотность переходной вероятности (при ближайшем столкновении) из  $x(T_i)$  в  $y$  больше некоторой положительной константы.

Доказательство. Вероятность попасть на дугу  $(a, b)$  равна сумме вероятностей попадания в эту дугу пройдя 1 круг, 2 круга и так далее. Будем считать точку  $x(T_i)$  началом отсчета, а направление, в котором движется точка положительным. Напомним несколько простых, но важных фактов:

1. Отсутствие памяти у экспоненциального распределения:  $P(x > t+s | x > t) = P(x > s)$ , где  $x$  - экспоненциально распределенная величина,  $t, s$  некоторые положительные константы.

2. Плотность величины с экспоненциальным распределением - монотонно убывающая на положительной полуоси функция.

Пользуясь фактом (1), получаем, что время до следующего столкновения распределено экспоненциально. Вероятность попасть на дугу  $(a, a + \delta)$  (пройдя не менее 1 круга) равна

$$\sum_{i=1}^{\infty} P(i + \alpha \leq x \leq i + \alpha + \delta)$$

Из факта (2) следует, что вероятность попасть на дугу  $(a, a + q)$  меньше, чем вероятность попасть на дугу  $(b, b + q)$ , если  $a, b, b + q, a + q$  принадлежат  $[0, 1)$  ( $i$ -ый член в сумме для  $(a, a + q)$  больше  $i$ -ого члена в сумме для  $(b, b + q)$  и оба ряда сходятся).

Пусть скорость частицы -  $v$ , а  $t$ - момент остановки, тогда

$$\sum_{i=1}^{\infty} P(i + \alpha \leq x \leq i + \alpha + q) = \sum_{i=1}^{\infty} P\left(\frac{i + \alpha}{v} \leq t \leq \frac{i + \alpha + q}{v}\right)$$

Если поделить на  $q$  такие суммы и взять предел при  $\lim_{q \rightarrow 0}$  то получим

плотность в точке  $q$  (она существует, так как правая сумма - суть сумма плотностей экспоненциального распределения в соответствующих точках, и она, очевидно, сходится). Таким образом, существует некоторая плотность, которая убывает на  $(0, 1)$ . Рассмотрим вероятность попасть в  $(0, q)$ , пройдя не меньше двух кругов. Если её разделить на  $q$ , а затем  $q$  устремить к нулю, получится некоторая ненулевая плотность (по тем же соображениям что и раньше, этот ряд отличается от рассмотренных ранее только тем, что суммирование начинается с двойки, а не с единицы), с другой стороны, эта плотность меньше плотности переходной вероятности в любой точке. Осталось показать, что эту константу можно выбрать независимой от  $v$ . Плотность в нуле больше единицы (так как плотность в нуле максимальна, а интеграл по плотности равен 1, при этом  $u \leq v$ ). Поэтому если плотность экспоненциального распределения в  $1/v$  равна  $k$ , то искомую константу можно выбирать равной  $1 - k > 0$ . Подставив это значение, получим, что утверждение доказано.

Введем норму для меры на окружности с плотностью  $-z$  (здесь и далее интеграл будет подразумеваться по окружности  $[0, 1]$ )

$$\|z\| = \int (|z(x)| dx).$$

Теперь докажем теорему 2. Рассмотрим вложенную цепь Маркова с моментами времени  $T_i$ ; получим цепь Маркова с дискретным временем и переходными плотностями  $p(x, y)$ .

Пусть есть 2 разные вероятностные меры на окружности —  $z_1$  и  $z_2$ . Посмотрим, как преобразуется их разность (для определенности назовем её  $z$ ). Сформулируем и докажем вспомогательное утверждение.

Утверждение 1.2. Норма разности после столкновения уменьшается хотя бы в  $\theta < k < 1$  раз.

Доказательство. Пусть  $|z| = 2b$ . Интеграл от  $z$  по окружности равен 0 (из того, что  $z_1, z_2$  - вероятностные меры), а значит

$$\int z(x)p(x, y)I(z(x) > 0)dx = b \quad \text{и} \quad \int z(x)p(x, y)I(z(x) < 0)dx = -b.$$

Так как  $p(x, y)$  - переходная плотность ( $\int p(x, y)dx = 1$ ),

$$\iint z(x)p(x, y)I(z(x) > 0)dxdy = b, \quad \iint z(x)p(x, y)I(z(x) < 0)dxdy = -b.$$

Но,  $p(y) = \int z(x)p(x, y)dx = \int z(x)p(x, y)I(z(x) > 0)dx + \int z(x)p(x, y)I(z(x) < 0)$ , причем, каждый из интегралов по модулю хотя бы  $(1-k)$  (поэтому в каждой точке сокращение положительной и отрицательной плотности хотя бы  $2b(1 - k)$ , а значит интеграл, уменьшится хотя бы на  $2b(1 - k)$ . Таким образом

$$\iint (z(x)p(x, y))dxdy \leq 2bk = k|z|,$$

и получаем, что утверждение 2 доказано.  $\square$

Вернемся к доказательству теоремы 2.

Разность между любыми двумя мерами стремится при времени, стремящемся к бесконечности, к нулю, значит, существует предельное распределение.

Система инварианта относительно любого сдвига, значит и предельное распределение инвариантно относительно любого сдвига, значит предельное распределение - равномерное. Теорема 2 доказана.

Рассмотрим теперь  $N$  частиц первого типа на окружности, и пусть, когда координаты двух частиц совпадают, происходит столкновение (вероятность того, что два столкновения произойдут одновременно – 0). В моменты времени  $t_{i,1} < \dots < t_{i,k} < \dots$ , где  $t_{i,k} - t_{i,k-1}$  распределены независимо и экспоненциально с одинаковым параметром, с  $i$ -ой частицей сталкиваются частицы второго типа, по абсолютно тем же правилам. Тогда из законов сохранения импульса и энергии они просто обмениваются скоростями (если скорости были  $v_1$  и  $v_2$ , то они станут  $v_2$  и  $v_1$  соответственно). Так, как частицы не различимы, можно считать, что они проходят насквозь друг друга. При этом, из того, что экспоненциальное распределение не имеет памяти следует, что время до следующего столкновения у них распределены все еще экспоненциально (с тем же параметром), а значит, исследуя поведение  $N$  частиц, достаточно исследовать поведение одной частицы, что уже сделано выше. То есть для  $N$  частиц предельное распределение на окружности будет равномерным.

### Литература

1. 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., 2015 г.

## ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ СКЛОНОВ КРИОЛИТОЗОНЫ

Нигаметьянова Г.А.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Рассматривается термомеханическая модель процесса протаивания многолетнемерзлых пород под теплоизоляционным слоем и промерзании сезонно-талого слоя с учетом наличия снежного покрова.

Рассмотрим термомеханическую модель, для установления оттаивающего склона, сложенного из мелких грунтов. На поверхности склона имеется талый слой, толщиной  $l$ . При оттаивании мерзлого грунта исчезает цементирующее действие льда, существенно снижается устойчивость грунта и становится возможным сползание талого слоя вниз по склону.

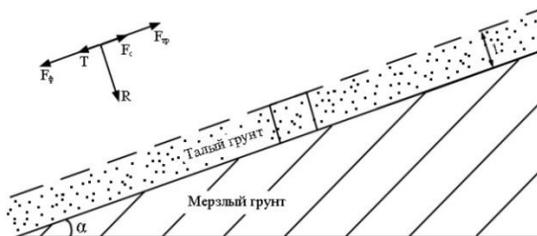


Рис. Схема для определения устойчивости склона

На поверхности склона выделим объем талого грунта, толщиной  $l$ , единичной длины и ширины. (Рис.).

Будем считать, что талый слой насыщен водой. В результате действия взвешивающей силы поровой воды, нормальная и касательная составляющие веса грунта уменьшаются:

$$R = (\rho - \rho_B)g \cdot l \cdot \cos \alpha, \quad T = (\rho - \rho_B)g \cdot l \cdot \sin \alpha,$$

где  $\rho$  — плотность грунта,  $\rho_B$  — плотность воды.

Тогда сила трения, действующая на выделенный объем равна

$$F_{TP} = (\rho - \rho_B)g \cdot l \cdot \cos \alpha \cdot tg \varphi$$

где  $\varphi$  — угол внутреннего трения частиц грунта.

В общем случае сопротивление объема грунта сдвигу, в соответствии с законом Кулона-Мора, определяется следующим выражением [1]:

$$\tau = F_{TP} + C = (\rho - \rho_B)g \cdot l \cdot \cos \alpha \cdot tg \varphi + C, \quad (1)$$

где  $C$  — сцепление частиц грунта.

Поскольку грунт водонасыщенный, в талом слое возможна фильтрация воды вниз по склону за счет гравитационного напора. Выражение для фильтрационного давления, действующего на выделенный объем грунта определяется из выражения:

$$F_\phi = \rho_B \cdot g \cdot i \cdot l = \rho_B \cdot g \cdot h \cdot \sin \alpha,$$

при этом фильтрационный гидравлический градиент  $i$  определяется углом откоса. Скорость фильтрации воды вдоль талого слоя определяется по закону Дарси  $V = K_\phi \cdot \sin \alpha$ , где  $K_\phi$  — коэффициент фильтрации грунта.

Таким образом, суммарная сдвигающая сила равна:

$$F_C = T + F_\phi = \rho \cdot g \cdot l \cdot \sin \alpha. \quad (2)$$

Приравнявая (1) и (2) получаем условие равновесия выделенного объема талого грунта:

$$F_C \equiv \rho \cdot g \cdot l \cdot \sin \alpha = (\rho - \rho_B)g \cdot l \cdot \cos \alpha \cdot \operatorname{tg} \varphi + C \equiv \tau,$$

Условие устойчивости оттаивающего склона имеет вид:

$$\eta = \tau / F_C = \frac{\rho - \rho_B}{\rho} \cdot \operatorname{ctg} \alpha \cdot \operatorname{tg} \varphi + \frac{C}{\rho \cdot g \cdot l \cdot \sin \alpha} \geq 1. \quad (3)$$

Формула (3) позволяет оценить устойчивость склона в зависимости от мощности талого слоя и прочностных свойств оттаивающего грунта  $\varphi$  и  $C$ . Эта формула также позволяет учитывать влияние водонасыщенности грунтов на устойчивость откосов. Так для несвязанных грунтов  $C = 0$  и

$$\eta = \frac{\rho - \rho_B}{\rho} \cdot \operatorname{ctg} \alpha \cdot \operatorname{tg} \varphi.$$

Из этой формулы следует, что взвешивающее действие воды снижает нормальное давление вдоль поверхности скольжения и силу трения, в результате уменьшается сопротивление сдвигу.

С увеличением толщины сезонно-талого слоя устойчивость склона уменьшается. Из условия  $\eta = 1$  ( $\tau = F_C$ ) определяется минимальная толщина сезонно-талого слоя  $l_{\min}$  при которой склон теряет устойчивость:

$$l_{\min} = \frac{C}{\rho g [\sin \alpha - \cos \alpha \cdot \operatorname{tg} \varphi]}$$

Склоны для которых в летний период выполняется условие  $l(t) > l_{\min}$  становятся неустойчивыми в том смысле, что оттаявший поверхностный слой грунта становится подвижным и происходит движение этого слоя вниз (оползание, скольжение, сплыв). Рассматриваемая выше модель не относится к процессу солифлюкции.

В результате, суммарная за теплый период мощность сносимого с откоса слоя будет больше, чем глубина сезонного — талого слоя на ненарушенной поверхности. Отметим, что такая ситуация наблюдается на ранней стадии развития термоэрозионных оврагов, когда происходит интенсивное увеличение поперечного сечения оврагов за счет отступления бортов [2].

Далее рассмотрим теплофизическую модель для определения толщины талого слоя. Тепловой поток в оттаивающий мерзлый грунт за летний период определяется из выражения:

$$q = \lambda_T \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_T \frac{T_{II} - T_{\Phi}}{l(t)}, \quad (4)$$

где  $T_{II}$  — температура на дневной поверхности;  $T_{\Phi}$  температура плавления льда;  $l(t)$  — поверхность оттаивания грунта (толщина талого слоя);  $\lambda_T$  — теплопроводность талого грунта. Движение поверхности протаивания грунта в приближении Лейбензона определяется из уравнения теплового баланса [4]:

$$\lambda_T \frac{T_{II} - T_{\Phi}}{l(t)} - \lambda_M \frac{T_{\Phi} - T_0}{\sqrt{\pi a_M t}} = Q_{\Phi} \frac{dl}{dt}, \quad Q_{\Phi} = \rho_L LG \quad (5)$$

где  $\rho_L$ ,  $L$  — плотность и удельная теплота плавления льда;  $G$  — льдистость грунта;  $\lambda_M$ ,  $a_M$  и  $T_0$  — теплопроводность, температуропроводность и начальная температура мерзлого грунта.

Для нахождения температуры на дневной поверхности  $T_{II}$  используем условие радиационно-теплового баланса на этой поверхности:

$$R - LE - q = \alpha(T_{II} - T_B), \quad (6)$$

где  $R$  — радиационный баланс;  $LE$  — затраты тепла на испарение;  $q$  — тепловой поток в грунт;  $\alpha$  — коэффициент конвективного теплообмена на границе грунт — атмосфера. Из (6) имеем:

$$T_{II} = T_B + \frac{R - LE}{\alpha} - \frac{q}{\alpha}.$$

Преобразуем это выражение с учетом (3.4):

$$T_{II} = T_B + \frac{R - LE}{\alpha} - \frac{\lambda_T (T_{II} - T_{\Phi})}{\alpha \cdot l(t)}.$$

Отсюда находим температуру на поверхности грунта:

$$T_{II} = \frac{T_B + \frac{R - LE}{\alpha} + \frac{\lambda_T T_\phi}{\alpha \cdot l(t)}}{1 + \frac{\lambda_T}{\alpha \cdot l(t)}}. \quad (7)$$

Если тепловой поток в грунт не учитывается ( $\lambda_T = 0$ ), из (7) следует выражение для приведенной температуры поверхности:

$$T_{II}^* = T_B + \frac{R - LE}{\alpha}. \quad (8)$$

Выражение (8) показывает отличие температуры поверхности грунта и температуры воздуха за счет радиационной поправки и предлагается как граничное условие на поверхности [5, 6].

Подставляя (7) в (5) получим уравнение для определения  $l(t)$  :

$$\frac{\lambda_T (T_{II}^* - T_\phi)}{l(t) + \frac{\lambda_T}{\alpha}} - \frac{\lambda_M (T_\phi - T_0)}{\sqrt{\pi a_M t}} = Q_\phi \frac{dl}{dt}. \quad (9)$$

Уравнение (9) является нелинейным и может быть решено только численно, при этом температура воздуха  $T_B$  и величина радиационного баланса  $R$ , принимаются в виде непрерывной или кусочно-линейной функции времени на основе аппроксимации данных метеорологических наблюдений.

Разработанная модель определения устойчивости склонов в процессе протаивания многолетнемерзлых пород позволяет оценить коэффициент устойчивости склонов.

### Литература

1. Калинин Э.В. Инженерно-геологические расчеты и моделирование. М.: Изд. МГУ, 2006,-256с.
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.: Наука, 2000.-316 с.
3. СНиП 2.02.04–88 Основания и фундаменты на вечноммерзлых грунтах.
4. Гречищев С.Е., Чистотинов Л.В., Шур Ю.Л. Основы моделирования криогенных физико-геологических процессов. М.: Наука, 1984,-228с.

© Нигаметьянова Г.А., 2015 г.

УДК 621.391.63

## ПРОЕКТИРОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЛИНИИ СВЯЗИ ДЛЯ НУЖД ОАО РЖД НА УЧАСТКЕ УФА-КРОПАЧЕВО

Рыжиков О.А., Лопатюк А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Количество сообщений, которое может быть передано по проводным частотным каналам связи, ограничено рабочей полосой частот, используемых для передачи информации. Расширение этой полосы в сторону высокочастотных диапазонов неэффективно в связи с резким увеличением при этом потерь энергии. Значительное расширение рабочей полосы частот становится возможным при использовании волоконно-оптических линий связи (ВОЛС).

Тип источника излучения ЛД

Оптическая мощность источника излучения  $P_{и}$  10мВт

Ширина спектра излучения  $\Delta\lambda$  0.1нм

Скорость передачи информации  $V$  10000Мбит/с

Тип фотодетектора ЛФД

Строительная длина кабеля  $L_{сд}$ , 8км

Потери на соединении световод-фотодетектор  $\alpha_{вс-фд}$  1.3дБ

Энергетический запас системы  $\mathcal{E}$  4дБ

Карта местности прохождения трассы ВОЛС Уфа-Кропачево(164км).



В данном проекте мы рассмотрим NZDSF волокно марки TrueWave с 6л.

Стандартное волокно не так выгодно использовать из-за большой дисперсии. Для передачи нескольких длин волн по одному волокну используются WDM-технологии. В информационных технологиях и связи, мультиплексирование (англ. multiplexing, muxing) — уплотнение канала, т. е. передача нескольких потоков (каналов) данных с меньшей скоростью (пропускной способностью) по одному каналу.

Одновременная передача по волоконному световоду многих независимых информационных каналов на различных оптических несущих позволяет использовать всю оптическую полосу пропускания световода.

DWDM системы позволяют организовать большое число каналов, при помощи недорогих и эффективных эрбиевых усилителей (Erbium Doped Fiber Amplifier, EDFA), тем самым можно организовать протяженные оптические линии с большой пропускной способностью без использования промежуточной электрической регенерации.

В G.652 стандарте оптического волокна в диапазоне 1550нм хроматическая дисперсия составляет 17пс/(нм\*км). Это является главным ограничением для организации 10Гбит/с каналов на большие расстояния, так как с ростом скорости передачи данных дисперсия в большей степени влияет на фронт импульса. Для восстановления фронта импульсов используют компенсаторы дисперсии (Dispersion compensation module, DCM), позволяющие восстановить фронт импульсов, искаженных из-за дисперсии.

Классификации систем со спектральным уплотнением.

	<b>CWDM.</b> (Coarse WDM, Грубое СУ)	<b>DWDM.</b> (Dense WDM, Плотное СУ)	<b>HDWDM.</b> (High density WDM, СУ высокой плотности)
Разнос длин волн (частот) каналов	20 нм или 25 нм	<1,6 нм (200 ГГц, 100 ГГц, 50 ГГц)	<0,4 нм (25 ГГц, 12,5 ГГц)
Используемые диапазоны	O,E,S,C и L	S,C и L	C и L
Типичное число каналов	18 максимум	Десятки каналов (до нескольких сотен)	Десятки каналов
Стоимость канала	Низкая	Высокая	Высокая

*В соответствии с рекомендацией ИТУ-T G.694.2, в таблице использованы следующие обозначения спектральных диапазонов:*

- O – начальный, первичный (Original, 1260 – 1360 нм);*
- E – расширенный (Extended, 1360 – 1460 нм);*
- S – коротковолновый (Short wavelength, 1460 – 1530 нм);*
- C – обычный, стандартный (Conventional, 1530 – 1570 нм);*
- L – длинноволновый (Long wavelength, 1570 – 1625 нм)*

Рассчитаем энергетическую длину участка  $L_3$  :

$$P_{ит} - \alpha_{и-вс} - N_{н} \alpha_{н} - \alpha L_3 - \alpha_{вс-сд} \geq P_{фдм} + \Delta;$$

$$N_{н} = \frac{L_2}{L_{сд}} - 1;$$

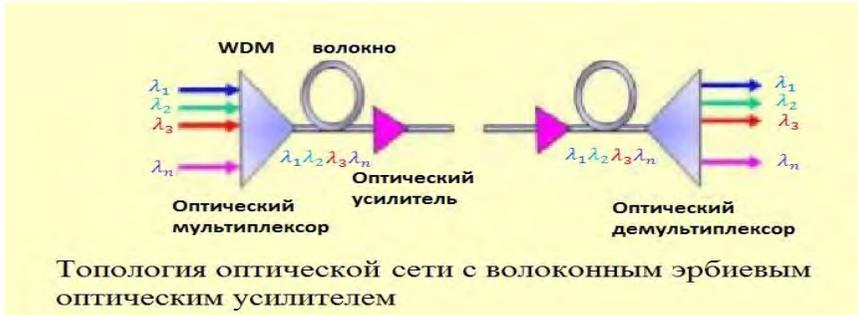
$$10 - 8,19 - 0,01 * \left(\frac{L_2}{8} - 1\right) - 0,22L_3 - 1,3 \geq -30 + 4;$$

$$26,52 \geq 0,22125 L_3;$$

$$L_3 \leq 120;$$

Длина регенерационного участка, рассчитанная по энергетическому потенциалу системы  $L_3 \leq 120$  км. Так как длина трассы Уфа-Кропачево 164 км, необходимо применить оптический усилитель.

Оптический эрбиевый волоконный усилитель (EDFA) – устройство, которое усиливает оптические сигналы в диапазоне длин волн 1.53-1.58 мкм. Диапазон усиления эрбиевого усилителя совпадает с диапазоном минимальных оптических потерь в кварцевом волокне. Коэффициент усиления в EDFA составляет 10дБ/мВт.



В соответствии с частотным планом для NZDSF волокна из рабочего интервала выбрал длины волн:

$\lambda_1=1546,92$ нм,  $\lambda_2=1546,12$ нм,  $\lambda_3=1545,32$ нм,  $\lambda_4=1544,53$ нм,  
 $\lambda_5=1543,73$ нм,  $\lambda_6=1542,94$ нм.

Наклон дисперсионной кривой равен 0,092.

Вычислим дисперсию для заданных длин волн из частотного плана:

$$D(\lambda) = (\lambda - \lambda_0) * S_0;$$

$$D_1=2,2 \text{ пс/км*нм}; \quad D_2=2,13 \text{ пс/км*нм}; \quad D_3=2,05 \text{ пс/км*нм};$$

$$D_4=1,98 \text{ пс/км*нм}; \quad D_5=1,91 \text{ пс/км*нм}; \quad D_6=1,83 \text{ пс/км*нм}.$$

Длина регенерационного участка с учетом дисперсии определяется из выражения:

$$L_D \leq \frac{\pi * c}{8 * \lambda^2 * D * B^2};$$

$$L_{D1} = 223,6 \text{ км}; \quad L_{D2} = 231,58 \text{ км}; \quad L_{D3} = 240,13 \text{ км};$$

$$L_{D4} = 249,19 \text{ км}; \quad L_{D5} = 259,08 \text{ км}; \quad L_{D6} = 269,62 \text{ км};$$

Длина регенерационного участка по дисперсии, больше расстояния по железной дороге между Уфой и Кропачево. Компенсация дисперсии не требуется. Данный проект предоставляет потребителям весь спектр необходимых услуг связи.

УДК 621.391.63

## ПРОЕКТИРОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЛИНИИ СВЯЗИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ WDM

Салимгареев Р.Р., Лопатюк А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В настоящее время широкое распространение в системах связи получила технология волнового мультиплексирования (WDM), позволяющая серьезно увеличить скорость передачи данных. В данной работе мы рассмотрим волокно с ненулевой смещенной дисперсией (NZDSF) и рассчитаем необходимые параметры линии связи с 10 каналами на участке Янаул – Бирск.

Исходные данные: Тип источника излучения – лд; Оптическая мощность источника излучения ( $P_{и}$ ) – 10 мВт; Скорость передачи информации ( $B$ ) – 10 Гбит/с; Строительная длина кабеля  $L_{сд}$  – 8 км; Энергетический запас системы  $\mathcal{E}$  – 4 дБ; Затухание в световоде  $\alpha$  – 0,22 дБ/км; Числовая апертура  $NA$  – 0,12; Потери на неразъемных соединениях  $\alpha_{н}$  – 0,2 дБ; Потери на соединении световод-фотодетектор авс-фд – 1,3 дБ

Энергетическая длина участка  $L_{\mathcal{E}}$  рассчитывается по формуле:

$$P_{им} - \alpha_{и-вс} - N_{н} \alpha_{н} - \alpha L_{\mathcal{E}} - \alpha_{вс-сд} \geq P_{фдм} + \mathcal{E}, \text{ где}$$

$P_{им} = 10 \lg \frac{P_{и}}{P_0}$  - уровень мощности излучателя (в дБм) относительно

уровня мощности  $P_0 = 1 \text{ мВт}$ ,

$$P_{им} = 10 \lg \frac{10 \text{ мВт}}{1 \text{ мВт}} = 10 \text{ дБм};$$

$P_{фдм} = -70 + 10 \cdot \lg B$  - минимальный уровень мощности сигнала на входе фотодетектора (в дБм) относительно уровня  $P_0 = 1 \text{ мВт}$ ,

$$P_{фдм} = -70 + 10 * \lg(10000) = -30 \text{ дБм};$$

$\alpha_{и-вс} = \alpha_f - 10 \lg[5,5 \cdot (NA)^2]$  - потери на соединении излучатель – волоконный световод, дБ, где

$\alpha_f = 0,2 \text{ дБ}$  – френелевские потери на отражение от торца волокна,

$$\alpha_{H-BC} = 0,2 - 10 \lg[5,5 \cdot (0,12)^2] = 0,2 - 10 \lg 0,0792 = 11,21 \text{ дБ};$$

$$N_H = \frac{L_{\text{Э}}}{L_{\text{CD}}} - 1 \text{ - число неразъемных соединений световод-световод};$$

$$10 - 11,21 - 0,2 * \left( \frac{L_{\text{Э}}}{L_{\text{CD}}} - 1 \right) - 0,22 * L_{\text{Э}} - 1,3 \geq -30 + 4$$

$$10 - 11,21 - 1,3 + 30 - 4 + 0,2 \geq 0,2 * \frac{L_{\text{Э}}}{8} + 0,22 * L_{\text{Э}}$$

$$0,245 L_{\text{Э}} \leq -23,69$$

$L_{\text{Э}} = 96,7$  км- энергетическая длина участка.

$$N_H = \frac{L_{\text{Э}}}{L_{\text{CD}}} - 1 = \frac{96,69}{8} - 1 = 12 \text{ - число неразъемных соединений}$$

световод-световод.

Длина трассы Янаул –Бирск 115 км, что больше рассчитанной длины, поэтому необходимо применить оптический усилитель. Применим усилитель на примесном волокне 20дБм-EDFA1550HQ-20TVBS. Он обеспечивает усиление большого числа каналов в широкой области длин волн одновременно.

Для расчета длины регенерационного участка по дисперсии нами взято 10 рабочих длин волн от  $\lambda_1=1546,92$  нм до  $\lambda_{10}=1550,12$  нм из частотного плана. Выбрали марку волокна TrueWave. Для волокна TrueWave длина волны нулевой дисперсии 1523 нм.

Вычислим дисперсию для заданных длин волн из частотного плана.

$$D(\lambda)=(\lambda-\lambda_0)*S_0 \text{ пс}/(\text{нм}*\text{км}).$$

$$D1(1550,12)=(1550,12-1523) \cdot 0,092=2,5 \text{ пс}/(\text{нм}*\text{км})$$

$$D2(1549,32)=(1549,32-1523) \cdot 0,092=2,42 \text{ пс}/(\text{нм}*\text{км})$$

$$D3(1548,51)=(1548,51-1523) \cdot 0,092=2,35 \text{ пс}/(\text{нм}*\text{км})$$

$$D4(1547,72)=(1547,72-1523) \cdot 0,092=2,27 \text{ пс}/(\text{нм}*\text{км})$$

$$D5(1546,92)=(1546,92-1523) \cdot 0,092=2,2 \text{ пс}/(\text{нм}*\text{км})$$

$$D6(1546,12)=(1546,12-1523) \cdot 0,092=2,12 \text{ пс}/(\text{нм}*\text{км})$$

$$D7(1545,32)=(1545,32-1523) \cdot 0,092=2,05 \text{ пс}/(\text{нм}*\text{км})$$

$$D8(1544,53)=(1544,53-1523) \cdot 0,092=1,98 \text{ пс}/(\text{нм} \cdot \text{км})$$

$$D9(1543,73)=(1543,73-1523) \cdot 0,092=1,9 \text{ пс}/(\text{нм} \cdot \text{км})$$

$$D10(1542,94)=(1542,94-1523) \cdot 0,092=1,83 \text{ пс}/(\text{нм} \cdot \text{км})$$

Максимальная дисперсия равна 2,5 пс/(нм\*км). Длина регенерационного участка для этой дисперсии определяется из выражения:

$$L_d = \frac{\pi \times c}{8\lambda^2 \times |D| \times B^2} =$$

$$= \frac{3.14 \times 3 \times 10^8 \text{ м/с}}{8 \times (1550,12 \times 10^{-9})^2 \text{ м} \times 2,5 \times 10^{-6} \text{ с/м} \times (10^{10})^2 \text{ бит/с}} = 196,02 \text{ км}$$

Компенсатор дисперсии для данной трассы не требуется, так как полученная длина регенерационного участка больше длины трассы.

В данной работе мы рассчитали энергетическую длину участка, которая составляет 96,69 км и регенерационного участка по дисперсии, которая составляет 196,02 км. При проектировании ВОЛС важно учитывать такие потери сигнала как затухание и дисперсия.

© Салимгареев Р.Р., Лопатюк А.В., 2015 г.

**ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И  
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ Ni-Co-Mn-Cr-Sn**

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

**Введение**

Сплавы Гейслера интересны возникающим в них магнитокалорическим эффектом (МКЭ), а также потенциальной возможностью применять их в качестве интеллектуальных функциональных материалов [1]. Сплавы Гейслера – это интерметаллические соединения с формулой  $X_2YZ$ . Дополнительный элемент  $Z$  может влиять на характер магнитного и структурного фазового перехода и приводить к последовательности превращений из мартенсита с низкой намагниченностью в ферромагнитный (ФМ) аустенит с высокой намагниченностью и лучшими магнитокалорическими свойствами. Исследования влияния Co и Cr на магнитокалорические свойства сплавов Ni-Mn-X, проведенные недавно в работах [2, 3], побудили авторов провести теоретическое исследование с помощью первопринципных вычислений и моделирования методом Монте-Карло структурных и магнитных свойств в сплавах Ni-Co-Mn-Cr-Sn [4-6]. Показано, что замена 5% атомов Ni атомами Co 5% атомов Mn атомами Cr приводят к магнитоструктурному фазовому переходу I рода из ФМ аустенита в антиферромагнитный (АФМ) мартенсит. В результате наблюдается большое падение намагниченности и может быть достигнут гигантский обратный МКЭ  $\Delta T_{ad} \approx 10$  К в поле 2 Тл в области магнитоструктурного фазового перехода [3]. В данной работе с помощью первопринципных вычислений исследуются структурные, упругие и магнитные свойства сплавов Ni-Co-Mn-Cr-Sn для различных концентраций Co и Cr.

**Детали вычислений**

Все вычисления выполнены с использованием метода функционала плотности, реализованного в пакете SPR-KKR (the spin-polarized relativistic Korringa-Kohn-Rostoker) [7]. Пакет использовался для вычисления равновесного параметра решетки  $L2_1$  элементарной ячейки, состоящей из 4 атомов, с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  (225), состоящей из четырех взаимопроникающих ОЦК решеток. В такой структуре атомы Sn занимают позицию (0; 0; 0); Mn занимают (1/2; 1/2; 1/2); Ni и Co атомы произвольно расположены в (1/4; 1/4; 1/4) и (3/4; 3/4; 3/4). Расположение дополнительных атомов Mn и Cr предполагается в позициях Sn [8]. В [4-6] показано, что аустенитная фаза Cr-легированных сплавов имеет ферромагнитное основное состояние: магнитные моменты всех Ni, Co, Mn и Cr атомов параллельны (магнитный момент Sn мал и не принимается во внимание). Здесь и далее

используются обозначения  $Mn_1$  для атомов Mn, расположенных на регулярной подрешетке, и  $Mn_2$  для атомов Mn, расположенных на подрешетке Sn.

### Результаты

В таб. 1 представлены равновесные параметры решетки и модули всестороннего сжатия для сплавов  $Ni_{2-y}Co_yMn_{1.5-x}Cr_xSn_{0.5}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ;  $y = 0.2, 0.4$ ) в аустенитной фазе. Равновесный параметр решетки возрастает при первичном добавлении Cr, а затем убывает с увеличением его концентрации. Для концентрации Co  $y = 0.2$  минимальное значение модуля всестороннего сжатия 140.7 ГПа достигается при  $x = 0.3$ , в то время как для концентрации Co  $y = 0.4$  минимум 143.5 ГПа наблюдается при концентрации Cr  $x = 0.2$ .

**Таблица 1.** Равновесные параметры решетки (в Å) и модули упругости для сплавов  $Ni_{2-y}Co_yMn_{1.5-x}Cr_xSn_{0.5}$  в аустенитной фазе, и ГПа

	y=0.2		y=0.4	
	a, Å	B, ГПа	a, Å	B, ГПа
x=0.0	6.030	141.8	6.023	143.9
x=0.1	6.032	141.6	6.024	143.7
x=0.2	6.030	141.5	6.022	143.5
x=0.3	6.028	140.7	6.024	215.2
x=0.4	6.027	141.7	6.016	243.4

**Магнитные моменты.** На рис. 1 представлены частичные магнитные моменты (1a – 1e) и полный магнитный момент (1f) для сплавов  $Ni_{2-y}Co_yMn_{1.5-x}Cr_xSn_{0.5}$ , вычисленные с помощью пакета SPR-KKR. Для нулевого содержания Cr полный магнитный момент равен 6.55  $\mu_B$  и 6.65  $\mu_B$  для содержаний Co 0.2 и 0.4 of Co соответственно. Он практически линейно убывает на 0.4  $\mu_B$  с увеличением концентрации Cr до 0.4.

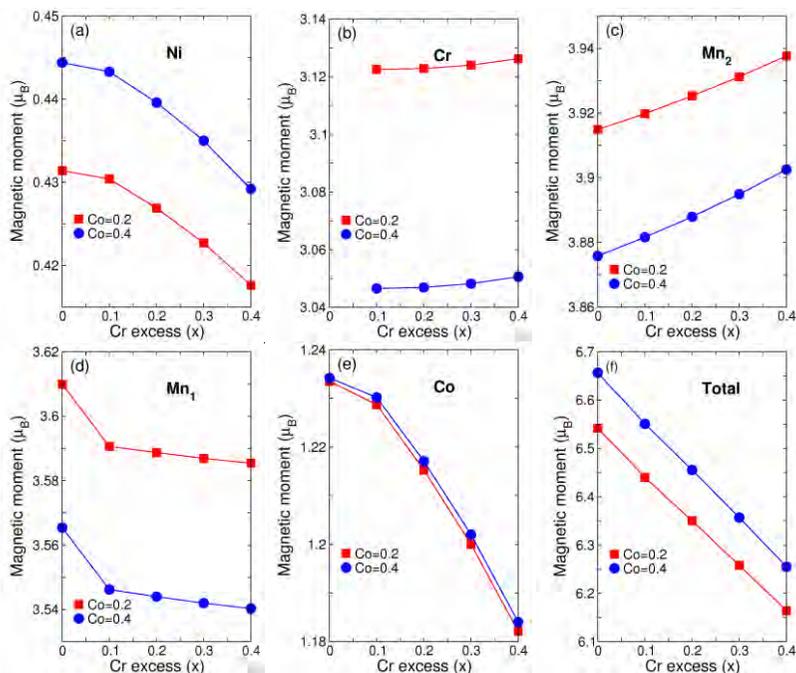


Рис. 1. Магнитные моменты для сплавов  $Ni_{2-y}Co_yMn_{1.5-x}Cr_xSn_{0.5}$  в аустенитной фазе для различных значений концентрации Co ( $y$ ) как функция концентрации Cr ( $x$ ). а) частичный магнитный момент атомов Ni; б) частичный магнитный момент атомов Cr; в) частичный магнитный момент атомов  $Mn_2$ ; д) частичный магнитный момент атомов  $Mn_1$ ; е) частичный магнитный момент атомов Co; ф) полный магнитный момент

**Магнитные параметры обменного взаимодействия.** На рис. 2 представлены магнитные параметры обменного взаимодействия для сплава  $Ni_{1.6}Co_{0.4}Mn_{1.4}Cr_{0.1}Sn_{0.5}$ , как функция расстояния между двумя атомами. Здесь и далее положительные значения обменных параметров ( $J_{ij} > 0$ ) отвечают ФМ состоянию, тогда отрицательные ( $J_{ij} < 0$ ) – АФМ.

Наиболее сильное ФМ взаимодействие для сплава  $Ni_{1.6}Co_{0.4}Mn_{1.4}Cr_{0.1}Sn_{0.5}$  - это взаимодействие ближайших соседей между Co и  $Mn_1$ , а также между Co и  $Mn_2$  (рис. 2а). Следует отметить, что величина данных взаимодействий приблизительно равна 20 мэВ и 15 мэВ соответственно. Наиболее сильное АФМ взаимодействие наблюдается между ближайшими атомами  $Mn_1$ -Cr в первой координационной сфере и равно -15 мэВ. Это взаимодействие становится ФМ во второй координационной сфере, затем опять становится в АФМ в третьей.

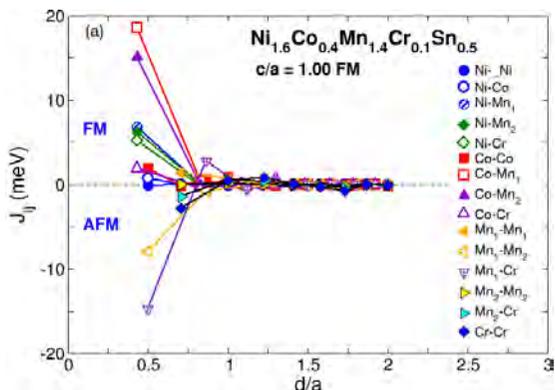


Рис. 2. Магнитные параметры обменного взаимодействия для сплава  $\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_{0.5}$  в аустенитной фазе, как функция расстояния между двумя атомами  $i$  и  $j$  (в единицах постоянной решетки  $a$ )

### Заключение

В работе с помощью первопринципного пакета SPR-KKR исследованы композиционные зависимости структурных, упругих и магнитных характеристик сплавов Гейслера  $\text{Ni}_{2-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{1.5-x}\text{Cr}_x\text{Sn}_{0.5}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ;  $y = 0.2, 0.4$ ). Исследования показали, что равновесный параметр решетки возрастает при первичном добавлении Cr ( $x$ ), а затем убывает с увеличением его концентрации. Наиболее сильное ФМ взаимодействие в сплаве  $\text{Ni}_{1.6}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{Cr}_{0.1}\text{Sn}_{0.5}$  наблюдается между ближайшими соседями Co и  $\text{Mn}_1$ . Наиболее сильное АФМ взаимодействие наблюдается между ближайшими  $\text{Mn}_1$ -Cr в первой координационной сфере и равно  $-15\text{мэВ}$ . Полный магнитный момент системы находится в регионе от  $6.1 \mu_B$  до  $6.6 \mu_B$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-01085.*

### Литература

1. V.D. Buchel'nikov, V.V. Sokolovskiy. Phys. Met. Metallogr. **112**, 633 (2011).
2. M. Khan, J. Jung, S.S. Stoyko et al., Appl, Phys. Lett., **100**, 172403 (2012).
3. M.Khan, J. Jung, S.S. Stoyko et al. Appl, Phys. Lett., **102**, 112402 (2013).
4. V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov, P. Entel et al. IEEE Transactions on Magnetics, doi: 10.1109/TMAG.2015.2439391
5. V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.E. Gruner et al. IEEE Transactions on Magnetics. doi: 10.1109/TMAG.2015.2438953
6. V.V. Sokolovskiy, P. Entel, V.D. Buchelnikov et al. Phys. Rev. B. 91, 220409(R) (2015).
7. H. Ebert. SPRKKR package (version 6.3). <http://ebert.cup.uni-muenchen.de/>.

8. V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, M.A. Zagrebin et al. J. Magn. Magn. Mater. 383, 180 (2015).

© Смолякова Е.Е., Загребин М.А.,  
Соколовский В.В., Бучельников В.Д., 2015 г.

УДК 537.9

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХУПРУГОСТИ В СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА Fe-Ni-Mn-Al В РАМКАХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОГО ПОДХОДА**

Соколовский В.В.<sup>1</sup>, Загребин М. А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет (НИУ), г. Челябинск,  
Россия

В последнее время интерес экспериментаторов и теоретиков направлен на исследования сплавов Гейслера на основе Fe-Mn-Al в связи с недавно открытыми в них уникальными сверхупругими свойствами [1-9]. Кроме того в сплавах Fe-Mn-Al наблюдаются аномальные поведения оптических, магнитных и транспортных свойств. Все это указывает на их перспективное технологическое применение. Интересные свойства обусловлены наличием конкурирующего ферро – антиферромагнитного взаимодействия между атомами Fe в области структурного перехода (порядок - беспорядок) из A2 в B2 структуру [2, 3]. В 2011 г. группа проф. Р. Кайнумы (Сендай, Япония) на основании анализа тройных фазовых диаграмм систем Ni-Mn-Al и Fe-Ni-Al предположила, что термоупругий характер мартенситного превращения может быть получен в Fe-Mn-Al при добавлении Ni. Исследования в этом направлении позволили японским ученым разработать сплав на основе Fe-Mn-Al-Ni, который демонстрирует ярко выраженные сверхупругие свойства в широком интервале температур [6]. Так, авторами было показано, что четырехкомпонентный сплав  $Fe_{43.5}Mn_{34}Al_{15}Ni_{7.5}$  показывает сверхупругое поведение в очень широком диапазоне температур от 77 до 513 К [6]. Данная особенность открывает большие перспективы данного соединения в крупномасштабных технологиях, таких как космические, автомобильные, сейсмические и др. В связи, с чем данные соединения 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 [6]. В данной работе с помощью теории фазовых переходов Ландау исследуются фазовые диаграммы сплавов Гейслера Fe-Ni-Mn-Al.

Рассмотрим кристалл кубической симметрии. Плотность свободной энергии можно записать в виде [10]:

$$F = \frac{1}{2}a(T)e_3^2 + \frac{1}{3}be_3^3 + \frac{1}{4}ce_3^4 - \frac{1}{6}\sigma_3e_3, \quad (1)$$

где  $e_3$  – линейные комбинации компонент тензора деформаций:  $e_3 = 2e_{zz} - e_{yy} - e_{xx}$ ,  $\sigma_3$  – линейные комбинации компонент тензора напряжений:  $\sigma_3 = 2\sigma_{zz} - \sigma_{yy} - \sigma_{xx}$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – линейная комбинация упругих модулей второго, третьего и четвертого порядков соответственно,  $a = c_{11} - c_{12}$ ,  $b = (c_{111} - 3c_{112} + 2c_{123})/6\sqrt{6}$ ,  $c = (c_{1111} + 6c_{1112} - 3c_{1122} - 8c_{1123})/48$ . Вблизи температуры мартенситного перехода  $a$  имеет линейную зависимость от температуры.

Рассмотрим случай приложения внешнего напряжения вдоль  $z$  варианта мартенситной фазы. В этом случае  $\sigma_3 = \sigma_{zz}$ .

Запишем условия минимумов и условия устойчивостей в следующей форме [4]:

$$\frac{dF}{de_3} = ae_3 + be_3^2 + ce_3^3 - \frac{1}{3}\sigma_{zz} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d^2F}{de_3^2} = a + 2be_3 + 3ce_3^2 > 0. \quad (3)$$

Рассмотрим уравнение (2), используя предположение о том, что ненулевой компонент тензора деформаций  $e_3 \sim 3e_{zz}$  [11]. После замены переменных данное уравнение примет следующий вид:

$$3ae_{zz} + 9be_{zz}^2 + 27ce_{zz}^3 = \frac{1}{3}\sigma_{zz}. \quad (4)$$

Представленное уравнение имеет два решения:

1. Кубическая фаза (А)  
 $e_3 \approx 0$ ;
2. Тетрагональная фаза (М)  
 $e_3 \neq 0$ ;

Для моделирования фазовой диаграммы и петель гистерезиса в координатах напряжение-деформация и напряжение-температура для сплава Гейслера Fe-Ni-Mn-Al использовались следующие параметры: температуры старта и финиша прямого и обратного мартенситного перехода составляют следующие значения  $T_{MS} = -70$  °С ( $T_{MF} = -190$  °С) и  $T_{AS} = -80$  °С ( $T_{AF} = 40$  °С) [6]. Деформация трансформации  $e_{zz} = 0.097$ . Данные параметры

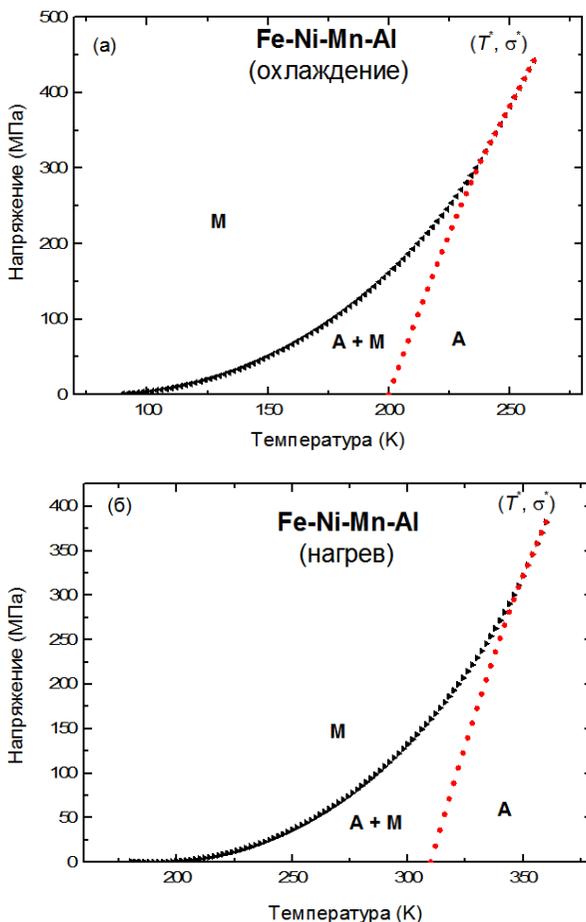


Рис. 1. Фазовая диаграмма в координатах напряжение – температура в случае (а) прямого и (б) обратного мартенситного превращения в сплаве Fe-Ni-Mn-Al

использовались для вычисления коэффициентов разложения Ландау  $b = 24.67$  ГПа,  $c = 137$  ГПа.

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма в координатах температура – напряжение в случае прямого и обратного мартенситного превращения в сплаве Fe-Ni-Mn-Al. На данной диаграмме изображены линии потери устойчивости мартенситной (показана кружками) и аустенитной (треугольниками) фазы для случаев прямого и обратного мартенситного превращения. Также на диаграмме представлена критическая точка  $(\sigma^*, T^*)$ , в которой заканчиваются линии потери устойчивости фаз. Из диаграммы

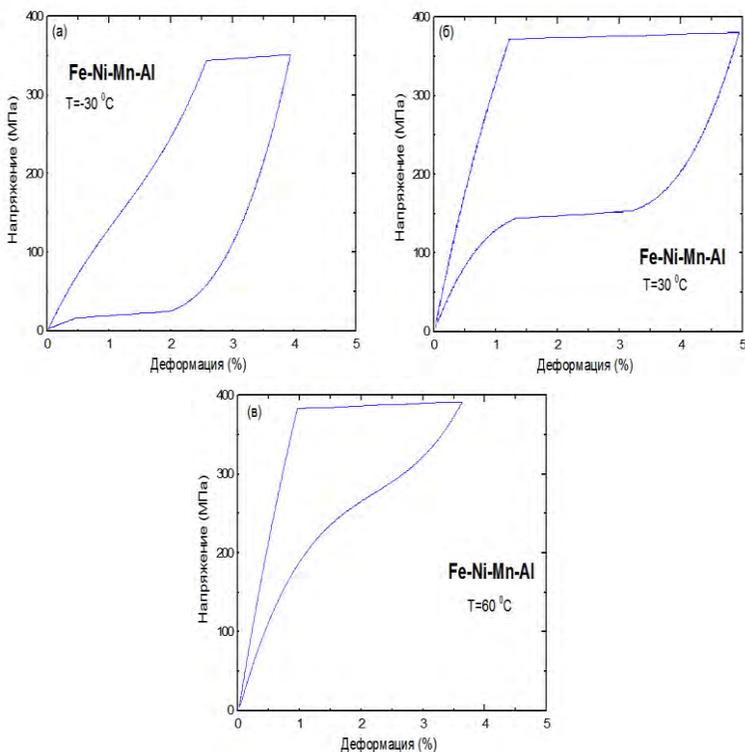


Рис. 2. Температурные зависимости процессов нагрузки-разгрузки образца Fe-Ni-Mn-Al, рассчитанные при температурах  $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

следует, что мартенситный переход, вызванный внешним напряжением, возможен лишь при температурах  $T < T^*$ . Выше критической температуры процесс деформации не приведет к мартенситному превращению и возникновению сверхупругости. При этом деформация будет изменяться постепенно без каких-либо скачков. Как следует из экспериментальных наблюдений, в сплавах Fe-Ni-Mn-Al присутствует широкий температурный гистерезис в области мартенситного превращения. Теоретические исследования также показывают широкий гистерезис между прямым и обратным переходом (см. рис. 2).

На рис. 2 представлены петли гистерезиса в координатах напряжение-деформация, посчитанные при температурах  $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Из рис. 3 можно видеть, что для сплава Fe-Ni-Mn-Al явление сверхупругости наблюдаются в широком температурном интервале. Наибольшая деформация сплава наблюдается практически при комнатной

температуре  $T = 30$  °C. Следует отметить, что вычисленные кривые, адекватно характеризуют основные свойства деформационного поведения сплавов с эффектом памяти формы в случае мартенситного перехода, вызванного внешним напряжением, и находятся в качественном согласии с экспериментальным поведением петель гистерезиса процессов нагрузки-разгрузки образца [6]. Можно видеть, что при температурах, меньших комнатной температуры, наблюдается плато на сегментах петель. Увеличение температуры приводит к уменьшению площади петель. При высоких температурах гистерезис практически исчезает, что указывает на отсутствие индуцированного напряжением мартенситного перехода в аустенитной фазе.

В работе в рамках феноменологической теории Ландау проведено моделирование процессов мартенситного превращения индуцированного внешним напряжением, построение фазовой диаграммы и петель гистерезиса при нагрузке-разгрузке образца. В качестве образца был выбран сплав Гейслера Fe-Ni-Mn-Al, показывающий уникальные сверхупругие свойства в большом интервале температур. С помощью рассмотренной модели возможно объяснить физический механизм формирования мартенситного превращения, приводящего к явлению сверхупругости и эффекта памяти формы. Показано, что ширина гистерезиса также зависит от температуры сплава.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-02-31189 мол\_а.*

### Литература

1. G.A. Perez Alcazar, J.A. Plascak, E.G. da Silva, Phys. Rev. B **38(4)**, 2816 (1988).
2. H. Bremers, J. Hesse, H. Ahlers et al., J. Alloys Compd. **366**, 67 (2004).
3. Z. Liu, X. Ma, F. Meng et al., J. Alloys Compd. **509**, 3219 (2011).
4. C. Paduani, A. Migliavacca, W.E. Pottker et al., Phys. B **398**, 60 (2007).
5. K. Ando, T. Omori, I. Ohnuma et al., Appl. Phys. Lett. **95**, 212504 (2009).
6. T. Omori, K. Ando, M. Okano et al., Science **333**, 68 (2011).
7. Galanakis. Phys. Rev. B **71**, 012413 (2005).
8. E.I. Shreder, A.D. Svyazhin and K.A. Fomina, Phys. Met. Metallorg. **113**, 146 (2012).
9. S.M. Azar, B.A. Hamad and J.M. Khalifeh. J. Magn. Magn. Matter. **324**, 1776 (2012).
10. Kosogor, V. L'vov, O. Soderberg et al. Acta Materialia. **59**, 3593 (2011).
11. Kosogor, N. Matsishin, V. L'vov. Phase Transitions **86**, 796 (2013).

© Соколовский В.В., Загребин М.А., 2015 г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК X-ОБРАЗНОГО МНОГОСЛОЙНОГО ПЛАНАРНОГО ОТВЕТВИТЕЛЯ

Хайруллин Т.Н., Лопатюк А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Оптический ответвитель служит для объединения либо разъединения сигналов в оптическом волокне, когда создается разветвленная сеть передачи данных. Это многополюсное устройство, в нем излучение, которое поступает на полюса со стороны входа, распределяется среди его выходных оптических полюсов. Исследуем планарный X-образный ответвитель с многослойной структурой.

X-образный планарный ответвитель является элементом электрооптического интегрально-оптического модулятора переключающего типа. Он представляет собой два скрещенных одномодовых канальных оптических волновода. При приложении напряжения  $U$  к электродам, за счет электрооптического эффекта можно управлять разностью постоянных распространения  $\Delta\beta$ , переключая мощность в выходных волноводах.

В формате основной программы САПРа VeamPROP внешний вид такого ответвителя показан на рисунке 1.

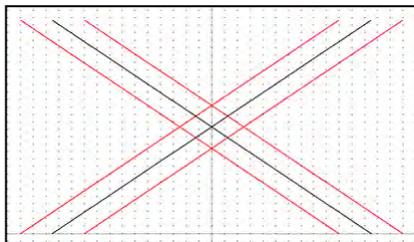


Рис. 1. X-образный ответвителью

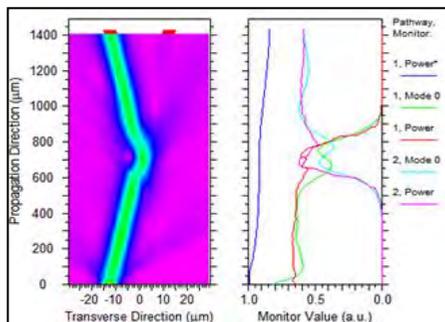


Рис. 2. Распространение излучения

На рисунке 2 представлено распространение излучения в ответвителе (при  $\lambda=1.31$  мкм). В данном случае практически все излучение проходит через 2-ой канал.

Рис. 3(а) показывает, что при высоте  $H_1$  волновода равной около 3 мкм выходная мощность второго канала достигает порядка 60%. А при 7 мкм – основной поток в ответвителе проходит через первый канал. Варьируя  $H_2$  (рис. 3(б)), получаем аналогичную картину.

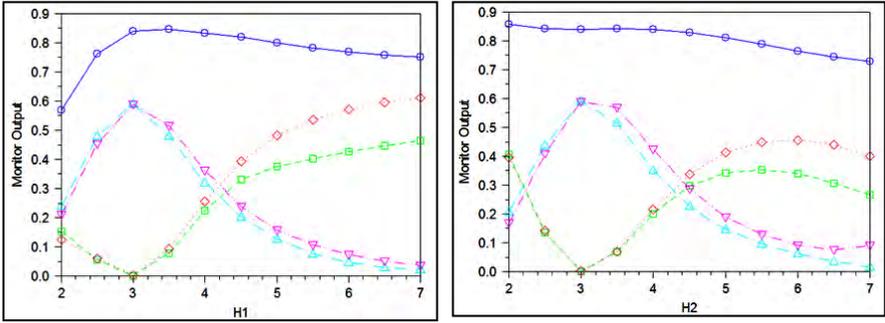


Рис. 3. Зависимости мощности выходных каналов от:  
 а) высоты 1-го волновода (H1)                      б) высоты 2-го волновода (H2)

Изменение ширины волноводных слоев сопровождается направленным излучением во втором канале (рис. 4). Увеличивая угол между волноводами и достигая значения  $1.6^\circ$ , добиваемся отражения потока (рис.5).

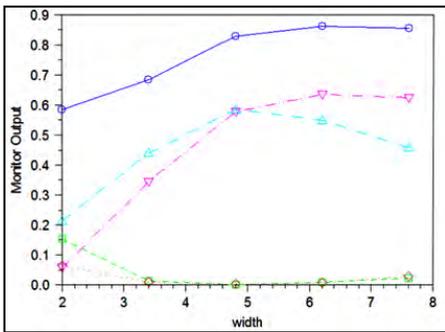


Рис. 4. График зависимости мощности от ширины волноводов

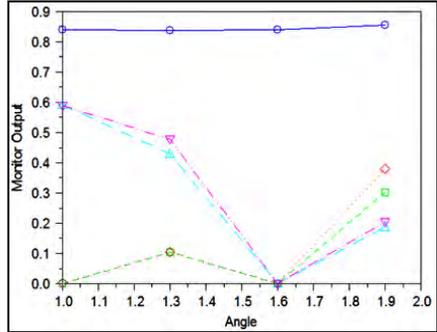


Рис. 5. Зависимость мощности от угла между волноводами

По графику (рис. 6) видим, что при  $\lambda \approx 0.55$  мкм и  $\lambda \approx 1.3$  мкм мощность излучения в первом и во втором каналах соответственно достигает своего пикового значения. Рис.7 отображает показатель преломления подложки – при увеличении его значения доля излучения во втором канале падает, а в первом соответственно возрастает.

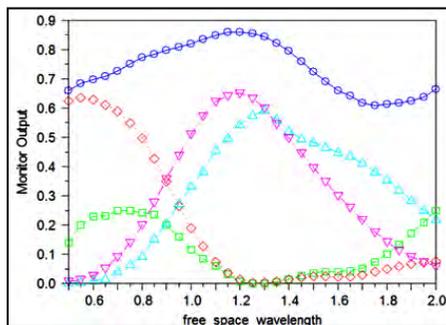


Рис. 6. График зависимости мощности от длины волны

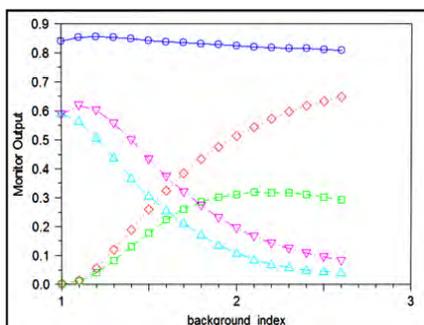


Рис. 7. График зависимости мощности от показателя преломления подложки

САПР VeamPROP предоставляет возможность для исследования различных моделей ответителей и впоследствии проектирования требуемых. Это позволяет приступить к их изготовлению, избегая лишних затрат.

© Хайруллин Т.Н., Лопатюк А.В., 2015 г.

УДК 536

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Ag}_x\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$ ( $x=0,01;0,02;0,03;0,04$ ) В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

<sup>1</sup>Шарипов Х.А., <sup>1</sup>Ишембетов Р.Х., <sup>2</sup>Кутербекоев К.А., <sup>2</sup>Кубенова М.М.

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

Халькогениды меди и их сплавы проявляют свойства смешанных электронно-ионных проводников. По электронным свойствам – это полупроводники, которые уже нашли применение в солнечных элементах, термоэлектрических генераторах, полупроводниковых лазерах и т.д. [1-3].

Измерения проводились на поликристаллических образцах, спрессованных из порошка. Идентификация фаз проводилась методами РСА и электронной микроскопии.

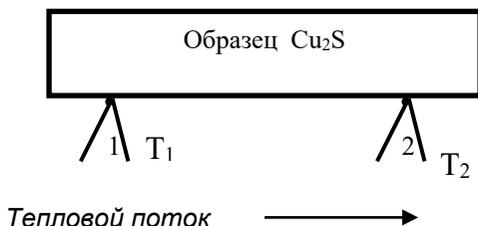


Рис. 1. Схема ячейки для измерения коэффициента электронной термо-эдс.

Коэффициент электронной термо – эдс измеряли по известной методике подавления ионной составляющей, описанной, например, в [4]. Электронными зондами служили рабочие спаи хромель-алюмелевых термопар, применяемых для измерения температуры с точностью до 0.5 К (рис. 1). Электронную термо – эдс.  $\Delta U$  измеряли между контактами 1-2 (хромелевыми ветвями термопар, находящихся в изотермических сечениях образца при температурах  $T_1, T_2$ ).

Коэффициент термо-эдс. рассчитывали по формуле

$$\alpha = \Delta U / (T_2 - T_1) \quad (1)$$

Чтобы предотвратить окисление образца и деталей установки при высоких температурах, все измерения проводились в кварцевой трубке, заполненной осушенным аргоном. При измерениях поддерживался

постоянный градиент температуры вдоль образца порядка 10 К/см. Погрешность измерений не превышала 4-5%.

На рис. 2 представлена температурная зависимость коэффициента электронной термо-эдс твердых растворов  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$  ( $x=0,01;0,02;0,03;0,04$ ). В целом наблюдается рост  $\alpha_e$  с повышением температуры. Зависимость носит вырожденный характер (рост  $\alpha_e$  с температурой, как в металлах). В вырожденных полупроводниках коэффициент электронной термо-эдс связан с электропроводностью  $\sigma_e$  соотношением  $\alpha_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{\kappa^2 T}{e} \frac{\partial \sigma_e}{\partial \Phi}$ , где  $\Phi$  - уровень Ферми.

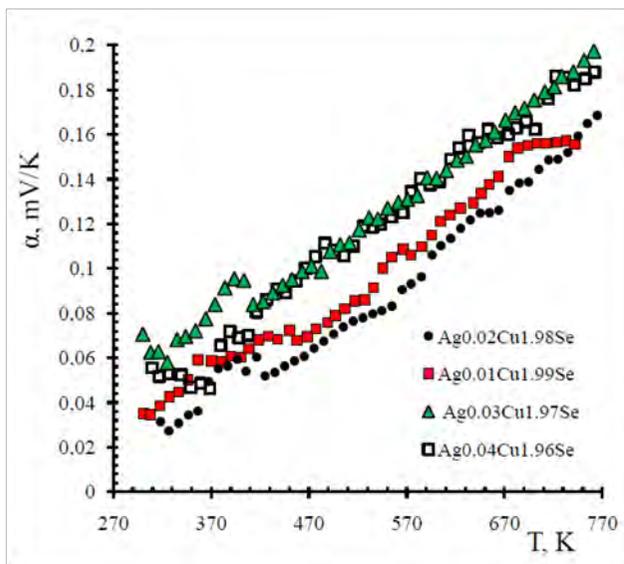


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента электронной термо-эдс сплавов  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$  ( $x=0,01;0,02;0,03;0,04$ .)

Коэффициент электронной термо-эдс также практически линейно зависит от температуры и положения уровня Ферми, что характерно для металлов и сильно вырожденных полупроводников. Знак термо-эдс соответствует р-типу проводимости. При вариации содержания серебра в пределах области гомогенности знак термо-эдс не изменяется.

Знак коэффициента  $\alpha_e$

положителен, что с учетом правила выбора знака для полупроводниковых соединений соответствует движению электронных дырок с горячего конца образца на холодный. Температурная зависимость электронной проводимости, измеренной параллельно с  $\alpha_e$ , носит металлический характер, указывая на вырожденность электронных состояний. Если сравнить величины коэффициента при температуре 700 К то видно, что коэффициент Зеебека увеличивается от 160 мкВ до 200 мкВ и больше с увеличением содержания серебра в составе, что позволяет считать их перспективными элементами для термоэлектрических преобразователей.

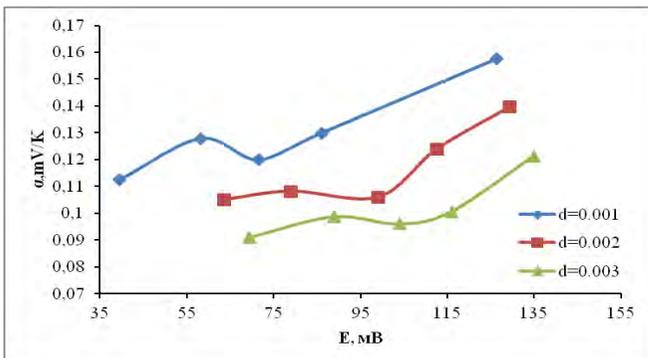


Рис. 3. Электронная термо-эдс сплава  $Ag_{0.04}Cu_{1.96}Se$  в зависимости от  $E$  (эдс) ячейки  $C/Ag/AgI/Ag_{0.04}Cu_{1.96}Se/C$

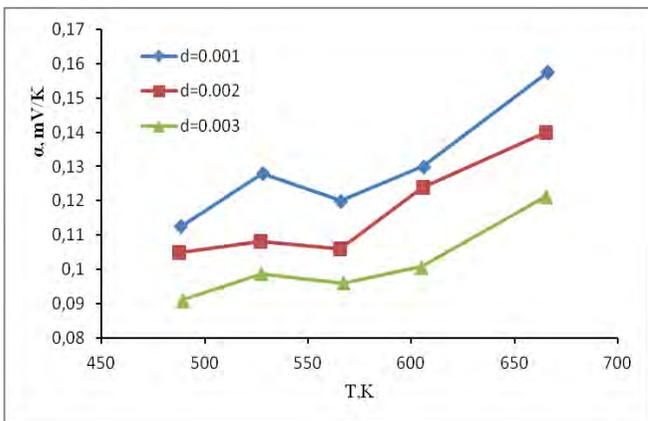


Рис. 4. Температурная зависимость электронной термо-эдс сплава  $Ag_{0.04}Cu_{1.96}Se$  при различных значениях степени

электронной проводимости в зависимости от ЭДС ячейки  $C/Ag/AgI/Ag_{0.04}Cu_{1.96}Se/C$ , т.е. от уровня Ферми. При температурном возрастании эдс ячейки происходит уменьшение электронной проводимости, что связано с движением уровня Ферми в сторону зоны проводимости.

В работе была также исследована влияние нестехиометричности на электронную термо-эдс.

На рис. 4 показана температурная зависимость электронной термо-эдс сплава  $Ag_{0.04}Cu_{1.96}Se$  при различных значениях степени

В структурно-разупорядоченных электронно-ионных полупроводниках типа  $Cu_{2-x}Se$  существует уникальная возможность, используя метод кулонометрического титрования, изучать зависимость физических свойств непосредственно от уровня Ферми, так как эдс электрохимической ячейки типа  $Cu/CuBr/Cu_2Se/C$  представляет собой высоту уровня Ферми в фазе относительно его уровня в чистой меди.

На рис. 3. представлен график

нестехиометричности. Из графиков видно, что вывод серебра уменьшает величину электронной термо-эдс.

### Литература

1. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 435 с
2. М.Н. Левин, В.Н. Семенов, О.В. Остапенко. Фотоэлектрические преобразователи на варизонных гетероструктурах  $Cd_xZn_{1-x}S/Cu_2S$  // Письма в ЖЭТФ, 2002. Т.28. Вып.10. С.19-21
3. Guangming Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein and W. Jaegermann. Interface properties and band alignment of  $Cu_2S/CdS$  thin film solar cells // Thin Solid Films, 2003. V.431-432. P.477-482.
4. Wagner C. The Thermoelectric Power of Cells with Ionic Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction // Prog. in Solid Chem. Phys., 1972. V7.P.1-37.

© Шарипов Х.А., Ишембетов Р.Х.,  
Кутербекоев К.А., Кубенова М.М., 2015 г.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ

<sup>1</sup>Шираев А.А., <sup>1</sup>Ишембетов Р.Х., <sup>2</sup>Нурахметов Т.Н.<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

Для исследования термодинамических свойств твердых растворов нами был применен метод кулонометрического титрования, разработанный К. Вагнером и развитый Ш. Миятани для суперионных халькогенидов серебра и меди. Благодаря сильной структурной разупорядоченности этих фаз химический потенциал катионов можно считать постоянным при небольших изменениях концентрации катионов, и в этом случае эдс  $E$  электрохимической ячейки типа  $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}/\text{Pt}$  представляет собой высоту уровня Ферми  $\mu$  в фазе относительно уровня Ферми  $\mu_{\text{Ag}}^{\circ}$  в металлическом электроде сравнения (Ag)

$$\mu = \mu_{\text{Ag}}^{\circ} + eE.$$

Температурная зависимость  $E(T)$  эдс электрохимической ячейки позволяет получить информацию и о термодинамических свойствах соединения. Дифференцирование выражения (2.5.4) по температуре дает

$$e \frac{\partial E}{\partial T} = -\frac{\partial \mu_{\text{Ag}}}{\partial T} + \frac{\partial \mu_{\text{Ag}}^{\circ}}{\partial T}.$$

Используя общетермодинамическое соотношение Гиббса-Гельмгольца

$$\mu - TS = H$$

и выражение для энтропии

$$S = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)$$

получим для энтропии атомов серебра

$$S_{\text{Ag}} - S_{\text{Ag}}^{\circ} = e \frac{\partial E}{\partial T}$$

Последним выражением можно пользоваться и для селенидов меди.. На рис.1, 2 представлены зависимости энтропии от температуры сплавов  $\text{Li}_{0,06}\text{Cu}_{1,94}\text{S}$ ,  $\text{Li}_{0,1}\text{Cu}_{1,9}\text{S}$ , которые были рассчитаны по экспериментальным зависимостям эдс ячейки с применением твердых электролитов  $\text{CuVg}$  при различных температурах и степенях нестехиометричности  $\delta$ .

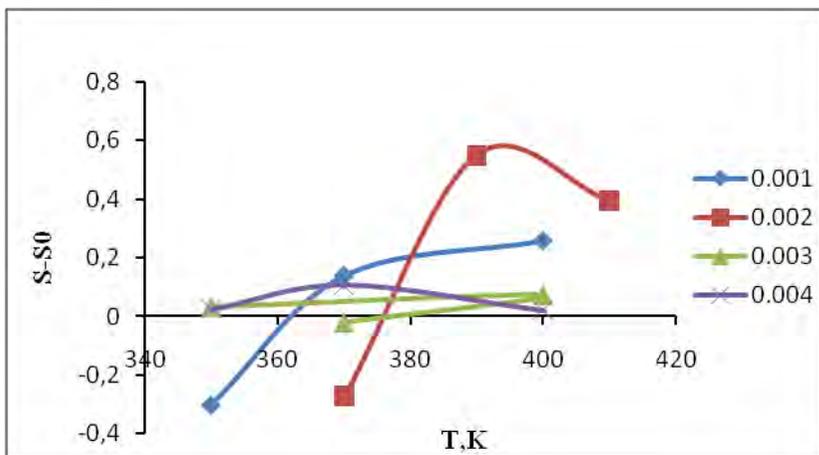


Рис. 1. Температурная зависимость энтропии в сплаве  $\text{Li}_{0,06}\text{Cu}_{1,94}\text{S}$

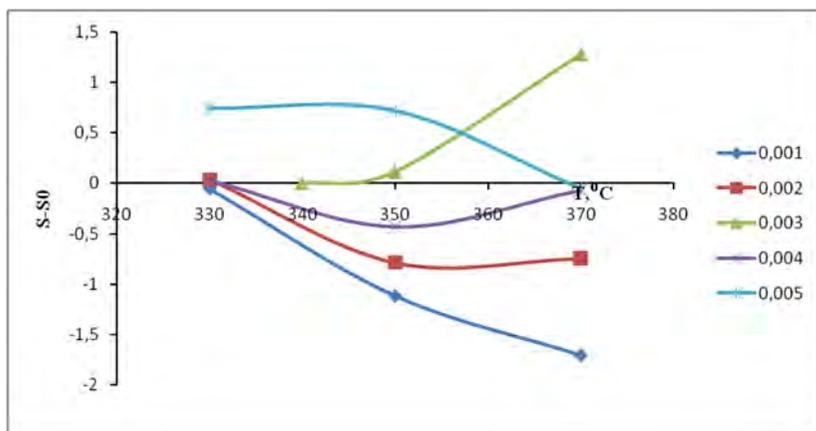


Рис. 2. Температурная зависимость энтропии в сплаве  $\text{Li}_{0,1}\text{Cu}_{1,9}\text{S}$

У сплава  $\text{Li}_{0,1}\text{Cu}_{1,9}\text{S}$ . В интервале температур от  $330^{\circ}\text{C}$  до  $350^{\circ}\text{C}$  наблюдается уменьшение энтропии связанное, видимо, с упорядочением в катионной подрешетке, а выше  $350^{\circ}\text{C}$  для составов с  $\delta=0,003; 0,005$ ; наблюдаются увеличение энтропии, видимо, связанное с дальнейшим перераспределением катионов.

В сплаве  $\text{Li}_{0,06}\text{Cu}_{1,94}\text{S}$  энтропия возрастает на всем исследованном интервале температур, что может быть связано с непрерывным

перераспределением подвижных катионов меди в исследованном интервале температур.

### Литература

1. Wagner C. The Thermoelectric Power of Cells with Ionic Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction // Prog. in Solid Chem. Phys., 1972. V7.P.1-37.

© Шираев А.А., Ишембетов Р.Х., Нурахметов Т.Н.

УДК 536

## ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ИОННАЯ ТЕРМО-ЭДС СПЛАВА

### $\text{Li}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{S}$

<sup>1</sup>Юнусов Р.В., <sup>1</sup>Ишембетов Р.Х., <sup>2</sup>Нурахметов Т.Н.

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

В обычных твердых телах ионная проводимость находится на уровне  $10^{-12}$ - $10^{-10}$   $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , и даже вблизи точки плавления не превышает  $10^{-3}$   $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . В суперионных проводниках ионная проводимость имеет порядок  $10^{-1}$   $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при комнатной температуре, что близко к проводимости концентрированных растворов жидких электролитов [1]. В исследовании суперионных проводников в последние годы были достигнуты большие успехи.

В работе исследована зависимость ионной проводимости от температуры и влияние легирования литием на ионную проводимость и ионную термо-эдс. Ионная проводимость и ионная термо-ЭДС исследовалась на измерительной ячейки (рис. 1). Погрешность определения коэффициента ионной термо-ЭДС составляла  $5 \div 10$  %.

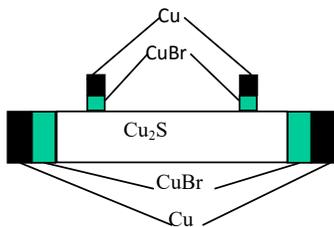


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для измерений

Ионную термо-ЭДС  $U_i$  измеряли между двумя составными ионными зондами типа Cu/CuBr в отсутствие тока через образец.

Коэффициент ионной термо-ЭДС определяли как  $\alpha_i = U_i / \Delta T$ , где  $\Delta T = T_2 - T_1$  – разность температур в изотермических сечениях образца в месте расположения ионных зондов. Значения термо-ЭДС снимали после достижения равновесного состояния образца.

Время установления равновесного состояния после каждого изменения температуры (или состава) определяется как  $t = L^2 / \Pi^2 \tilde{D}$ , где  $L$  – длина образца,  $\tilde{D}$  – коэффициент химической диффузии. Измерительная ячейка находилась в атмосфере осушенного и очищенного аргона. Контроль за постоянством химического состава и за достижением равновесного состояния образцов во время измерений производился по ЭДС  $E$  электрохимической ячейки типа  $C/образец/CuBr/Cu$

Для расчета ионной проводимости  $\sigma_i$  при измерениях на токе меньше рассчитанных значений можно использовать формулу:

$$\sigma_i = \frac{IL}{SU_i}$$

где  $L$  – расстояние между зондами;

$S$  – поперечное сечение образца;  $I$  – сила тока

Измерения ионной термо-ЭДС проводились в области температур от 320 до 400<sup>0</sup>C с использованием ионного фильтра: CuBr.

На рис. 2 приведен график ионной проводимости  $Li_{0,04}Cu_{1,96}S$ . Выявлено, что уменьшение размеров зерен и легирование литием, даже в малом количестве, приводит к уменьшению ионной проводимости.

Измерения ионной термо-ЭДС проводились в области температур от 320 до 400<sup>0</sup>C с использованием ионного фильтра: CuBr.

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента ионной термо-ЭДС от температуры. С повышением температуры

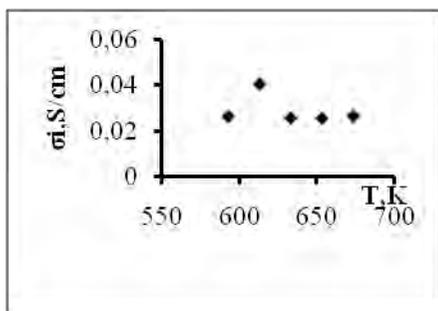


Рис. 2. Температурная зависимость ионной проводимости  $Li_{0,04}Cu_{1,96}S$

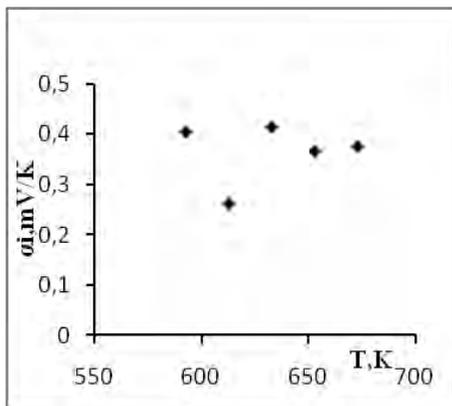


Рис. 3. Температурная зависимость ионной термо-эдс  $Li_{0,04}Cu_{1,96}S$

наблюдается уменьшение  $\alpha_i$ . При температуре 340°C видим резкое уменьшение коэффициента ионной термо-эдс, что может быть связано с фазовым переходом.

Коэффициент ионной термо-ЭДС увеличивается с ростом содержания вводимой меди  $\delta$  формуле  $Li_xCu_{2-x+\delta}S$ . Это может быть связано с увеличением степени беспорядка в системе, что означает увеличение энтропии. Изменение энтропии приводит к изменению коэффициента ионной термо-эдс. При прохождении достаточно большого времени после введения меди в образец происходило некоторое снижение  $\alpha_i$ , возможно после завершения релаксационных процессов в образце.

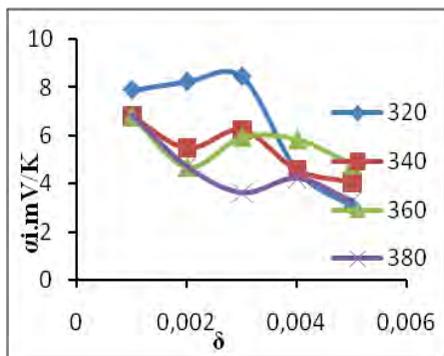


Рис. 4. Зависимость ионной термо-эдс сплава  $Li_{0,1}Cu_{1,9}S$  от степени нестехиометричности

### Литература

1. Wagner C. The Thermoelectric Power of Cells with Ionic Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction // Prog. in Solid Chem. Phys., 1972. V7.P.1-37.

© Юнусов Р.В., Ишембетов Р.Х., Нурахметов Т.Н.

## **СОСТАВЛЕНИЕ И РЕДАКТИРОВАНИЕ КАРТ ПРИРОДЫ В ГИС-ПРОГРАММАХ**

Якимов М.С.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

На рубеже тысячелетий картография испытывает серьезнейшую перестройку. Уходят в прошлое аналоговые методы создания и использования карт, уступая место новым электронным технологиям.

Разработка и применение совершенно новой «безбумажной» информационной технологии на основе компьютеризации связано с эффективным использованием карты и содержащейся в ней информации. Современные компьютерные технологии позволяют выполнять целенаправленную обработку и автоматизированную интерпретацию огромной массы картографической информации [3, с. 23].

Электронная карта - это цифровая картографическая модель, визуализированная или подготовленная к визуализации на экране средства отображения информации в специальной системе условных знаков, содержание которой соответствует содержанию карты определенного вида и масштаба.

Возможности манипуляции с электронной картой зависят от формы карты. Электронные карты бывают:

- растровыми. Такая электронная карта представляет собой цифровое изображение, получаемое путем сканирования обычной бумажной карты;
- векторными. Информация на данной форме электронных карт представлена в виде последовательностей векторов.

Процесс редактирования происходит в несколько этапов:

1. Этап оцифровки. На данном этапе мы получаем цифровую карту (растровое изображение). Она представляет собой цифровое изображение, полученное путем сканирования обычной карты

2. Этап векторизации растрового изображения. По окончании этапа мы получаем векторную карту, представляющую собой базу данных, в которой хранится информация об объектах карты.

3. Этап создания электронной карты на базе цифровой карты. Данный этап состоит из трех подэтапов:

- автоматизированное преобразование исходной картографической информации в цифровую форму;
- символизация цифровой картографической информации и автоматизированное составление электронных карт;
- разработка пользовательской системы управления базами данных для работы с электронными картами.

4. Этап редактирования. На данном этапе производятся правки путем изменения существующих объектов или добавления новых объектов и их атрибутивной информации.

5. Этап издания/печати. Конечную продукцию в виде карты можно распечатать или сохранить в виде файла для использования в других программных продуктах.

Картографирование природы — комплексное и отраслевое — имеет в нашей стране свою историю и большой опыт. Оно возникло как логическое следствие соединения двух потоков: развития общей картографии и прогресса в изучении природных условий [1, с. 12].

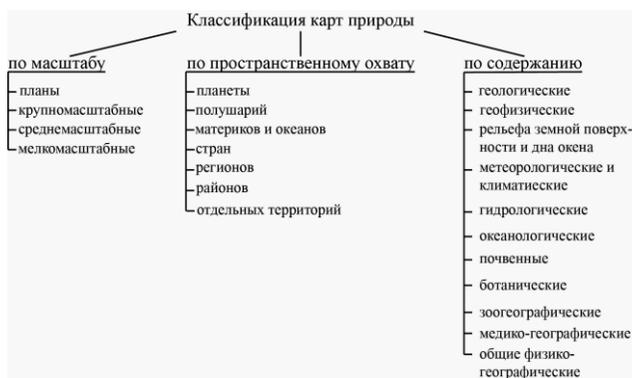


Рис. 1. Классификация карт природы

Карты природы развиваются под влиянием требований, предъявляемых к тем или иным наукам отраслями народного хозяйства, культуры и т.п. (рис. 1). Но запросы практики, естественно, бывают разные. Отсюда и отдельные отрасли картографирования развиваются неравномерно.

При создании разных карт природы в ГИС-программе для определенной территории зачастую математическая и географическая основы одинаковы (рис. 2), основные различия наблюдаются в тематическом содержании.

Отображение слоев в электронной карте идет сверху (обычно это слои с подписями, линейными или точечными знаками) вниз (слои с площадными знаками). В итоге при наложении слоев друг на друга получается карта.

Чередование слоев в ГИС-программах происходит обычно следующим образом:

1. рельеф.
2. гидрография;
3. дороги;
4. населенные пункты;
5. границы;
6. тематические слои;

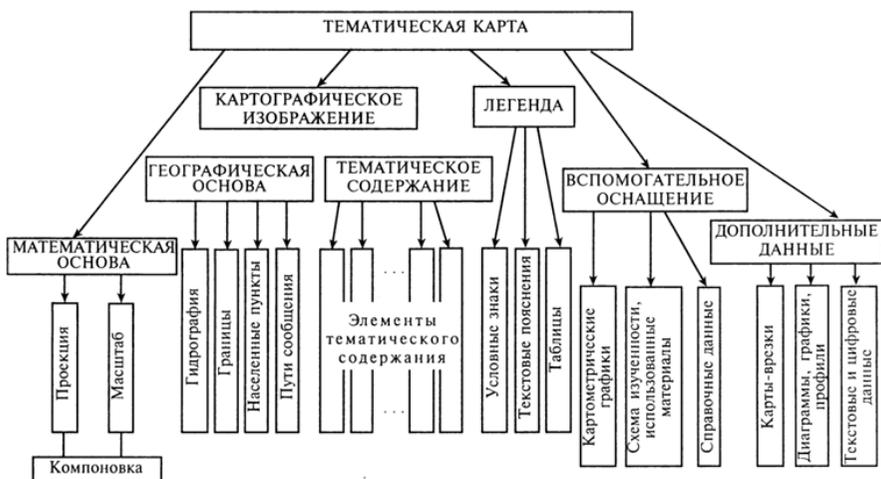


Рис. 1. Элементы тематической карты [2, с. 7]

Данное расположение слоев не обязательно, в зависимости от тематики карты количество слоев и их расположение может быть изменено.

В настоящее время большое распространение получило редактирование карт при помощи различных ГИС-программ, таких как: ГИС Панорама, ArcGIS, Map Info, ГИС ИнГео, а также графических редакторах: CorelDraw, Illustrator.

Главные особенности создания карт природы в ГИС-программах:

- высокая степень автоматизации;
- интерактивность картографирования;
- мультимедийность конечных продуктов;
- оперативность, в том числе с использованием ДДЗ и данных сети Интернет;
- многовариантность создания карт;
- предоставление новых средств анализа данных.

Таким образом, составление и редактирование карт природы в ГИС-программах облегчает, ускоряет процесс составления карты, дает вариативность представления конечного продукта и облегчает редактирование его.

### Литература

1. Берлянт А.М. Геоинформационное картографирование. – М.: 1997, – 64 с.
2. Берлянт А.М. Картография: Учебник для вузов. – М.: Аспект Пресс, 2002. – 336 с.
3. Леонтьев Н.Ф. Тематическая картография. – М.: Наука, 1981. – 104 с.

© Якимов М.С., 2015 г.

## ХИМИЯ

УДК 543.552.054.1.

### **МЕТОД ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ АНТИАРИТМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ**

Аничкова Ю.Г., Яркаева Ю.А., Хаблетдинова А.И.,  
Зильберг Р.А., Сидельников А.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В связи с распространенной фальсификацией лекарственных препаратов требования к их качеству возросли, а, следовательно, увеличивается и количество методов их анализа. Наряду с использованием хроматографических, спектрометрических, титриметрических методов определения лекарственных средств широко используются электрохимические методы анализа, в частности вольтамперометрия. Для успешного применения вольтамперометрии при создании экспресс-методов оценки качества лекарственных препаратов необходимо решение проблемы одновременного определения многокомпонентных растворов, содержащих электроактивные и неэлектроактивные компоненты. Решение данной проблемы заключается в применении мультисенсорных систем типа «электронный язык» на основе модифицированных электродов [1]. Отклики модифицированных электродов (перекрестная чувствительность) зависят от природы и содержания электроактивных соединений и неэлектроактивных веществ в образце, а также от природы используемого модификатора.

Сравнительный анализ параметров и формы нескольких вольтамперометрических кривых, получаемых на стеклоуглеродных электродах с различными модификаторами с последующей хемометрической обработкой данных, позволяет получить уникальный массив данных, который обычно представляется в виде специального "образа" исследуемой многокомпонентной смеси. Сравнение полученных образов с использованием специальных математических подходов позволяет быстро и надежно устанавливать степень соответствия различных многокомпонентных смесей по количественному и качественному составу [2].

Известно, что лекарственные средства (дженерики) различных производителей отличаются по физико-химическим показателям и терапевтической эффективности, поскольку представляют собой многокомпонентные системы, которые наряду с одинаковыми действующими соединениями содержат другие вспомогательные вещества. В случае дженериков нередко наблюдаются побочные эффекты, отсутствующие при применении оригинальных препаратов.

Оригинальный препарат – это высококачественный препарат, впервые синтезированный инновационной компанией, он прошел полный цикл доклинических и клинических исследований, его ингредиенты защищены патентом на определенный срок. Дженерик – продукт, теоретически заменяющий оригинальное лекарство, это воспроизведенный лекарственный препарат (его копия), содержащий то же самое действующее вещество, что и оригинальный лекарственный препарат. Дженерики могут отличаться от фирменных аналогов по составу неактивных ингредиентов. Чтобы получить разрешение на применение дженерика, достаточно подтвердить его фармацевтическую эквивалентность и биоэквивалентность стандартному препарату, который к моменту утраты патентной защиты уже достаточно хорошо известен и давно применяется в клинической практике. Очевидно, что обеспечить полную идентичность двух препаратов невозможно, поэтому определенные различия показателей фармакокинетики считаются допустимыми [3]. Поэтому интерес представляют методы, которые позволяют не только идентифицировать, но и отличить продукцию одних производителей от других. В большинстве случаев для установления различий между лекарственными формами отдельных производителей используют методы хемометрики (нейронные сети, метод главных компонент, кластерный и дискриминантный анализ и др.) [4]. В качестве базового принципа в этих методах рассматриваются схожести и различия между стандартными образцами и идентифицируемыми.

Наиболее распространенным методом в решении задач качественного анализа является метод главных компонент (МГК), позволяющий эффективно сжать многомерные данные и представить полезную химическую информацию в более компактном виде, удобном для визуализации и интерпретации. Метод главных компонент - позволяет разделить матрицу экспериментальных данных на две части – содержательную и шумовую, при этом сжимая количество переменных. Методом главных компонент многомерные данные переводили в новую систему координат осями которой являются главная (ГК1) и перпендикулярная ей (ГК2), начало которой лежит в центре облака данных, а направление главных компонент определяется скрытыми закономерностями, характерными для экспериментальных данных. Каждая вольтамперограмма преобразовывается в точку на плоскости главных компонент, называемой графиком счетов. По взаимному расположению точек на графике счетов можно устанавливать схожесть и различие между полученными экспериментальными данными. Этот метод дает хорошую визуализацию результатов классификации.

В настоящей работе рассмотрены возможности вольтамперометрии применительно к задачам идентификации антиаритмических лекарственных средств, входящих в группу  $\beta$ -адреноблокаторов, различных производителей

с использованием мультисенсорных систем на основе модифицированных полиарилфталидами (ПАФ-1 (1), ПАФ-2 (2), ПАФ-3 (3)) стеклоуглеродных электродов. Снимали циклические вольтамперограммы амиодарона, анаприлина, атенолола, метопролола, сотагексала (рис. 1), а так же биспролола и его дженериков различных производителей на СУЭ и модифицированных полиарилфталидами СУЭ (рис. 2) при скорости развёртки потенциала 1 В/с на фоне 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, время накопления 90 с. Наблюдаются различия в форме кривых, их расположении на оси потенциалов и величинах мгновенных токов,

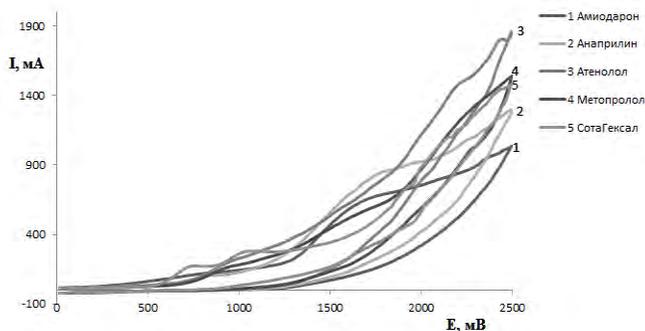


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма антиаритмических лекарственных средств, зарегистрированных на СУЭ модифицированном ПАФ-1 на фоне 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости развёртки потенциала 1 В/с

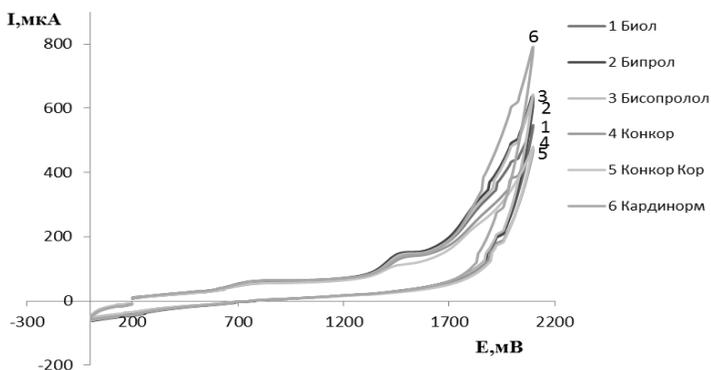


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма лекарственных средств на основе биспролола различных производителей, зарегистрированных на СУЭ модифицированном ПАФ-1 на фоне 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости развёртки потенциала 1 В/с

Для оценки схожести и различий между вольтамперограммами проводили их МГК-моделирование. Оптимальное число главных компонент выбирали таким образом, чтобы доля объясненной дисперсии была не ниже 90 % (2 - 5 ГК). На графиках счетов МГК-моделей в координатах ГК1 - ГК2 вольтамперограммы амиодарона, анаприлина, атенолола, метопролола, сотагексала (рис. 3), а так же бисопролола и его дженериков различных производителей (рис. 4) определенным образом группируются на плоскости ГК.

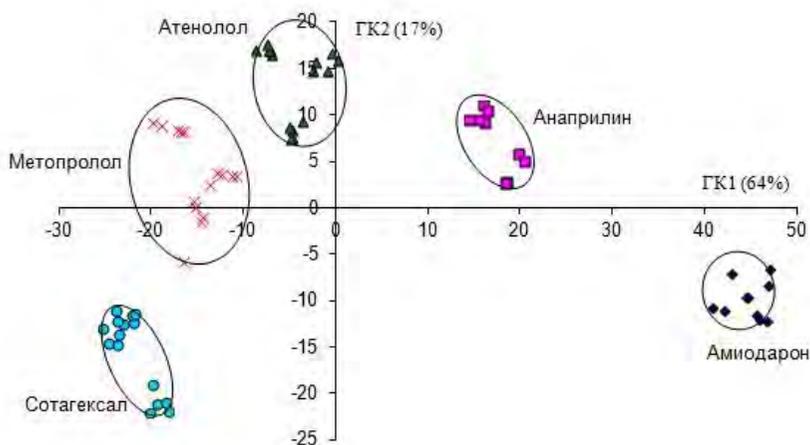


Рис. 3. График счетов МГК-моделирования циклических вольтамперограмм антиаритмических лекарственных средств, зарегистрированных на СУЭ модифицированном ПАФ-1 на фоне 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости развёртки потенциала 1 В/с

Следует отметить, что использование трехфакторных образов (регистрация вольтамперограмм на трех модифицированных стеклогуглеродных электродах) повышает процент правильно распознанных образов по сравнению с регистрацией вольтамперограмм на одном электроде.

Для статистической оценки достоверности классификации антиаритмических препаратов проводили SIMCA-классификацию. В таблице 1 и 2 мы видим, что система различает анаприлин со 100% вероятностью, а амиодарон, атенолол, метопролол и сотагексал с вероятностью не менее 60%, оригинальные и генерированные препараты бисопролола различных производителей с вероятностью 100%.

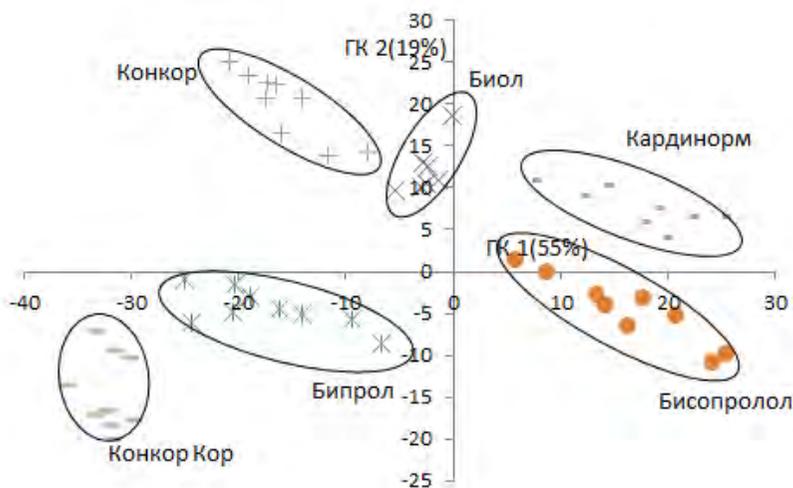


Рис. 4. График счетов МГК-моделирования циклических вольтамперограмм лекарственных средств на основе бисопролола различных производителей, зарегистрированных на СУЭ модифицированном ПАФ-1 на фоне 0.1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при скорости развёртки потенциала 1 В/с

Т а б л и ц а 1  
 Результаты SIMCA-классификации антиаритмических препаратов в условиях воспроизводимости (n=15, P=0,95) с использованием трехфакторных образов

ОС* ТО**	Доля тестовых образцов, отнесенных к образцам сравнения				
	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

Таблица 2

Результаты SIMCA-классификации бисопролола различных производителей в условиях воспроизводимости ( $n=15$ ,  $P=0,95$ ) с использованием трехфакторных образов

ТО** \ ОС*	Доля тестовых образцов, отнесенных к образцам сравнения					
	Биол	Бипрол	Бисопролол	Конкор	Кардином	Конкор Кор
Биол	100	0	0	33	0	0
Бипрол	0	100	0	0	0	0
Бисопролол	0	0	100	0	0	0
Конкор	0	0	0	100	0	0
Кардином	0	0	0	0	100	0
Конкор Кор	0	0	0	0	0	100

\*ОС – образец сравнения; \*\*ТО – тестовый образец

Таким образом, использование вольтамперометрической мультисенсорной системы типа «электронный язык» на основе модифицированных полиарилефталатами стеклоглеродных электродов в сочетании с хемометрической обработкой данных позволяет идентифицировать антиаритмические препараты относящиеся к  $\beta$  - адреноблокаторам с вероятностью не менее 60 %.

### Литература

1. 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 // Журнал аналитической химии. 2008, том 63, № 10. С. 1072-1078.
2. Власов Ю.Г., Легин А.В., Рудницкая А.М. Электронный язык – системы химических сенсоров для анализа водных сред. // Рос. Хим. Журн. 2008, том 52, № 2. С. 101-112.
3. Ревельский И.А. Способ сравнительной физиологической оценки фармацевтических субстанций и препаратов на их основе. // Вестн. Росздравнадзора, 2009, № 4. С. 48–51.
4. Pomerantsev A.L. Chemometrics in Excel. N.Y. Wiley, 2014. 336p. .

© Аничкова Ю.Г., Яркаяева Ю.А., Хаблетдинова А.И., Зильберг Р.А., Сидельников А.В., 2015 г.

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКЕНОВ  
В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ МАННИХА**

Валеева Э.С., Вакулин И.В., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф.

ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия

Ввиду практической ценности аминов, разработка новых способов их получения не теряет актуальности и в настоящее время. Одним из перспективных методов введения амино-группы является аминотетилирование алкенов. Однако круг алкенов, вовлеченных в эту реакцию, весьма ограничен, а перспективы его расширения теоретически не проработаны. Расчетами в приближениях B3LYP/6-31G(d,p) и MP2/6-31G(d,p) с последующим NBO анализом нами показано, что корректный индекс реакционной способности может быть получен на основе значений вкладов в образование двойной связи атомных  $Csp^2$  орбиталей. Предлагаемый индекс хорошо согласуется с литературными данными по реакционной способности алкенов в реакциях электрофильного присоединения аминотетильных карбокатионов по двойной связи и может быть использован для прогнозирования реакционной способности алкенов. Амино-группа входит в состав важнейших биомолекул, многих поверхностно-активных веществ, полимеров и т.д. Поэтому интерес химиков-синтетиков к новым эффективным и экологичным методам введения амино-группы только возрастает. Одним из таких перспективных методов является аминотетилирование алкенов.

Действительно, в литературе имеются отдельные сведения об аминотетилировании некоторых алкенов в условиях, аналогичных условиям реакции Манниха [1-4] или внутримолекулярной циклизации Аза-Принса [5, 6]. Хотя систематических исследований в этом направлении не проводилось, можно отметить, что в реакцию преимущественно вступают 1-алкены. На основании этого и того, что в большинстве случаев в качестве электрофила используется аминотетильный карбокатион, можно предположить, что реакционная способность в первую очередь связана с особенностями строения алкена.

Нами проведена оценка реакционной способности ряда алкенов на основе следующих параметров:

$$P = \left| \frac{\varphi_{max} - \varphi_{min}}{\varphi_{min}} \right| \bullet 100\%,$$

где  $\varphi_{max}$  – это максимальная величина заселенности валентной орбитали одного из атомов углерода двойной связи, а  $\varphi_{min}$  – заселенности валентной орбитали соседнего атома по двойной связи.

$$Q = \left| \frac{q_{max} - q_{min}}{q_{min}} \right| \bullet 100\% ,$$

где  $q_{max}$  – это максимальная величина заряда на одном из атомов углерода двойной связи, а  $q_{min}$  – это величина заряда соседнего атома по двойной связи.

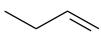
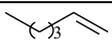
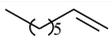
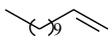
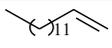
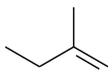
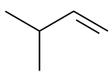
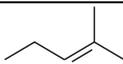
$$O = \left| \frac{k_{max} - k_{min}}{k_{min}} \right| \bullet 100\% ,$$

где  $k_{max}$  – это коэффициент (в процентах), характеризующий участие атомной орбитали атома углерода двойной связи, в образовании  $\pi$ -связи, а  $k_{min}$  – это коэффициент (в процентах), характеризующий участие атомной орбитали соседнего атома углерода по двойной связи.

В результате MP2/6-31G(d,p) расчетов для алкенов, вовлекаемых, согласно литературным данным, в реакцию аминотилирования в условиях реакции Манниха, параметр O был выбран в качестве параметра, наиболее достоверно описывающего реакционную способность. Согласно полученным ранее расчетным значениям, для алкенов, участвующих в реакции аминотилирования, значение  $O_{NBO}$  должно быть  $\geq 3.2$ . Для алкенов, инертных в этой реакции, значение  $O_{NBO}$  должно быть 2.0 и меньше. Полученные значения параметра O для алкенов (1-7) подтверждают предыдущие результаты [7]. Параметры  $P_{NBO}$  (величины зарядов на атомах углерода, образующих двойную связь) и  $Q_{NBO}$  (заселенность валентных орбиталей этих атомов) не могут быть использованы, т.к. некорректно описывают реакционную способность алкенов в реакции присоединения аминотильного катиона по кратной связи.

Результаты расчетов реакционной способности алкенов приведены в таблице:

Характеристики двойной связи алкенов,  
рассчитанные с помощью NBO-анализа (MP2)

№	Алкен	P	Q	O	Выход продуктов реакции суммарный
1		6	52	6.4	38 [8]
2		5.9	65	6,1	21 [8]
3		6.4	52.5	6,44	36 [8]
4		6.4	52.4	6,57	15 [8]
5		6.44	52.6	6,6	37 [8]
6		6.48	6.55	6.65	37 [8]
7		1.56	7.9	12,1	70 [8]
прогноз					
8				13,7	
9				5,97	
10				6,95	

На основании полученных данных проведен прогноз реакционной способности ряда алкенов (8-10). Значение параметра O позволяют ожидать возможность вовлечения их в реакцию аминотилирования. Для соединений (8-10) планируется экспериментальная проверка возможности вовлечения в реакцию аминотилирования.

## Литература

1. G.F. Henonion, C.C. Price, Jr. V.C. Wolff, The reaction of formaldehyde and secondary amines with some olefins. *J. Am. Chem. Soc.* 77(1955) 4633-4636.
2. C.J. Schmidle, R.C. Mansfield, The Aminomethylation of Olefins. I. The reaction of secondary amines, formaldehyde and olefins. *J. Am. Chem. Soc.* 77(1955) 4636-4638.
3. C.J. Schmidle, R.C. Mansfield The Aminomethylation of Olefins. II. A New Synthesis of 1 -Alkyl-4-aryl-4-piperidinols *J. Am. Chem. Soc.* 77(1955) 5698-5700.
4. T. Cohen, A. Onopchenko Competing hydride transfer and ene reactions in the aminoalkylation of 1-alkenes with N,N-dimethylmethyleniminium ions. A literature correction. *J. Org. Chem.* 1983. V48. №24. 4531-4537.
5. Olier C., Kaafarani M., Gastaldi S., Bertrand M.P. Synthesis of tetrahydropyrans and related heterocycles via Prins cyclization; extension to aza-Prins cyclization // *Tetrahedron.*- 66 (2010). P. 413–445.
6. R.M. Carballo, G.Valdomir, M.Purino, V.S. Martín, and J.I. Padrón Broadening the synthetic scope of the iron(III)-catalyzed aza-prins cyclization // *Eur. J. Org. Chem.* 2010, 2304–2313
7. Шепелевич И.С, Пташко Е.Ю, Вакулин И.В, Тимофеев В.П, Талипов Р.Ф. Башкирский химический журнал. 2007. Том 14. №1. 134-136.
8. Cohen T, Onopchenko A. *J. Org. Chem.* 1983. V48. №24. 4531-4537.

© Валеева Э.С., Вакулин И.В.,  
Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф., 2015 г.

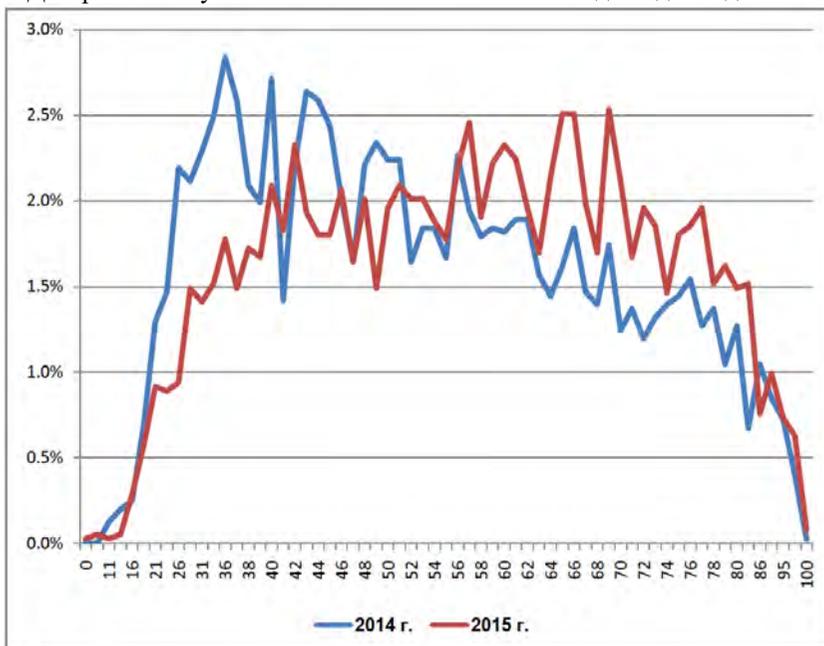
**АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЕДИНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ЭКЗАМЕНА ПО ХИМИИ В РБ ЗА 2015 ГОД**

Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В Республике Башкортостан во всех этапах проведения ЕГЭ-2015 по химии участвовали 3 826 человек, из которых 3 601 выпускника республиканских общеобразовательных организаций (школ, гимназий, лицеев) текущего года; 224 – выпускника прошлых лет и выпускники учреждений профессионального образования, и 1 выпускник, не завершивший среднее (полное) образование. Средний балл, показанный первыми, равен 57,8 баллам, вторыми – 42,25 баллам, в совокупности – 56,9 баллам. Всего 313 выпускников школ, к сожалению, не смогли преодолеть минимальный порог в 36 баллов, что составляет 6,2% (в 2014 году – 5,9%). Процент «высокобалльных» работ (более 80 баллов) равен 6,2%. В основной день экзамена свыше 80 баллов набрали 236 выпускников, что соизмеримо с аналогичным показателем за прошлый год (5,9%).

Диаграмма полученных по химии баллов за последние два года:



Трудными для выпускников являются следующие задания: из базового уровня - А11, А12, А23, из второй части – 31(В5), 32 (В6), 33(В7), 35(В9) задания, из третьей части – 37 (С2), 38(С3) и 39 (С4) . Из перечисленных заданий самый низкий процент выполнения для заданий 32 и 37. Этот результат предсказуем: именно эти задания имеют творческий характер, для правильного ответа на эти задания у ученика должны быть фундаментальные знания по школьной программе и даже больше школьной программы по химии.

Анализ процентов выполнения заданий ЕГЭ показывает, что сложными для школьников являются почти все задания третьей части, а именно задания с 36 по 40. Среди названных трудных заданий самый низкий процент выполнения имеет задание 37. Задание 37 оформлено в виде описания мысленного эксперимента, по данному описанию необходимо записать 4 уравнения химических процессов. Предлагаем методические рекомендации для выполнения этого трудного задания.

На первом этапе необходимо по названиям реагентов написать химические формулы. К сожалению, даже на этой стадии бывают досадные ошибки. Например, вместо хлорной кислоты ( $\text{HClO}_4$ ) выпускники выбирают совершенно другую кислоту ( $\text{HCl}$ ). Но в таком случае все реакции, написанные с соляной кислотой вместо хлорной, будут не оценены. В дальнейшем необходимо с использованием подсказок выбрать тип протекающей реакции и написать химические формулы всех продуктов реакции. *Важный момент! Тип реакции, продукты реакции определяются свойствами исходных реагентов!* Рассмотрим на следующих конкретных примерах.

- $\text{Fe} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$   
Восст-ль! Окисл-ль! Окислительно-восстановительная реакция
- $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$   
Восст-ль! Окисл-ль! Окислительно-восстановительная реакция

На первый взгляд, совершенно одинаковые системы! Но исходя из свойств исходных веществ следует, что продукт восстановления окислителя - концентрированной серной кислоты и разбавленной серной кислоты будут совершенно разными. Разными являются и продукты окисления восстановителя: более сильный окислитель (концентрированная серная кислота) окисляет железо до состояния +3, в отличие от разбавленной серной кислоты, где окисление железа протекает до состояния +2.

Следующий пример:

- $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- Электролит! Электролит!

Для данной системы: во-первых, исходные вещества являются электролитами, во-вторых, выполняется условие протекания обменной реакции – образование осадка, безусловно, обменная реакция!



Восст.-ль.    Окисл.-ль.                    Окислительно-восстановительная реакция



Восст.    Окисл.-ль!                    Окислительно-восстановительная реакция

Данные реакции тоже очень схожи. Но разная активность окислителей определяет совершенно разные продукты реакций: хлорид железа (II) по реакции с соляной кислотой и хлорид железа (III) по реакции с хлором, так как хлор является более сильным окислителем.

Основная трудность задания 37 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. 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. Следует помнить, что реакция оценивается одним первичным баллом, если приведены все исходные и конечные продукты реакции и расставлены стехиометрические коэффициенты. Схема реакций не оценивается.

Задание под номером 38 оформлено в виде классической цепочки превращения органических веществ. Следует отметить, что это самое «дорогое» задание, за правильное выполнение которого можно получить 5 первичных баллов. Учащиеся испытывают большие трудности в написании структурных формул органических соединений, в использовании подсказок в самом задании. Подсказками мы считаем условия проведения опыта, конкретные катализаторы процесса.

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:  $m(\text{раствора}) = m(\text{жидкой фазы})!$

Решение расчетных задач по заданию 39 предполагает обязательное владение теоретического материала по химии, знание законов математики и физики. Особую трудность, как у школьников, так и у студентов вызывают задачи на алгоритм «избыток-недостаток», расчет массовой доли растворенного вещества и задачи на смеси веществ. Наибольшее число задач под номером 39 приходится на расчет массовой доли растворенного вещества. Для данного типа задач самой типичной ошибкой является расчет массы раствора после проведения химических реакций согласно заданию. В условиях задачи нет ни одного лишнего слова, в содержании задачи каждое слово имеет свой вес. В качестве примера приводим следующую задачу, в котором учащиеся не обратили внимания на слово «избыток раствора щелочи». Задача 39. «Смесь безводных сульфата алюминия и хлорида меди (II) растворили в воде и добавили к раствору избыток раствора гидроксида натрия. При этом образовалось 19,6г осадка. А если тот же раствор солей добавить к раствору нитрата бария, то выделяется 69,9г осадка. Определите массовую долю сульфата алюминия в исходной смеси». При решении этой задачи учащиеся не учли избыток раствора щелочи, который с сульфатом алюминия (амфотерность!) приводит к образованию растворимой комплексной соли – тетраалюмината натрия. По этой причине вся масса осадка (19,6г) состоит из гидроксида меди (II).

В последние годы несколько усложнено задание 40. Во-первых, задание оценивается 4-мя первичными баллами; во-вторых, кроме установления формулы органического соединения необходимо написать структурную формулу вещества и написать характерную реакцию для этого вещества согласно самому заданию. Таким образом, задание становится комплексным: если выпускник ошибся на стадии установления формулы вещества, то и структурная формула и химическая реакция будут ошибочными.

Известны демоверсии КИМов для ЕГЭ в 2016 году. Какие есть изменения? Принципиальных изменений по сравнению с КИМами 2014-15 года нет. В первой части число заданий составляет 26, за эти задания можно получить 26 первичных баллов, число заданий во второй части 9, оцениваются эти задания 18 первичными баллами, число заданий на

развернутый ответ - 5, в целом оценка этих заданий изменилась только для 40 задания (4 балла) и составляет 20 первичных баллов. В сумме 64 первичных баллов. Минимальный порог по химии в 2016 г установлен в 36 тестовых (14 первичных) баллов.

В заключение статьи предлагаем полезные ссылки:

- Сайт ФИПИ [www.fipi.ru](http://www.fipi.ru);
- документы, определяющие структуру и содержание КИМ ЕГЭ 2016 года;
- Открытый банк заданий ЕГЭ;
- Учебно-методические материалы для председателей и членов региональной предметной комиссии по проверке заданий с развернутым ответом экзаменационных работ;
- Аналитические отчеты о результатах экзамена, методические рекомендации по выполнению заданий 36-40 (С1-С5).

© Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н., 2015 г.

УДК 544.18; 544.183; 544.18.2; 547.853; 547.854.4

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ УРАЦИЛА И ЕГО 5,6-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИ ДЕПРОТОНИРОВАНИИ

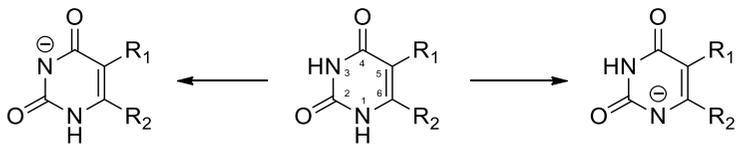
Ильина М.Г., Хамитов Э.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

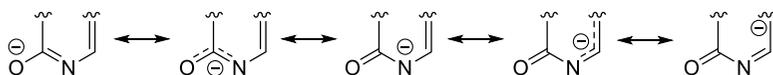
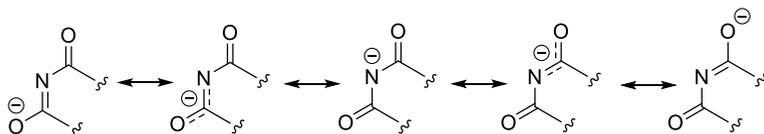
Интерес к изучению урацила и его производных связан с их высокой физиологической активностью (антивирусная, антиканцерогенная, противовоспалительная и т.д.) и использованием в современной медицинской практике. Введение в молекулу урацила тех или иных атомов или функциональных групп (в положение 1, 5, 6) придает определенную направленность фармакологическому действию.

Урацил и его производные относятся к пиримидиновым основаниям, которые между собой различаются характером и положением заместителей в пиримидиновом ядре. Наиболее важными с биологической точки зрения пиримидиновыми основаниями являются урацил (U), цитозин (C), тимин (T), входящие в состав нуклеотидов, нуклеозидов и нуклеиновых кислот. Кроме того существуют синтетические производные урацила большая часть которых применяется в медицине в качестве противоопухолевых, иммуностимулирующих, регенирирующих препаратов (метилурацил, оксиметилурацил, фторурацил, тегафур).

Известно, что урацил и его производные являются слабыми двухосновными кислотами, повышение pH приводит к отрыву протона от одного из атомов азота пиримидинового кольца, давая одну из анионных форм [1]. Урацил и его производные в слабощелочных водных растворах, вероятно, могут находиться в виде смеси этих двух анионов, депротонированных по N1 и N3 положениям:



Особенности распределения электронной плотности в анионах урацилов лучше иллюстрируются набором резонансных форм:

**N1****N3**

Как следует из приведенной схемы, вследствие сопряжения анионного центра с соседними кратными связями порядки связей в анионах приобретают значения, промежуточные между 1 и 2, поэтому длины формально двойных связей (C=C в анионе N1, C=O – в обоих анионах) увеличиваются, а формально одинарные C-N связи закономерно укорачиваются.

Квантово-химические расчеты урацила и его 11 замещенных производных [2-12] проводили с использованием программного пакета Gaussian09 Revision D.01<sup>1</sup> [13]. Визуализацию результатов вычислений осуществляли с использованием программы VMD [14]. Для построения волновой функции всех молекул и их ионов применяли ограниченный метод Кона-Шама (волновая функция для закрытых электронных оболочек). Все расчёты выполнены для стандартных условий (298.15 К, 1 атм).

Оптимизация всех исследуемых структур и решение колебательной задачи выполнены с применением теории функционала плотности в приближении обменного TPSS  $\tau$ -зависимого градиентно-скорректированного функционала [15]. Использовали базисный набор тройного валентного расщепления, дополненный поляризационными функциями *d*- и *p*-типа, а также набором диффузных функций 6-311+G(d,p) [16]. Все представленные структуры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии. Последнее обстоятельство подтверждено набором только положительных частот колебаний, полученных при вычислении гессiana.

Гидратация оказывает заметное влияние на устойчивость таутомерных и анионных форм урацилов [17], причем существенный вклад оказывает как специфическая, так и неспецифическая гидратация молекулы. При этом эффективность неспецифической гидратации прямо зависит от степени

<sup>1</sup> Расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере Enterprise ГУП ИХХП РБ

полярности молекулы, которую можно охарактеризовать величиной дипольного момента. Специфическая гидратация обусловлена образованием водородных связей растворителя с молекулой урацила. Учёт специфической сольватации молекулами воды осуществляли с использованием метода супермолекулы. Детальный анализ применяемой сольватационной модели представлен в работе [18]. Неспецифическую сольватацию учитывали с помощью модели SMD [19].

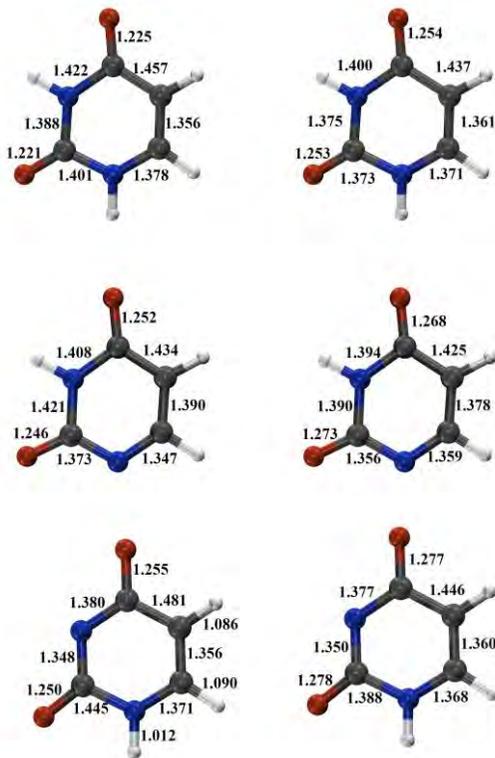


Рис.1. Структурные изменения молекулы урацила и ее анионов (слева – газовая фаза, справа – водная оболочка, молекулы воды не изображены для облегчения восприятия)

Образование анионных форм урацила и его производных сопровождается характерными структурными изменениями пиримидиндионного цикла, показанными на примере незамещенного урацила (рис. 1).

Таблица 1 характеризует изменения длин связей, происходящих при депротонировании по N1 и N3 положениям (красный цвет означает – укорачивание связи, синий – её увеличение).

Табл. 1 Изменение длин связей при депротонировании на примере молекулы урацила

Связь	Молекула	$\Delta N1$	$\Delta N3$
C4-C5	1,457	0,023	-0,024
C5-C6	1,356	-0,034	-0,001
C6-N1	1,378	0,031	0,007
C2-N1	1,401	0,028	-0,044
C2-N3	1,388	-0,032	0,041
C4-N3	1,422	0,014	0,042
C4=O9	1,225	-0,026	-0,030
C2=O7	1,221	-0,024	-0,029

Таким образом установлено, во-первых, при депротонировании урацила структура пипримидиндионового цикла подвергается изменениям: длины формально двойных связей увеличиваются, а формально одинарные связи закономерно укорачиваются; во-вторых, характерные изменения пиримидиндионового цикла аналогичны для всех изученных нами производных урацила (табл.2, рис.3).

Табл. 2 Диапазон длин связей производных урацила при отрыве протона

N1-анион	N3-анион
$\Delta C4-C5 = 0.144 \pm 0.082$	$\Delta C4-C5 = -0.024 \pm 0.004$
$\Delta C5-C6 = -0.030 \pm 0.004$	$\Delta C5-C6 = 0.002 \pm 0.003$
$\Delta C6-N1 = 0.038 \pm 0.006$	$\Delta C6-N1 = 0.009 \pm 0.003$
$\Delta C2-N1 = 0.026 \pm 0.002$	$\Delta C2-N1 = -0.046 \pm 0.005$
$\Delta C2-N3 = -0.030 \pm 0.001$	$\Delta C2-N3 = 0.041 \pm 0.002$
$\Delta C4-N3 = 0.011 \pm 0.002$	$\Delta C4-N3 = 0.042 \pm 0.002$
$\Delta C4=O9 = -0.025 \pm 0.002$	$\Delta C4=O9 = -0.029 \pm 0.003$
$\Delta C2=O7 = -0.023 \pm 0.001$	$\Delta C2=O7 = -0.027 \pm 0.001$

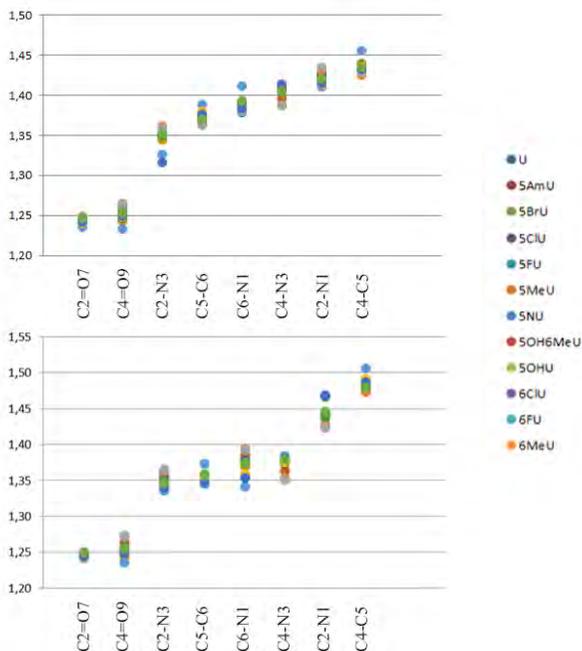


Рис. 3. Характерные изменения длин связей производных урацила при депротонировании

*Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.*

### Литература

1. N. Markova, V. Enchev, G. Ivanova, The Journal of Physical Chemistry A, 114 (2010) 13154-13162.
2. А.Р. Гимадиева, В.А. Мышкин, А.Г. Мустафин, Ю.Н. Чернышенко, Н.С. Борисова, Ю.С. Зимин, И.Б. Абдрахманов, Химико-фармацевтический журнал, 48 (2014) 25-28.
3. Э.М. Хамитов, А.Р. Гимадиева, А.Х. Фаттахов, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов, 15, 4 (2010).
4. А.Х. Фаттахов, А.Н. Лобов, А.Р. Гимадиева, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов, Вестник Башкирского университета, 17 (2012) 1710-1714.
5. А.О. Терентьев, Н.С. Борисова, Э.М. Хамитов, Ю.С. Зимин, А.Г. Мустафин, Журнал физической химии, 88 (2014) 1908-1913.
6. А.Г. Мустафин, А.Р. Гимадиева, А.Х. Фаттахов, И.Б. Абдрахманов, Вестник Башкирского университета, 15 (2010) 575-577.

7. А.Р. Гимадиева, В.А. Мышкин, А.Г. Мустафин, Ю.Н. Чернышенко, А.Х. Фаттахов, И.Б. Абдрахманов, Г.А. Толстикова, Доклады Академии наук, 448 (2013) 484-486.
8. Н.С. Борисова, Г.Р. Тимербаева, Ю.С. Зимин, А.Г. Мустафин, Бутлеровские сообщения, 34 (2013) 59-64.
9. Н.С. Борисова, И.П. Королева, Ю.С. Зимин, А.Р. Гимадиева, А.Г. Мустафин, Химия и химическая технология, 56 (2013) 46-50.
10. Н.С. Борисова, Г.И. Ишмуратова, О.И. Валиева, И.М. Борисов, Ю.С. Зимин, А.Г. Мустафин, Вестник Башкирского университета, 17 (2012) 1687-1690.
11. Y.S. Zimin, I.M. Borisov, N.S. Borisova, A.G. Mustafin, International Journal of Chemical Kinetics, 45 (2013) 821-831.
12. А.Р. Гимадиева, Ю.Н. Чернышенко, И.Б. Абдрахманов, А.Г. Мустафин, Синтез, модификации и биологическая активность урацилов, Уфа, 2013.
13. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision C.1, in, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
14. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, Journal of Molecular Graphics, 14 (1996) 33-38.
15. J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, Physical Review Letters, 91 (2003) 146401.
16. [R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, The Journal of Chemical Physics, 72 (1980) 650-654.
17. M. Harańczyk, I. Dąbkowska, J. Rak, M. Gutowski, J.M. Nilles, S. Stokes, D. Radisic, K.H. Bowen, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 6919-6921.
18. T. Lukmanov, S.P. Ivanov, E.M. Khamitov, S.L. Khursan, Computational and Theoretical Chemistry, 1023 (2013) 38-45.
19. A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, The Journal of Physical Chemistry B, 113 (2009) 6378-6396.

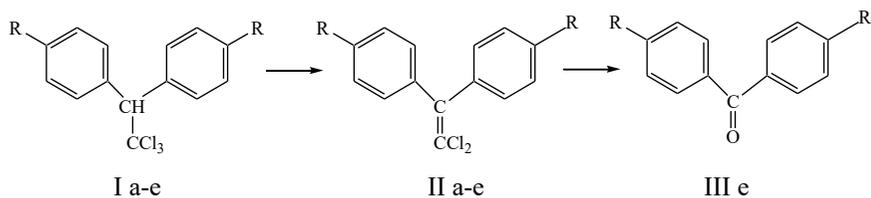
© Ильина М.Г., Хамитов Э.М., 2015 г.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ 1,1,1-ТРИХЛОР-2,2-БИС(4-НИТРОФЕНИЛ)ЭТАНА НИТРИТ-ИОНОМ

Кужин М.Б., Казин В.Н., Гузов Е.А., Сибриков С.Г.

Ярославский государственный Университет им. П.Г. Демидова,  
г. Ярославль, Россия

Ранее сотрудниками кафедры общей и физической химии Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова установлено, что замещенные дифенилэтаны, содержащие электронодонорные заместители в бензольном кольце, при взаимодействии с нитритом натрия в ДМФА образуют 1,1-дихлор-2,2-диарилэтены. Впервые обнаружено, что наличие электроноакцепторной нитрогруппы в ароматическом кольце приводит к тому, что кроме реакции дегидрохлорирования, происходит дальнейшее преобразование дихлорэтиленовой группы в карбонильную, а продуктами реакции являются динитрозамещенные бензофеноны. (рис. 1).



где R = -Cl (а), -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (б), -H (в), -CH<sub>3</sub>(г), -OCH<sub>3</sub>(д), -NO<sub>2</sub> (е)

Рис. 1. Схема реакции 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов с NaNO<sub>2</sub>

Авторы данных работ [1, 2] сосредоточили внимание на изучении закономерностей трансформации дихлорэтиленовой группы в карбонильную. При этом механизм реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтанов при взаимодействии с нитритами щелочных металлов в апротонных диполярных растворителях не изучены. Особый интерес представляет изучение механизма реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-нитрофенил)этана в следствии дальнейшей его трансформации в соответствующий бензофенон.

Расчеты выполнены методом функционала плотности в рамках континуальной сольватационной модели РСМ (растворитель – ДМФА): программа Firefly, корреляционно-обменный потенциал V3LYP, базис 6-31G++(d,p). Проведено моделирование и расчет структур исходных реагентов, переходных состояний и продуктов реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-нитрофенил)этана в

присутствии нитрит-иона. Расчеты выполнены с учетом влияния температуры 363 К.

В серии расчетов по перемещению атома водорода от субстрата к нитрит-иону (при фиксированных геометриях последних и расстоянии между ними  $\sim 3\text{\AA}$ ) было обнаружено, что процесс происходит с преодолением энергетического барьера. Геометрию, соответствующую максимуму энергии, использовали в качестве стартовой для расчета переходного состояния. Расчет проводился в режиме градиентной оптимизации.

Это позволило смоделировать и рассчитать структуру переходного состояния (*б*). В расчете колебательных частот присутствовала лишь одна сильно отрицательная (мнимая) колебательная частота, отвечающая колебанию отрываемого водородного атома. Кроме того, расчет в режиме спуска с седловой точки по пути наименьшего градиента энергии приводил к образованию либо исходного диарилэтана (*а*) и нитрит-иона (при спуске в долину реагентов), либо конечных соединений: продукта дегидрохлорирования (*в*), иона хлора и азотистой кислоты (при спуске в долину продуктов).

Таким образом, нами смоделированы и рассчитаны структуры исходных реагентов, переходных состояний и продуктов реакции отрыва атома водорода нитрит-ионом от 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-нитрофенил)этана (Рис. 2)

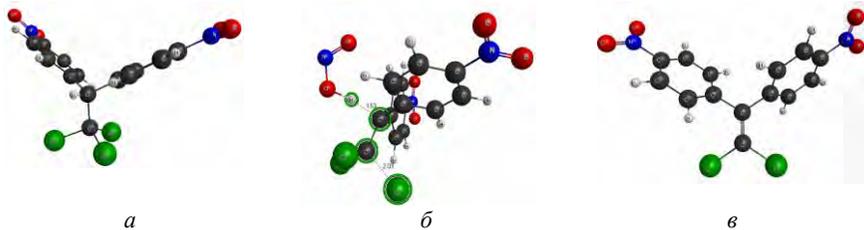


Рис. 2. Структура субстрата (*а*), переходного состояния (*б*) и продукта (*в*) реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана

Следует также отметить, что атомы  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{C}-\text{C}-\text{Cl}$  в структуре переходного состояния расположены практически в одной плоскости (отклонение составляет менее 10 градусов). Такая геометрия является необходимым условием для протекания реакции по механизму E2.

Рассчитанные величины теплового эффекта и энтальпий активации рассматриваемой реакции приведены в табл. 1.

Таблица 1

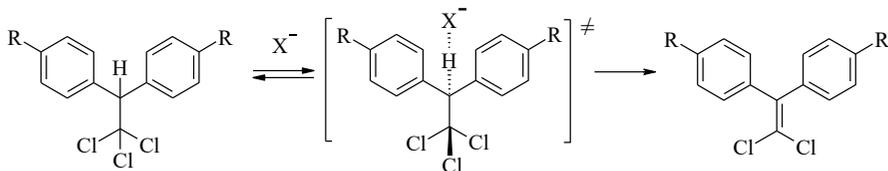
Расчетные величины  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta H$ , для реакций отрыва атома водорода нитрит-ионом от 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана

$\Delta H^\ddagger$ , кДж/моль*	$\Delta H$ , кДж/моль**
52.51	-104.49

\*  $\Delta H^\ddagger$  – разница энергий переходного состояния и реагентов;

\*\*  $\Delta H$  – разница энергий конечных продуктов и реагентов.

Таким образом, результаты выполненных квантово-химических расчетов позволяют предположить, что реакция дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-нитрофенил)этана с нитрит-ионом в апротонных диполярных растворителях протекает по механизму бимолекулярного элиминирования E2 (рис. 3).



где R= -NO<sub>2</sub>

Рис. 3. Схема реакции дегидрохлорирования 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-нитрофенил)этана с NaNO<sub>2</sub>

### Литература

1. Сибриков, С.Г. Химические превращения 1,1,1-трихлор-2,2-диарилэтано в при взаимодействии с нитритом натрия в апротонных диполярных растворителях / С.Г. Сибриков, Н.Г. Сапожникова, Н.Г. Савинский, Г.С. Миронов, В.Н. Казин // Химическая технология. -2003. -№6. -С. 13-15.
2. Сибогатулина, Н.Г. Кинетические закономерности реакции 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-нитрофенил)этилена с нитритом натрия в ДМФА / Н.Г. Сибогатулина, С.Г. Сибриков, В.Н. Казин, В.В. Копейкин // Тез. докл. областной научной конф. студентов, аспирантов и молодых ученых "Современные проблемы естествознания". Ярославль, 1997. - С. 15-17.

© Кужин М.Б., Казин В.Н., Гузов Е.А., Сибриков С.Г., 2015 г.

**НОВЫЕ ЗАМЕЩЁННЫЕ ФЕНОЛЫ - ИНГИБИТОРЫ  
ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ДИОКСАНА**

Петрова А.В., Гарифуллина Г.Г.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Замещенные фенолы нашли широкое применение в качестве ингибиторов для предотвращения нежелательных реакций окисления, окислительной деструкции. Известно, что эти процессы протекают по радикально – цепному механизму. Производные фенола являются эффективными ингибиторами по отношению к пероксильным радикалам, ведущими цепи окисления в кинетическом режиме окисления, например, ионол[1].

Нами исследовано влияние 3-х замещенных фенолов (заместители в 2,4,6 положениях) на окисление 1,4-диоксана. Окисление 1,4-диоксана проводили при температуре 75°C в присутствии классического инициатора окисления – азодиизобутиронитрила (АИБН). За кинетикой реакции следили по поглощению кислорода на дифференциальной манометрической установке и спектрофотометрически. В отсутствии ингибирующих добавок кинетическая кривая поглощения кислорода 1,4 – диоксаном имеет линейный вид, порядок реакции по кислороду нулевой, что подтверждает наличие кинетического режима окисления модельного субстрата. По результатам данных опытов доказано, что параметр окисляемости субстрата совпадает с литературными данными. В кинетическом режиме окисления исследовали влияние изученных замещенных фенолов на инициированное окисление 1,4- диоксана. В специальных опытах установлено, что оптическая плотность без добавок инициатора остается постоянной. Таким образом, добавленные фенолы термически стабильны при температуре опыта, они расходуются только в режиме окислительного процесса.

Добавки в окисляющийся 1,4-диоксан замещенного фенола приводят к появлению четкого периода индукции на кинетических кривых поглощения кислорода. Таким образом, исследованные замещенные фенолы являются акцепторами свободных радикалов, образующихся при окислении модельного субстрата. Установлено, что величина периода индукции линейно зависит от концентрации добавленного ингибитора. Наличие данной зависимости позволило вычислить стехиометрический коэффициент ингибирования, который равен двум. Следует отметить, что для данного класса ингибиторов характерна гибель двух радикалов на одной молекуле ингибитора. После периода индукции скорость поглощения кислорода 1,4-диоксаном намного (в 5-8 раз) меньше, чем в отсутствии ингибирующих добавок. По-видимому, продукты превращения замещенных фенолов также тормозят процесс окисления модельного субстрата.

Следующим этапом работы было слежение за кинетикой реакции по спектрам поглощения в коротковолновой области спектра. Для исследованных соединений установили максимумы поглощения. В зависимости от природы заместителей для исследованных производных фенолов максимум поглощения находится в области 216 – 276 нм. Для каждого производного фенола установлена линейная зависимость между величиной оптической плотности и концентрацией добавленного замещенного фенола. Данная зависимость позволила вычислить молярные коэффициенты поглощения для исследованных замещенных фенолов. Для исследованных замещённых фенолов молярные коэффициенты поглощения находятся в пределах  $(1,03-1,84) \cdot 10^3$  л/моль·с.

В кинетических опытах в присутствии инициатора окисления оптическая плотность уменьшается, что подтверждает расходование добавленных производных фенола. Кинетические кривые расходования фенолов спрямляются в координатах реакции первого порядка, что позволило вычислить удельные скорости расходования фенолов. Зная величину удельной скорости расходования фенола вычислили константу скорости реакции взаимодействия пероксильных радикалов 1,4-диоксана с молекулой замещенного фенола. Для трёх замещённых фенолов константа скорости ингибирования находятся в пределах  $1,5 \cdot 10^3-2,0 \cdot 10^5$  л/моль·с. По величине константы скорости реакции взаимодействия пероксильных радикалов с молекулой ингибитора, определили величину ионольного эквивалента (ИЭ) – отношение констант скоростей изученных замещенных фенолов с пероксильным радикалам 1,4-диоксана к соответствующей константе скорости реакции ионола. Константа скорости расходования ингибитора, константа скорости взаимодействия пероксильных радикалов с ингибитором, ионольный эквивалент представлены в таблице.

Фенол	1	2	3
$k_{\text{расх.ИнН}}, \text{сек}^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$
$k_7, \text{л/моль} \cdot \text{с}$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(5,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^5$
ИЭ	0,1	0,2	9,0

По величине ИЭ исследуемые фенолы располагаются в ряд:

ИЭ (3) >> ИЭ (2) > ИЭ(1)

### Литература

1. Е.Т. Денисов, В.В. Азатын. Ингибирование цепных реакций. Черногловка, Типография ИХФЧ РАН. 1997, 266 с.

© Петрова А.В., Гарифуллина Г.Г., 2015 г.

## СИНТЕЗ ИЗОКСАЗОЛИДИНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ 1,3-ЦИКЛОПОЛЯРНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРОНОВ К РАЗНЫМ ОЛЕФИНАМ

Сагитдинова Х.Ф., Ишбаева Р.Р., Янбарисова К.З.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Реакции 1,3- диполярного циклоприсоединения нитронов к алкенам открывают путь к синтезу изоксазолидинов. Последние могут представлять интерес как физиологически активные вещества.

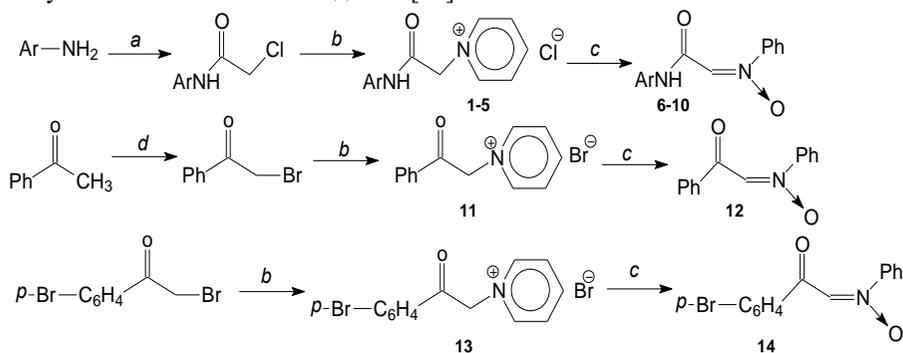
[3+2] циклоприсоединение идет регио- и стереоспецифично и приводит к образованию смеси регио- и стереомеров, а иногда идет преимущественное образование одного из изомеров.

В качестве диенофилов в реакции циклоприсоединения были изучены различные алкены, однако такие высоконапряженные системы как норборнен, его производные, терпены и левоглюкозенон исследованы недостаточно, хотя их другие свойства изучены довольно широко.

Данная работа посвящена изучению реакционной способности С-бензоил- и С-арилкарбамоил-N-фенилнитронов к олефинам норборненового ряда, некоторым терпенам и левоглюкозенону и изучению стереохимии реакции 1,3- диполярного циклоприсоединения а также синтезу оптически активных изоксазолидинов на основе олефинов природного происхождения.

### Синтез нитронов

Необходимые нитроны для реализации намеченной серии синтезов получали по известным методикам [71].



**1, 6** Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **2, 7** Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Br-*n*; **3, 8** Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl-*o*; **4, 9** Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-*n*; **5, 10** Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-*n*.

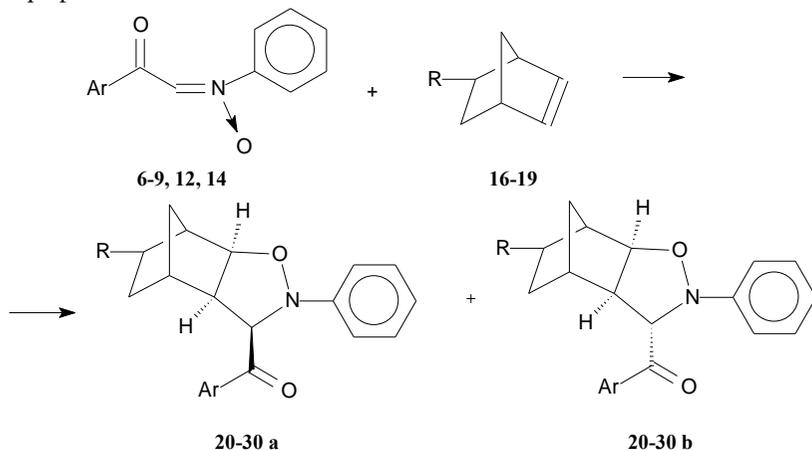
**Реагенты и условия:** а) ClCOCH<sub>2</sub>Cl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, 61,2°C; б) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, 20 °C, 12ч; в) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH- H<sub>2</sub>O, пиперидин, 0-5 °C; д) Br<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, 20 °C.

Нитроны (**6-10, 12, 14**) получали действием нитрозобензола (**15**) на соответствующие соли пиридиния (**1-5, 11, 13**) в водно-спиртовой среде.

2.2 1,3-Диполярное циклоприсоединение нитронов к олефинам норборненового ряда

Норборнен и его производные в реакциях [3+2] циклоприсоединения были исследованы недостаточно, хотя другие свойства норборнанового кольца изучены довольно широко. Показано, что двойные связи норборненов обладают высокой реакционной способностью по отношению к нитрилиминам, N-оксидам, азидам. Однако его активность менее выражена по отношению к нитронам. Единственная работа (Хьюзген), в которой показано взаимодействие C,N- дифенилнитрона с норборненом приводит к образованию 4-R-5-R'-3-окса-4-азатрицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декана с исключительно *экзо*- ориентацией изоксазолидинового кольца.

Взаимодействие нитронов **6-9, 12, 14** с алкенами **16-19** осуществляли при нагревании в толуоле, поскольку в отличие от активных диполярофилов, таких как акрилонитрил, малеиновый ангидрид и другие исследуемые нами алкены не вступают в реакцию при комнатной температуре. Время реакции зависит как от природы нитрона, так и диполярофила.



R = H- : **20** Ar = -NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **21** Ar = -NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>-*n*; **22** Ar = -NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl-*o*;  
 R = Cl- : **23** Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **24** Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Br-*n*; **25** Ar = -NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
 R = AcO- : **26** Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **27** Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Br-*n*; **28** Ar = -NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  
 R = -CHO : **29** Ar = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; **30** Ar = -NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**Условия:** толуол, 110°C.

Рассмотрение спектров ЯМР <sup>1</sup>H аддуктов (**23-30a, b**) показал, что образуется смесь двух диастереомерных изоксазолидинов, т.к. в их спектре имеется по два сигнала протонов амидной группы в интервале 8,50-9,00м.д. и метиновых протонов при C-4 изоксазолидинового кольца в области 3,80-

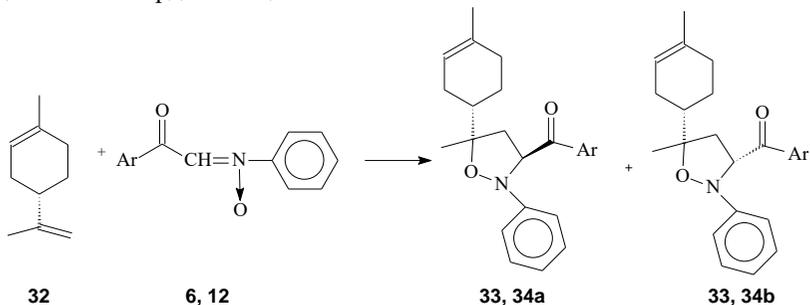
4,20 м.д., и при C-5 в области 4,20-4,50 м.д. Колоночной хроматографией удалось выделить один диастереомер из аддукта (**21a,b**) с содержанием второго изомера менее 3%. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  этого изомера именно по два дублетных сигнала метиленовых протонов изоксазолидинового кольца при C-3 с КССВ 6 Гц. Значения КССВ соответствуют *цис*-расположению атомов водорода в гетероцикле.

Норборнен, как и следовало ожидать, довольно пассивен в реакциях циклоприсоединения (т.к. *цис*- $\pi$ -связь всегда труднее вступает в реакцию циклоприсоединения). Амидонитроны вступают в реакцию с норборненом только при многочасовом кипячении в толуоле. Природа заместителей в ароматическом кольце амидонитрона оказывает влияние на продолжительность реакции и выходы продуктов. Как правило, электронакцепторные заместители способствуют протеканию реакции. Действительно, наибольшую активность в представленном ряду проявлял *С*-*о*-хлорфенилкарбамоил-*N*-фенилнитрон. Известно, что кетонитроны более активны в реакциях циклоприсоединения, чем амидонитроны. Действительно, *С*-бензоил-*N*-фенилнитрон вступает в реакцию с норборненом при комнатной температуре за 12 часов, однако выход аддукта ниже, чем в случае с *С*-фенилкарбамоил-*N*-фенилнитроном, из-за разложения образующегося изоксазолидина самим *С*-бензоил-*N*-фенилнитроном. 2-*R*-замещенные норборнены более активны, чем сам норборнен в реакции циклоприсоединения, что, по-видимому, связано с наличием заместителей в кольце, увеличивающих активность  $\pi$ -связи. Активность в ряду 2-*R*-замещенных норборненов увеличивается от хлор-, к ацетил- и формилпроизводным, что согласуется с тем фактом, электронакцепторные заместители активируют кратную связь в реакциях циклоприсоединения. Согласно спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  2-*R*-норборнены реагируют с амидонитронами региоспецифично с образованием 5-замещенных диастереомерных изоксазолидинов с *экзо*-ориентацией изоксазолидинового кольца. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  имеются два сигнала протонов амидной группы  $\text{NHCO}$  и двойные сигналы протонов у C-4 и C-5 изоксазолидинового кольца при 3,54 и 4,99 м.д. соответственно.

### ***1, 3-Диполярное циклоприсоединение нитронов к олефинам терпенового ряда***

Из олефинов терпенового ряда камфен (**31**), содержащий *экзо*-циклическую связь практически не вступает в реакцию с амидо- и кетонитронами. Это объясняется тем, что камфен по своему строению относится к норборнану, который в своем составе несет *экзо*-циклическую  $\pi$ -связь, стерически затрудненную для подхода нитрона. С другой стороны в *L*-лимонене (**32**), содержащем как *экзо*- , так и *эндо*-циклические двойные связи, активность в реакции циклоприсоединения проявляет только *экзо*-циклическая кратная связь. Реакция протекает региоспецифично с

образованием 5-замещенных диастереомерных изоксазолидинов, причем колоночной хроматографией удалось их разделить, получили два изомера в виде масла и твердого вещества.

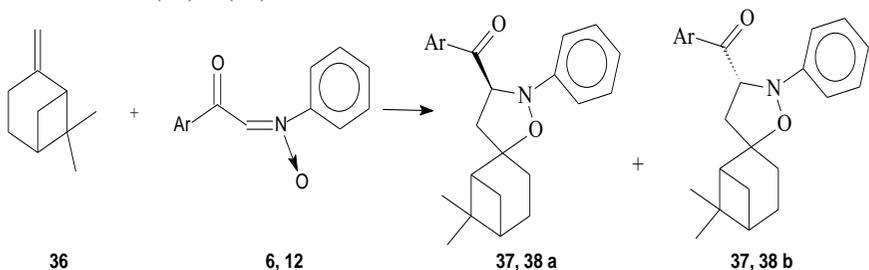


**Реагенты и условия:** толуол, 110°C.

Строение диастереомеров было установлено исходя из спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Так, в спектре диастереомера в виде масла сигналы протона Н-3 и метиленовой группы проявляются в форме триплета и дублета соответственно. В спектре другого изомера сигналы этих же протонов наблюдаются в виде кватретов.

Пассивность *эндо*-циклической  $\pi$ -связи подтверждается и тем фактом, что  $\alpha$ -пинен (**35**) также не реагирует с нитронами, после обработки реакционной смеси возвращается непрореагировавший нитрон.

$\beta$ -Пинен (**36**) довольно активен в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения с амидо- и кетонитронами, образует 5-замещенные изоксазолидины (**37**) и (**38**) с выходом от 80 до 90%.



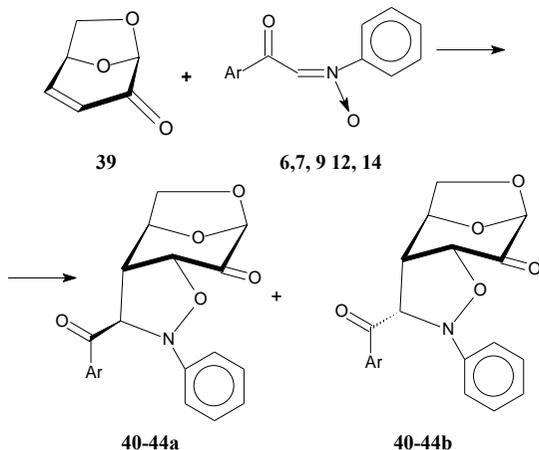
**Реагенты и условия:** толуол, 110°C.

Изоксазолидины (**37**) и (**38**) состоят из двух диастереомерных аддуктов, т.к. в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  имеются соответствующие sdвоенные сигналы протонов амидной группы, метиновых и метиленовых протонов изоксазолидинового цикла, аналогично спектрам изоксазолидина (**33**), (**34**).

## 2.4 [3+2]Циклоприсоединение нитронов к левоглюкозенону

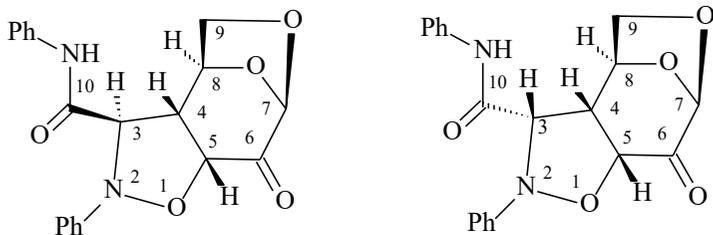
В последние годы возрос интерес к химическим превращениям левоглюкозенона (**39**), так как он является доступным оптически активным соединением, проявляет высокую реакционную способность как енон и проявляет высокую стереоселективность в реакциях Дильса-Альдера, дипольного циклоприсоединения и других.

Действительно, левоглюкозенон чрезвычайно активен в реакциях [3+2] циклоприсоединения: реакция с *S*-арилкарбамоил-*N*-фенилнитронами завершалась за 2-3 часа, и аддукты образовывались с количественным выходом.



**Реагенты и условия:** толуол, 110°C.

По анализу спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  видно, что образовалось два диастереомера в соотношении 2:1:



Для протонированных углеродных атомов и их протонов положения сигналов установлены на основании анализа спектров COSY, HSQC и HMBC. Так, на основании корреляционных пиков H-9/H-8, H-5/H-4, H-4/H-3, H-8/H-4, а также H-5/C-5, H-4/C-4, H-3/C-3, H-10/C-10 проведено отнесение сигналов. На присоединение нитронной группы по центру C-5 указывает слабополюный сигнал протона H-5 (4.91 м.д.) и углерода C-5 (78.42 м.д.).

На 4R- и 5R-конфигурацию указывает наличие у протона Н-9а эффекта NOE с протонами Н-4 и Н-5. S-конфигурация центра С-3 доказана наличием корреляционных пиков Н-3/Н-8 в спектрах NOESY, кроме того, значение вицинальной константы  $^3J_{4,3}=8.0$  Гц указывает на *syn*-расположение протонов Н-4 и Н-3.

Для протонированных углеродных атомов и их протонов положения сигналов установлены на основании анализа спектров COSY, HSQC и HMBC. Так, на основании корреляционных пиков Н-9/Н-8, Н-5/Н-4, Н-4/Н-3, Н-8/Н-4, а также Н-5/С-5, Н-4/С-4, Н-3/С-3, Н-10/С-10 проведено отнесение сигналов. На присоединение нитронной группы по центру С-5 указывает слабополюный сигнал протона Н-5 (4.61 м.д.) и углерода С-5 (79.88 м.д.).

На 4R- и 5R-конфигурацию указывает наличие у протона Н-9а эффекта NOE с протонами Н-4 и Н-5. Значение вицинальной константы  $^3J_{4,3}=10.5$  Гц указывает на *anti*-расположение протонов Н-4 и Н-3. Кроме того, на R-конфигурацию центра С-3 указывает отсутствие корреляционного пика Н-3/Н-8 в спектрах NOESY.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометрах «Bruker AM-300» с рабочими частотами 300.13 и 75.47 МГц и «Bruker AVANCE-500» с рабочими частотами 500.13 и 125.77 МГц соответственно, внутренний стандарт - ТМС. Углы вращения измерены на приборе "Perkin-Elmer-341". Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Сорбфил (Россия) с обнаружением веществ смачиванием пластинок раствором анисового альдегида и серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 120-150°C. Продукты синтеза выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (30-60г адсорбента на 1г вещества), в качестве элюентов использовали свежеперегранные растворители.

**Получение нитронов:** к охлажденному водой раствору 0,1 моль нитрозобензола (15) в этиловом спирте приливали раствор 0,1 моль 1-[2-фенил-2-оксоэтил]бромид пиридиния (6) в минимальном объеме воды и прибавляли при перемешивании по каплям пиперидин. При охлаждении раствора снегом выпадал осадок желтого цвета С-бензоил-*N*-фенилнитрон (12). Через 30 минут осадок отфильтровывали, высушивали, очищали перекристаллизацией из этилового спирта.

По вышеуказанной методике получены остальные нитроны (6-10, 14).

**С-бензоил-*N*-фенилнитрон.** Выход 52%, Т.пл. 108-109°C,  $R_f=0,72$ .

**С-*n*-бромбензоил-*N*-фенилнитрон.** Выход 55%, Т.пл. 125-126°C,  $R_f=0,79$ .

**С-фенилкарбамоил-*N*-фенилнитрон.** Выход 67%, Т.пл. 148-149°C,  $R_f=0,85$ .

**С-*n*-бромфенилкарбамоил-*N*-фенилнитрон.** Выход 67%, Т.пл. 160-162°C.

**С-*m*-толилкарбамоил-*N*-фенилнитрон.** Выход 80%, Т.пл. 150-151°C.

**С-*n*-толилкарбамоил-*N*-фенилнитрон.** Выход 84%, Т.пл. 173-174°C.

**С-о-хлорлкарбамоил-N-фенилнитрон.** Выход 76%, Т.пл. 154-155°C.

**Взаимодействие амидо- и кетонитронов с производными норборнена.** 1 Ммоль нитрона (6) и 1,2 ммоль норборнена (20) в 10 мл толуола нагревали в течение 2-3 часов. Полученные аддукты выделяли дробной -кристаллизацией из системы хлороформ : петролейный эфир и дополнительно очищали колоночной хроматографией на силикагеле с использованием элюента – этилацетат : петролейный эфир. По аналогичной методике проводили реакцию остальных нитронов с соответствующими олефинами.

**N,2-дифенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-3-амид (20).** Выход 58%, Т.пл.138-139°C,  $R_f=0,82$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,10 (м, 2H,  $^{10}\text{CH}_2$ ), 1,52 (м, 2H,  $^8\text{CH}$ ,  $^9\text{CH}$  *эндо*); 2,23 (м, 2H,  $^8\text{CH}$ ,  $^9\text{CH}$  *экзо*); 2,52 (м, 2H,  $^7\text{CH}$ ,  $^1\text{CH}$  м, 2H,  $^2\text{CH}$ ,  $^1\text{CH}$ ); 2,69 (м, 1H,  $^6\text{CH}$ ); 2,81 (м, 1H,  $^6\text{CH}$ ); 3,52 (д, 1H,  $^4\text{CH}$ , J=6Гц); 4,30 (т, 1H,  $^2\text{CH}$ , J=8Гц); 4,49 (д, 1H,  $^2\text{CH}$ , J=10Гц); 7,00-7,62 (м, 10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8,50 (у.с., 1H,  $\text{NHCO}$ ); 9,01 (у.с., 1H,  $\text{NHCO}$ ).

**N-(4-метилфенил)-2-фенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-3-амид (21).** Выход 53%, Т.пл.115-117°C,  $R_f=0,79$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,11 (м, 2H,  $^8\text{CH}$ ,  $^9\text{CH}$  *эндо*); 1,21 (м, 2H,  $^{10}\text{CH}_2$ ); 1,59 (м, 2H,  $^8\text{CH}$ ,  $^9\text{CH}$  *экзо*); 2,01 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 2,30 (м, 2H,  $^7\text{CH}$ ,  $^1\text{CH}$ ); 2,51 (м, 1H,  $^6\text{CH}$ ); 3,52 (д, 1H,  $^4\text{CH}$ , J=6Гц); 4,30 (т, 1H,  $^2\text{CH}$ , J=9Гц); 7,00-7,54 (м, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8,52 (у.с. 1H,  $\text{NHCO}$ ).

**N-(2-хлорфенил)-2-фенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-3-амид (22).** Выход 68%, Т.пл.139-141°C,  $R_f=0,80$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,10-1,21 (м, 2H,  $^8\text{CH}$ ,  $^9\text{CH}$  *эндо*); 1,23 (м, 2H,  $^{10}\text{CH}_2$ ); 1,59 (м, 2H,  $^8\text{CH}$ ,  $^9\text{CH}$  *экзо*); 2,52 (м, 2H,  $^7\text{CH}$ ,  $^1\text{CH}$ ); 2,75 (м, 1H,  $^6\text{CH}$ ); 4,33 (д,  $^2\text{CH}$ , J=6 Гц); 3,61 (д, 1H,  $^4\text{CH}$ , J=6Гц); 6,98-7,47 (м, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8,54 (у.с., 1H,  $\text{NHCO}$ ).

**(6-хлор-2-фенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-3-ил)(фенил)кетон (23).** Выход 93%, Т.пл. 169-170°C,  $R_f=0,30$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 0,90-1,00 (м, 1H,  $^{10}\text{CH}$ ); 1,42 (м, 1H,  $^{10}\text{CH}$ ); 1,70-2,03 (м, 2H,  $^7\text{CH}$ ); 2,29-3,01 (м, 3H,  $^5\text{CH}$ ,  $^6\text{CH}$ ,  $^9\text{CH}$ ); 2,90 (м, 1H,  $\text{CHCl}$ ); 3,48 (м, 1H,  $^3\text{CH}$ ); 3,81 (м, 1H,  $^1\text{CH}$ ); 4,01 (м, 1H,  $^1\text{CH}$ ); 4,2 (м, 1H,  $^1\text{CH}$ ); 4,70 (д, 1H,  $^4\text{CH}$ ); 4,90 (с, 1H,  $^4\text{CH}$ ); 5,00 (д, 1H,  $^4\text{CH}$ ); 5,1 (д, 1H,  $^4\text{CH}$ ); 6,65-8,0 (м, 10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**(4-бромфенил)(6-хлор-2-фенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-3-ил)-кетон (24).** Выход 96%, Т.пл. 197-198°C,  $R_f=0,39$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,63 (м, 1H,  $^{10}\text{CH}$ ); 1,98 (м, 1H,  $^{10}\text{CH}$ ); 1,98 (м, 1H,  $^7\text{CH}$ ); 2,12 (м, 1H,  $^7\text{CH}$ ); 2,53 (м, 1H,  $^4\text{CH}$ ); 2,83 (м, 1H,  $^9\text{CH}$ ); 3,10 (м, 1H,  $^6\text{CH}$ ); 4,41 (м, 1H,  $^8\text{CH-Cl}$ ); 5,01 (м, 1H,  $^3\text{CH}$ ); 5,22 (м, 1H,  $^5\text{CH}$ ); 6,99- 7,99 (м, 9H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 27,68 ( $^{10}\text{CH}_2$ ); 30,88 ( $^6\text{CH}$ ); 39,72 ( $^7\text{CH}_2$ ); 44,54 ( $^9\text{CH}$ ); 53,26 ( $^4\text{CH}$ ); 70,36 ( $^8\text{CH-Cl}$ ); 71,59 ( $^3\text{CH}$ ); 85,22 ( $^5\text{CHO}$ ); 114,57; 114,87; 119,61; 124,82; 128,83; 129,25; 130,15; 131,02; 169,78 (12C,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 210,07 ( $^{11}\text{C=O}$ ).

**6-хлоро-N,2-дифенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-3-амид (25).** Выход 65%, Т.пл. 173-175°C,  $R_f=0,76$ . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,27 (м, 1H,  $^{10}\text{CH}$ ); 1,60 (м, 1H,  $^{10}\text{CH}$ ); 2,33 (м, 2H,  $^7\text{CH}_2$ ); 2,47 (м, 1H,  $^9\text{CH}$ ); 2,92-2,96 (м, 1H,  $^6\text{CH}$ ); 3,54 (м, 1H,  $^4\text{CH}$ ); 4,40 (т, 2H,  $^3\text{CH}_2$ ); 4,61-4,70 (м, 1H,  $^8\text{CH-Cl}$ ); 4,99-5,01 (т, 1H,  $^5\text{CH}$ ); 7,04-7,60 (м, 10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8,54, 8,57 (у.с., 2H,  $2\text{NHCO}$ ); 9,05, 9,13 (у.с., 2H,  $2\text{NHCO}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 29,55 ( $^{10}\text{CH}_2$ ); 36,02 ( $^6\text{CH}$ ); 43,68 ( $^7\text{CH}_2$ ); 46,94 ( $^9\text{CH}$ );

57,80 (<sup>4</sup>CH); 59,20 (<sup>8</sup>CH); 73,21 (<sup>3</sup>CH); 85,52 (<sup>5</sup>CH); 114,19; 114,67; 116,44; 119,82; 122,76; 123,12; 124,73; 129,08; 129,41; 136,95 (2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 170,71 (CONH).

**3-бензоил-2-фенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-5-илацетат (26).** Выход 88%, Т.пл. 173-174°C, R<sub>f</sub>=0,29. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0,81-0,90 (м, 2H, <sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 1,05-1,62 (м, 2H, <sup>8</sup>CH); 1,90-2,11 (с, 3H, CH<sub>3</sub>CO); 2,85 (м, 1H, <sup>9</sup>CH); 3,01- 3,15 (м, 1H, <sup>7</sup>CH); 4,29- 4,41 (д, 1H, <sup>5</sup>CH); 4,72- 4,81 (д, 1H, <sup>3</sup>CH); 5,20-5,25 (д, 1H, <sup>4</sup>CH); 6,92-8,10 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**3-(4-бромбензоил)-2-фенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-5-илацетат (27).** Выход 47%, Т.пл. 172-173°C, R<sub>f</sub>= 0,31. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0,91-1,12 (м, 2H, <sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 2,01 (с, 3H, CH<sub>3</sub>Ar); 1,82- 2,21 (м, 2H, <sup>8</sup>CH); 2,51 (м, 1H, <sup>6</sup>CH); 2,79 (м, 1H, <sup>9</sup>CH); 3,52 (м, 1H, <sup>7</sup>CH); 4,33 (д, 1H, <sup>4</sup>CH); 4,40 (д, 1H, <sup>4</sup>CH); 4,81 (м, 1H, <sup>5</sup>CH); 5,32 (м, 1H, <sup>5</sup>CH); 6,91- 8,03 (м, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

**6-ацетил-N,2-дифенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-3-амид (28).** Выход 52%, Т.пл. 72-73°C, R<sub>f</sub>= 0,88. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0,91 (м, 1H, <sup>9</sup>CH, *эндо*); 1,12 (м, 2H, <sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 1,43 (м, 1H, <sup>9</sup>CH *экзо*); 1,61 (м, 1H, <sup>6</sup>CH, *экзо*); 2,02 (м, 2H, <sup>7</sup>CH, <sup>1</sup>CH); 2,23 (с, 3H, CH<sub>3</sub>CO); 3,00 (м, 1H, <sup>8</sup>CH); 3,61 (м, 1H, <sup>5</sup>CH); 4,44 (м, 1H, <sup>5</sup>CH); 4,63 (м, 1H, <sup>8</sup>CH); 5,00 (м, 1H, <sup>2</sup>CH); 7,00-7,50 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8,63 (у.с., 1H, NHCO).

**3-бензоил-2-фенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-6-формальдегид (29).** Выход 54%, Т.пл. 153-155°C, R<sub>f</sub>=0,28. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0,90 (м, 1H, <sup>10</sup>CH); 1,51- 2,15 (м, 2H, <sup>7</sup>CH<sub>2</sub>); 2,30-3,13 (м, 3H, <sup>5</sup>CH, <sup>6</sup>CH, <sup>9</sup>CH); 3,52 (м, 1H, <sup>8</sup>CH); 3,79 (м, 1H, <sup>1</sup>CH); 4,31-4,52 (м, 1H, <sup>4</sup>CH); 6,85- 8,24 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 9,43 (с, 1H, NHCO); 9,71 (с, 1H, NHCO).

**6-формил-N,2-дифенилоктагидро-4,7-метано-1,2-бензизоксазол-3-амид (30).** Выход 67%, Т.пл.80-82 °C, R<sub>f</sub>=0,81. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 1,39-1,59 (м, 2H, <sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 1,90 (м, 1H, <sup>7</sup>CH); 2,20 (м, 1H, <sup>9</sup>CH); 2,80-2,90(м, 1H, <sup>6</sup>CH); 3,10 (м, 1H, <sup>4</sup>CH); 3,70 (д, 1H, <sup>3</sup>CH); 4,45 (м, 1H, <sup>5</sup>CH); 4,58 (м, 1H, <sup>5</sup>CH); 6,5-7,8 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8,62 (с, 1H, NHCO); 9,09, 9,12, 9,14 (с, 3H, 3NHCO); 9,58, 9,60, 9,63 (с, 3H, 3CHO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 29,19 (<sup>8</sup>CH<sub>2</sub>); 32,73 (<sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 36,91 (<sup>9</sup>CH); 38,80 (<sup>6</sup>CH); 54,27 (<sup>7</sup>CH); 59,20 (<sup>4</sup>CH); 71,39 (<sup>3</sup>CH); 85,93 (<sup>5</sup>CH); 86,48 (<sup>5</sup>CH); 114,62; 116,27; 116,34; 119,93; 123,12; 123,47; 124,78; 129,12; 149,28 (12C, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 161,87 (C=O); 201,25 (CHO).

**1,3-Диполярное циклоприсоединение нитронов к терпенам.** В круглодонную колбу помещали 1 ммоль нитрона (6), (12) и соответствующего олефина. Реакцию проводили в толуоле при нагревании. Контроль за ходом реакции вели методом ТСХ. Полученные аддукты выделяли дробным осаждением из системы хлороформ: петролейный эфир, дополнительно очищали колоночной хроматографией.

**5-метил-5-(4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)-N,2-дифенилизоксазолидин-3-амид (33).** Выход 72%, Т.пл. 104-105°C, R<sub>f</sub>=0,68 . Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 1,29 (с, 3H, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>); 1,63 (с, 3H, <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>); 1,65; 1,88 (м, 2H, <sup>11</sup>CH<sub>2</sub>); 1,77 (м, 1H, <sup>6</sup>CH); 1,89 (м, 2H, <sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 1,96-2,10 (м, 2H, <sup>7</sup>CH<sub>2</sub>); 2,54- 2,67 (м, 2H, <sup>4</sup>CH<sub>2</sub>); 5,25 (м, 1H, <sup>8</sup>CH=); 4,47 (м, 1H, <sup>3</sup>CH); 6,90- 7,75 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8,98 (с, 1H, NHCO); 9,11 (с, 1H, NHCO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 19,98 (<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>); 23,38 (<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>); 24,48 (<sup>11</sup>CH<sub>2</sub>); 30,51 (<sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 42,21 (<sup>6</sup>CH); 43,12 (<sup>4</sup>CH<sub>2</sub>); 68,83 (<sup>3</sup>CHCO); 88,26

(<sup>5</sup>C); 120,22 (<sup>8</sup>CH=); 134,43 (<sup>9</sup>C=); 113,99; 114,52; 119,75; 122,24; 124,58; 129,02; 137,33; 150,91 (12C, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 169,47 (NHCO).

**[5-метил-5-(4-метилциклогекс-3-ен-1ил)-2-фенилизоксазолидин-3-**

**ил]фенилкетон (34):** Выход 48%, масло, R<sub>f</sub>=0,65. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 1,24 (с, 3H, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>); 1,64 (с, 3H, <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>); 1,65; 1,88 (м, 2H, <sup>11</sup>CH<sub>2</sub>); 1,47 (м, 1H, <sup>6</sup>CH); 1,89 (м, 2H, <sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 1,92-2,12 (м, 2H, <sup>7</sup>CH<sub>2</sub>); 2,50- 2,65 (м, 2H, <sup>4</sup>CH<sub>2</sub>); 5,39 (м, 1H, <sup>8</sup>CH=); 4,47 (м, 1H, <sup>3</sup>CH); 6,90- 7,75 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 19,98 (<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>); 23,38 (<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>); 24,48 (<sup>11</sup>CH<sub>2</sub>); 30,51 (<sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 42,21 (<sup>9</sup>CH); 43,12 (<sup>4</sup>CH<sub>2</sub>); 68,83 (<sup>3</sup>CHCO); 88,26 (<sup>5</sup>C); 120,22 (<sup>8</sup>CH=); 134,43 (<sup>9</sup>C=); 113,99; 114,52; 119,75; 122,24; 124,58; 129,02; 137,33; 150,91 (12C, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**6,6-диметил-N,2'-дифенилспиро[бицикло[3.1.1]гептан-2,5'-изоксазолидин]-3'-амид (37).** Выход 75%, масло, R<sub>f</sub>= 0,69. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0,92 (с, 3H, CH<sub>3</sub>); 0,95 (м, 1H, <sup>11</sup>CH<sub>2</sub>); 1,16 (с, 3H, CH<sub>3</sub>); 1,64 (м, 1H, <sup>11</sup>CH<sub>2</sub>); 1,82-1,85 (м, 2H, <sup>9</sup>CH<sub>2</sub>); 1,92-1,97 (м, 2H, <sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 1,66 (м, 1H, <sup>8</sup>CH); 2,17-2,26 (м, 1H, <sup>6</sup>CH); 2,60-2,75 (м, 2H, <sup>4</sup>CH<sub>2</sub>); 4,39-4,46 (м, 1H, <sup>3</sup>CH); 7,00-7,75 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 9,05 (1H, NHCO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 22,76 (<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>); 23,75 (<sup>9</sup>CH<sub>2</sub>); 26,80 (<sup>11</sup>CH<sub>2</sub>); 26,90 (<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>); 28,06 (<sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 37,91 (<sup>7</sup>CMe<sub>2</sub>); 39, 74 (<sup>8</sup>CH); 45,92 (<sup>4</sup>CH<sub>2</sub>); 49,86 (<sup>6</sup>CH); 69,61 (<sup>3</sup>CH); 113,52; 119,67; 121,79; 124,41; 128,89; 137,28; 151,10 (12C, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 169,55 (<sup>14</sup>C=O).

**(6,6-диметил-2'-фенилспиро[бицикло[3.1.1]гептан-2,5'-изоксазолидин]3'-ил)-(фенил)-кетон (38).** Выход 51%, масло, R<sub>f</sub> = 0,74. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0,90 (с, 3H, <sup>12</sup>CH<sub>3</sub>); 1,15 (с, 3H, <sup>13</sup>CH<sub>3</sub>); 1,33 (м, 2H, <sup>11</sup>CH<sub>2</sub>); 1,69-1,94 (м, 2H, <sup>9</sup>CH<sub>2</sub>); 2,05-2,09 (м, 1H, <sup>8</sup>CH) 2,19-2,37 (м, 2H, <sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 2,34 (м, 1H, <sup>6</sup>CH); 2,65-2,72 (кв, 2H, <sup>4</sup>CH<sub>2</sub>); 6,87-8,19 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 23,01 (<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>); 23,95 (<sup>9</sup>CH<sub>2</sub>); 27,10 (<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>); 27,21 (<sup>11</sup>CH<sub>2</sub>); 27,88 (<sup>10</sup>CH<sub>2</sub>); 37,82 (<sup>7</sup>CMe<sub>2</sub>); 39,99 (<sup>8</sup>CH); 46,16 (<sup>4</sup>CH<sub>2</sub>); 49,67 (<sup>6</sup>CH); 71,76 (<sup>3</sup>CH); 90,28 (<sup>5</sup>C); 113,08; 120,78; 128,58; 128,74; 128,80; 128,89; 133,42; 134,43; 151,56; (12C, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 198,27 (C=O).

**1,3-Диполярное циклоприсоединение нитронов к левоглюкозенону.** В круглодонную колбу помещали по 0,1 ммоль левоглюкозенона и нитрона (6), (7), (10), (12) и (14) в 10 мл толуола и нагревали в течение 2-3 ч. Контроль за ходом реакции вели методом ТСХ. Полученные аддукты выделяли дробной кристаллизацией из системы хлороформ-петролейный эфир или колоночной хроматографией. Элюент петролейный: эфир: этилацетат 3:1

**(3R)8-оксо-N,2-дифенилоктагидро-4,7-эпоксиоксепино[4,5-d]изоксазол-3-амид (40a).** Выход 92%, Т.пл 168-169°C, R<sub>f</sub>=0,58 Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 3.63 (дд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>=8.5, <sup>3</sup>J<sub>4-7</sub>=8.0, H-4), 3.99 (дд, 1H, <sup>2</sup>J<sub>6a,6b</sub>=7.5, <sup>3</sup>J<sub>6a-5</sub>=4.7, H<sup>6a</sup>), 4.03 (д, 1H, <sup>2</sup>J<sub>6b-6a</sub>=7.5, H<sup>6b</sup>), 4.48 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>7-4</sub>=8.0, H<sup>7</sup>), 4.91 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>=8.5, H<sup>3</sup>), 5.13 (с, 1H, H<sup>1</sup>), 5.22 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>5-6a</sub>=4.3, H<sup>5</sup>), 7.00-7.60 (м, 5H, Ph), 8.92 (уш.с., 1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 57,03 (C<sup>4</sup>), 68.33 (C<sup>6</sup>), 69.16 (C<sup>7</sup>), 74.14 (C<sup>5</sup>), 78.42 (C<sup>3</sup>), 101.27 (C<sup>1</sup>), 114.58 (Ph), 119.90 (Ph), 119.91 (Ph), 128.89 (Ph), 129.11 (Ph), 149.30 (Ph), 168.34 (C=O), 194.95 (C=O).

**(3S)8-оксо-N,2-дифенилоктагидро-4,7-эпоксиоксепино[4,5-d]изоксазол-3-амид (40b).** Выход 92%, Т.пл 186-187°C, R<sub>f</sub>= 0,78 Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 3.18 (дд, 1H, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>=8.5, <sup>3</sup>J<sub>4-7</sub>=10.5, H-4), 3.87 (м, 2H, H<sup>6b</sup>, H<sup>6a</sup>), 4.03 (д, 1H, <sup>2</sup>J<sub>6b-6a</sub>=7.5, H<sup>6b</sup>), 4.34 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>7-4</sub>=10.5, H<sup>7</sup>), 4.61 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>4-3</sub>=8.1, H<sup>3</sup>), 5.17 (д, 1H, <sup>3</sup>J<sub>5-6a</sub>=4.3, H<sup>5</sup>), 5.16 (с, 1H, H<sup>1</sup>), 7.00-7.60 (м, 5H, Ph), 8.71 (уш.с., 1H, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.:

53.17 (C<sup>4</sup>), 66.94 (C<sup>7</sup>), 68.67 (C<sup>6</sup>), 71.53 (C<sup>5</sup>), 79.88 (C<sup>3</sup>), 102.99 (C<sup>1</sup>), 114.23 (Ph), 123.01 (Ph), 125.11 (Ph), 128.94 (Ph), 129.84 (Ph), 136.48 (Ph), 167.66 (C=O), 194.94 (C=O).

**N-(3-метилфенил)8-оксо-2-фенилоктагидро-4,7-эпоксиноксепино[4,5-d]изоксазол-3-амид (42).** Выход 92%, Т.пл 142-144°C, R<sub>f</sub>= 0,72 Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 2,35 (с, 3H, CH<sub>3</sub>-Ar); 3,64 (м, 1H, <sup>3</sup>CH); 4,05-4,33 (м, 2H, <sup>9</sup>CH<sub>2</sub>); 4,45 (д, 1H, <sup>10</sup>CHO); 4,55-4,63 (м, 1H, <sup>5</sup>CHO); 4,80 (м, 1H, <sup>4</sup>CH); 5,01 (с, 1H, <sup>7</sup>CHO); 6,65-7,75 (м, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8,59 (у.с., 1H, NHCO); 8,83 (у.с., 1H, NHCO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 21,17 (CH<sub>3</sub>); 47,95 (C-4); 66,81 (C-9); 68,29 (C-3); 71,69 (C-5); 75,78 (C-10); 98,92 (C-7); 115,39; 119,85; 123,26; 128,25; 129, 53; 129,83; 131,39; 138,43; 148,77 (12C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 168,27 (1C, NHCO); 194,86 (1C; C=O).

**N-(4-бромфенил)-8-оксо-2-фенилоктагидро-4,7-эпоксиноксепино[4,5-d]изоксазол-3-амид (41):** Выход 89%, Т.пл 152-153°C, R<sub>f</sub>=0,66 Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 3,64 (м, 1H, <sup>3</sup>CH); 4,05-4,33 (м, 2H, <sup>9</sup>CH<sub>2</sub>); 4,45 (д, 1H, <sup>10</sup>CHO); 4,55-4,63 (м, 1H, <sup>5</sup>CHO); 4,80 (м, 1H, <sup>4</sup>CH); 5,01 (с, 1H, <sup>7</sup>CHO); 6,65-7,40 (м, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8,68 (у.с., 1H, NHCO); 8,88 (у.с., 1H, NHCO). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 21,17 (CH<sub>3</sub>); 47,95 (C-4); 66,81 (C-9); 68,29 (C-3); 71,69 (C-5); 75,78 (C-10); 98,92 (C-7); 115,39; 119,85; 123,26; 128,25; 129, 53; 129,83; 131,39; 138,43; 148,77 (12C, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 168,27 (1C, NHCO); 194,86 (1C; C=O).

**3-бензоил-2-фенилгексагидро-4,7-эпоксиноксепино[4,5-d]изоксазол-8-он (43):** Выход 65%, Т.пл 121-122°C, R<sub>f</sub>=0,69 Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 4,03-4,35 (м, 2H, <sup>9</sup>CH<sub>2</sub>); 4,30 (м, 1H, <sup>4</sup>CH); 4,81 (м, 1H, <sup>5</sup>CH); 4,89 (д, 1H, <sup>10</sup>CH); 4,94 (д, 1H, <sup>3</sup>CH); 5,11 (с, 1H, <sup>7</sup>CH); 6,95- 8,11 (м, 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 43,95 (C-4); 67,81 (C-9); 68,29 (C-3); 72,69 (C-5); 77,78 (C-10); 101,92 (C-7); 115,39; 119,85; 123,26; 128,25; 129, 53; 129,83; 131,39; 138,43; 148,77 (12C, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 190,27 (1C, CO); 194,86 (1C; C=O).

**3-(4-бромбензоил)-2-фенилгексагидро-4,7-эпоксиноксепино[4,5-d]изоксазол-8-он (44):** Выход 62%, Т.пл 131-132°C, R<sub>f</sub>=0,75. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 4,03-4,31 (м, 2H, <sup>9</sup>CH<sub>2</sub>); 4,28 (м, 1H, <sup>4</sup>CH); 4,79 (м, 1H, <sup>5</sup>CH); 4,85 (д, 1H, <sup>10</sup>CH); 4,91 (д, 1H, <sup>3</sup>CH); 5,15 (с, 1H, <sup>7</sup>CH); 6,95- 8,06 (м, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); Спектр ЯМР <sup>13</sup>C CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 43,05 (C-4); 68,81 (C-9); 69,29 (C-3); 73,09 (C-5); 77,68 (C-10); 102,02 (C-7); 115,39; 119,85; 123,26; 128,25; 129, 53; 129,83; 131,39; 138,43; 158,77 (12C, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 192,27 (1C, CO); 194,86 (1C; C=O).

**Бромирование α-пинена: 2,3-дибром-2,6,6-триметилбисцикло[3.1.1]гептан (45).**

К охлажденному до -5-0°C раствора 1 моль α-пинена в 30 мл CCl<sub>4</sub> прибавляли по каплям 1 моль брома в 10 мл CCl<sub>4</sub> при перемешивании до обесцвечивания. По окончании реакции CCl<sub>4</sub> удаляли, остаток в виде масла очищали дополнительно колоночной хроматографией. Выход 80%, масло, R<sub>f</sub>= 0,42. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0,88 (с, <sup>10</sup>CH<sub>3</sub>); 0,96 (с, 3H, <sup>9</sup>CH<sub>3</sub>); 1,30 (м, 1H, <sup>7</sup>CH<sub>2</sub>); 1,79 (с, 3H, <sup>8</sup>CH<sub>3</sub>); 2,02 (м, 1H, <sup>7</sup>CH<sub>2</sub>); 2,07 (м, 1H, <sup>5</sup>CH); 2,12-2,52 (м, 2H, <sup>6</sup>CH<sub>2</sub>); 2,65 (м, 1H, <sup>3</sup>CH); 4,72 (т, 1H, <sup>1</sup>CH-Br)

**Получение амина из дибромида: 2,6,6-триметил-N-фенилбисцикло[3.1.1]гепт-3-ен-2-амин (46).**

Получали кипячением эквимольных количеств дибромида () и анилина в трехкратном избытке ТЭА. Полученный амин очищали дополнительно колоночной хроматографией. Выход 38%, масло, R<sub>f</sub>= 0,64. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H

$\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 0,91 (с, 3H,  $^9\text{CH}_3$ ); 1,01 (с, 3H,  $^8\text{CH}_3$ ); 1,36 (с, 1H, NPh); 1,75 (с, 3H,  $^{10}\text{CH}_3$ ); 2,00 (м, 1H,  $^2\text{CH}$ ); 2,12 (м, 1H,  $^3\text{CH}_2$ ); 2,58 (м, 1H,  $^3\text{CH}_2$ ); 2,80-3,05 (м, 1H,  $^4\text{CH}$ ); 5,50-5,68 (м, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ); 6,50-7,50 (м, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Внутримолекулярное 1,3- диполярное циклоприсоединение. 4а,6,6-триметил-2,4-дифенилоктагидро-5,7-метанизоксазоло[3,4,5-*cd*]индол-3(2H)-он (48).** Пиридиниевую соль растворяли в водно-спиртовом растворе ( $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}$  4:1). К полученному раствору прилили в эквимолярном соотношении раствор нитрозобензола в минимальном количестве этанола. К смеси при охлаждении льдом и тщательном перемешивании постепенно прибавляли по каплям пиперидин до исчезновения зеленой окраски нитрозобензола. Выпавший осадок отфильтровывали, дополнительно очищали колоночной хроматографией. Выход 75%, Т.пл.  $^\circ\text{C}$ ,  $R_f =$  . Спектр ЯМР  $^1\text{H}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 0,92 (м, 2H,  $^{12}\text{CH}_2$ ); 1,36 (с, 3H,  $^{13}\text{CH}_3$ ); 1,40 (с, 3H,  $^{14}\text{CH}_3$ ); 1,61 (с, 3H,  $^{15}\text{CH}_3$ ); 1,68 (м, 1H,  $^8\text{CH}$ ); 2,52 (м, 1H,  $^4\text{CH}$ ); 3,11 (м, 1H,  $^6\text{CH}$ ); 4,32 (д, 1H,  $^3\text{CH}$ ); 4,40 (м, 1H,  $^5\text{CH}$ ); 6,60-7,75 (м, 10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$   $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.: 20,26 ( $^{13}\text{CH}_3$ ); 22,13 ( $^{14}\text{CH}_3$ ); 22,59 ( $^{12}\text{CH}_2$ ); 23,41 ( $^{15}\text{CH}_3$ ); 31,52 ( $^7\text{CMe}_2$ ); 46,92 ( $^6\text{CH}$ ); 55,77 ( $^4\text{CH}$ ); 61,03 ( $^8\text{CH}$ ); 71,07 ( $^9\text{C}$ ); 73,90 ( $^3\text{CH}$ ); 80,98 ( $^5\text{CHO}$ ); 114,12; 114,43; 121, 93; 123,86; 123,95; 124,82; 126,25136,14; 136,34 (12C,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 169,06 ( $^{11}\text{C}=\text{O}$ ); 169,41 ( $^{11}\text{C}=\text{O}$ ).

© Сагитдинова Х.Ф., Ишбаева Р.Р., Янбарисова К.З., 2015 г.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕИОНОГЕННЫХ  
ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С МИЦЕЛЛАМИ ЗОЛЯ  
ЙОДИДА СЕРЕБРА**

Хабибуллин М.И., Гимаева Ф.Р., Мустакимов Р.А., Базунова М.В.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

В качестве средств направленной доставки лекарственных веществ пролонгированного действия часто используются наноразмерные системы на основе природных и синтетических биodeградируемых биосовместимых полимеров, в том числе хитозана (ХТЗ) и его производных, поливинилпирролидона (ПВП), поливинилового спирта (ПВС) и др.

Оптимальным подходом при создании стабильных наноструктурированных систем с регулируемыми размерами является использование способности макромолекул к самосборке путем межмолекулярной ассоциации через нековалентные связи – на примере полимер-коллоидных комплексов (ПКК) водорастворимых полимеров с неорганическими коллоидными частицами лиофобных зольей.

Ранее на кафедре ВМС и ОХТ БашГУ проведено определение закономерностей получения и регулирования агрегативной и седиментационной устойчивости полимер-коллоидных дисперсий (ПКД) на основе водорастворимых природных ионогенных полимеров хитозана (ХТЗ) и натриевой соли сукцинамида хитозана (СХТЗ) с золями галогенидов серебра в водных средах. Установлено, что при значительном электростатическом притяжении компонентов (как в случае СХТЗ и золь AgI с положительно заряженными мицеллами) образующаяся дисперсия неустойчива. При наличии же слабого электростатического притяжения (ХТЗ-золь AgI с отрицательно заряженными мицеллами) или отталкивания (полианион ХТЗ-положительный золь AgI; полианион СХТЗ-отрицательный золь AgI) устойчивость систем значительно повышается вследствие преобладания специфической адсорбции.

В связи с этим, представляется целесообразным сравнение влияния природы полимерного протектора (полиэлектролитов ХТЗ и СХТЗ, неионогенных ПВП и ПВС) на механизм взаимодействия с отрицательно и положительно заряженными мицеллами зольей йодида серебра при получении полимер-коллоидных дисперсий в водных средах. Установлено, что в случае полиэлектролитов, наряду со специфической адсорбцией, значительный вклад в образование ПКК вносит электростатическое взаимодействие ионизированных функциональных групп полимера (ХТЗ, СХТЗ) с противоположно-заряженными частицами зольей йодида серебра.

Из турбидиметрических исследований смесей водных растворов неионогенного полимера ПВП с положительным золем AgI следует, что при

смешении ПВП с положительно заряженными мицеллами золя практически при любых соотношениях исходных компонентов происходит образование нерастворимых комплексов. Об этом свидетельствует большие значения оптической плотности, наблюдающиеся при добавлении раствора ПВП к золю с положительно заряженными мицеллами AgI, по сравнению с аддитивными величинами (рис. 1, кривая 1). Также наблюдается небольшой (4нм) гипсохромный сдвиг полос поглощения в УФ-спектре ПКД ПВП-золя AgI<sup>+</sup> по сравнению с УФ-спектром золя AgI<sup>+</sup>, что свидетельствует о наличии взаимодействия между полимером и неорганическими частицами золя.

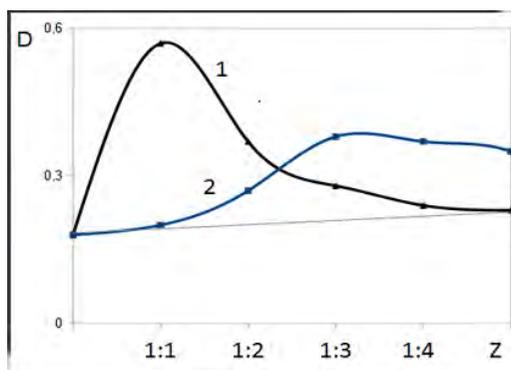


Рис. 1. Зависимость оптической плотности водных дисперсий ПВП-золя AgI-1 (1) и ПВП-золя AgI-2 (2) от объемного соотношения компонентов смеси Z (исходная концентрация ПВП 0,1 % мас., длина волны 540 нм)

Данный факт можно объяснить электронодонорными свойствами ПВП и способностью атома азота пирролидинового цикла ПВП за счёт неподелённой пары электронов, имеющейся на внешнем энергетическом уровне, вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с атомами серебра на поверхности частиц золя.

При смешении ПВП с отрицательно заряженными мицеллами золя также практически при любых соотношениях исходных компонентов происходит образование нерастворимых комплексов (рис. 1, кривая 1). Однако, мутность системы возрастает не столь значительно. Следовательно, с одной стороны, при взаимодействии полимера и мицеллы золя имеет место слабое электростатическое отталкивание, а с другой – стабилизация золя полимером за счёт специфической адсорбции, и, возможно, гидрофобного взаимодействия.

Взаимодействие ПВС с отрицательно и положительно заряженными частицами золя йодида серебра имеет характер, аналогичный взаимодействию ПВП с золем (рис. 2).

Таким образом, в случае неионогенных полимеров (ПВП, ПВС) стабилизация мицелл золя происходит, в основном, за счёт специфической адсорбции, и, возможно, гидрофобного взаимодействия, и, в случае наличия электронодонорных заместителей в основной цепи полимера – слабое электростатическое или донорно-акцепторное взаимодействие полимера с мицеллами AgI-1. Важно, также, что при получении ПКД при использовании полимерного протектора неионогенной природы в системе практически сразу устанавливается равновесие, а размер частиц ПКД на 2 порядка больше, чем при использовании полиэлектролитов ХТЗ и СХТЗ.

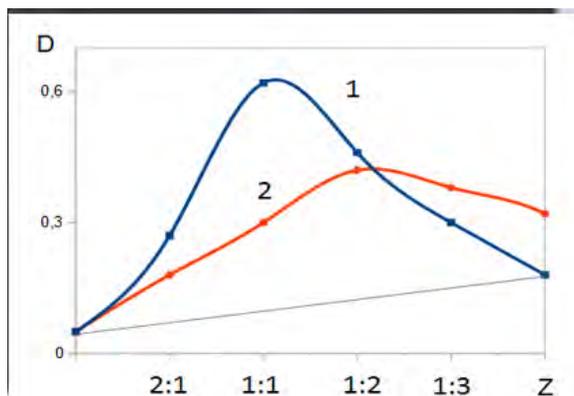


Рис. 1. Зависимость оптической плотности водных дисперсий ПВС-золь AgI-1 (1) и ПВС-золь AgI-2 (2) от объемного соотношении компонентов смеси z (исходная концентрация ПВС 0,1 % мас., длина волны 540 нм)

Предложенный подход получения ПКК на основе водорастворимых полимеров и заряженных частиц золя йодида серебра интересен тем, что сочетание уникальных свойств гидрофобных коллоидных неорганических частиц с комплексом свойств гидрофильной полимерной матрицы часто приводит к появлению новых характеристик и свойств материалов. Такие гибридные композиционные материалы могут быть использованы как в виде твердых материалов или пленок, так и в виде растворов, которые могут быть с успехом применены для решения многих задач, в том числе, задач косметологии и медицины.

© Хабибуллин М.И., 2015 г.

УДК 544.18; 547.854.4;

## НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЕТОЧНЫХ И ЛЕНТОЧНЫХ СТРУКТУРАХ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ, УРАЦИЛА, 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА И ДИТИОУРАЦИЛА

Шаяхметова Р.Х., Хамитов Э.М.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Известно, что большинство кристаллических структур производных урацила и его аналогов представляют собой сеточные или ленточные ассоциаты, построенные из димеров. Рассмотренные в данной работе изоциануровая кислота (CA), 5-гидрокси-6-метилурацил (5-ОН-6-МеU) и урацил (U) [1] в кристаллической фазе представляют собой сеточные структуры, а дитиоурацил (DTU) ленточную структуру, данные структуры реализуются за счет нековалентных взаимодействий. Исследование природы межмолекулярных взаимодействий данных структур, необходимо для понимания процесса их самосборки.

В настоящей работе было проведено исследование нековалентных взаимодействий во фрагментах известных сеточных структур U, CA, 5-ОН-6-МеU, DTU [1-12] на уровне теории функционала плотности.

### Методическая часть

Квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian09 Revision C.1, в качестве основного приближения использовали гибридный функционал TPSSh [13] в сочетании с базисным набором тройного валентного расщепления TZVP [14].

В исследуемых структурах формируются нековалентные взаимодействия, для описания которых мы использовали анализ электронной плотности исследуемых структуры с помощью Reduced density gradient (RDG) – метода приведенного градиента плотности [15, 16].

RDG рассчитывали в программе Multiwfn [17]. Для визуализации градиентной изоповерхности областей слабых взаимодействий использовали программу VMD [18].

RDG это новый подход для описания нековалентных взаимодействий, который использует значение электронной плотности и ее производные, что позволяет одновременно анализировать и визуализировать широкий диапазон нековалентных взаимодействий в качестве реальных поверхностей в пространстве [16]. RDG является безразмерной величиной, основанной на приведенном градиенте плотности  $s$ :

$$s = 1/(2(3\pi^2)^{1/3})|\nabla\rho|/\rho^{4/3}$$

и служит мерой, того как электронная плотность молекул  $\rho$  локально отклоняется от однородного электронного газа, который по определению всегда имеет нулевое значение  $s$  [15].

На рис. 1 показан пример зависимости RDG от электронной плотности умноженной на знак второго собственного значения Гессина для трех разных случаев – димер воды, бициклооктан и димер метана. Знак второго собственного значения Гессина ( $\text{sign}(\lambda_2)$ ) позволяет определить является ли взаимодействие связывающим или несвязывающим, а значение электронной плотности определяет силу этих взаимодействий. Для водородносвязанного димера воды пик с самым низким градиентом плотности лежит в области отрицательных значений, соответствующей стабилизирующим взаимодействиям. С другой стороны пик для бициклооктана находится в диапазоне положительных значений, что соответствует области пространственного затруднения (напряжение цикла), что является индикатором отсутствия связывания. И наконец, пик для димера метана с дисперсионной связью лежит в области нуля и соответствует слабому взаимодействию.

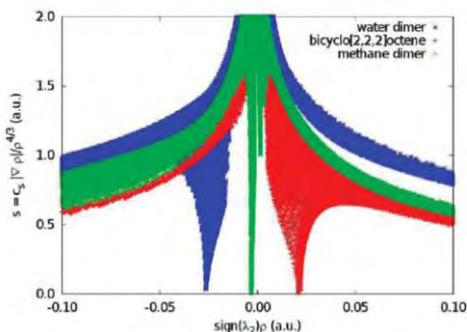


Рис. 1. График приведенного градиента плотности относительно второго собственного значения Гессина умноженного на электронную плотность [15]

На рис. 2 показаны градиентные изоповерхности стерического отталкивания в бициклооктане, водородного связывания в димере воды и дисперсионной связи в димере метана. Градиентные изоповерхности окрашенные в соответствии со значениями  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ . Области, окрашенные в синий цвет и имеющие отрицательные значения, свидетельствуют о притягивающих взаимодействиях (таких как диполь-дипольные взаимодействия или водородное связывание). Области с положительным  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ , окрашенные в красный цвет соответствуют несвязывающим взаимодействиям. Зеленые области, имеющие нулевое значение  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ , соответствуют очень слабым Ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям [16].

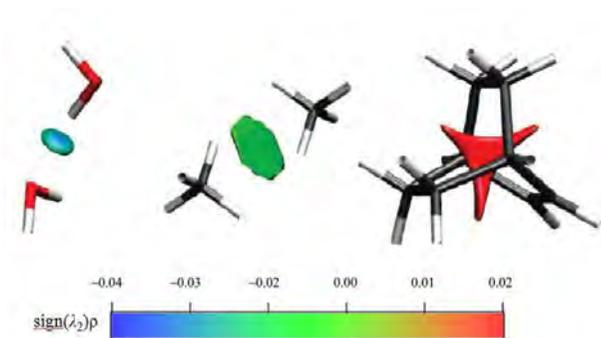


Рис. 2. Градиентные изоповерхности нековалентных взаимодействий для бициклооктана, димеров воды и метана, окрашенные в соответствии со значениями  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  [16]

### Результаты и их обсуждение

По результатам расчетов RDG нами были визуализированы области слабых взаимодействий в различных сеточных и ленточных структурах производных урацила и его аналогов.

На рис. 3 изображена градиентная изоповерхность взаимодействий фрагмента сеточной структуры урацила и та же структура с обозначенными длинами нековалентных связей. Структура урацила имеет красные области в центрах пиримидиновых колец, обозначающая области стерического затруднения. На линии связей N-H...O области окрашены в синий цвет и соответствуют сильному притяжению. На линии связи C-H...O наблюдаются области слабого притяжения, окрашенные в зеленый цвет. Также между молекулами урацила есть области коричневого цвета, соответствующие слабому отталкиванию.

5-Гидрокси-6-метилурацил имеет гидроксогруппу, что способствует образованию более упорядоченной сеточной структуры. На градиентной изоповерхности области на линии связей N-H...O и O-H...O окрашены в синий цвет, что соответствует сильному притяжению рис. 4. Слабые взаимодействия наблюдаются между метильной и гидроксо- группами соседних молекул.

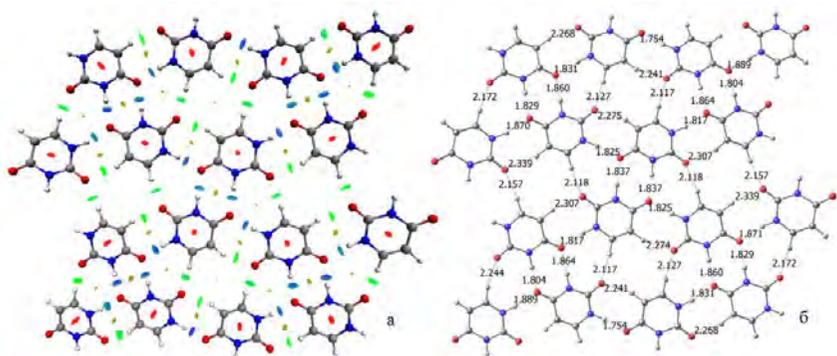


Рис. 3. а) градиентная изоповерхность взаимодействий во фрагменте сеточной структуры U; б) фрагмент сетки U с равновесными геометрическими параметрами нековалентных связей, Å.

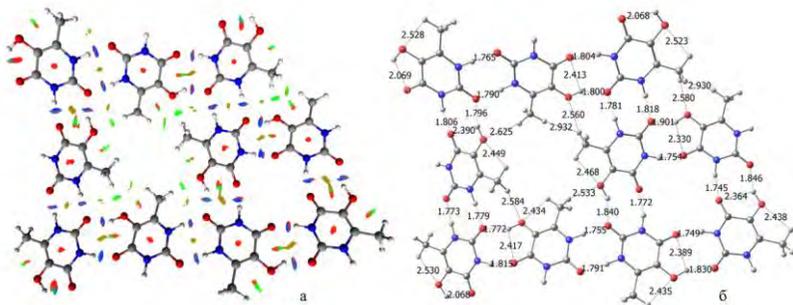


Рис. 4. а) градиентная изоповерхность взаимодействий фрагмента сеточной структуры 5-OH-6-MeU; б) фрагмент сетки 5-OH-6-MeU с равновесными геометрическими параметрами нековалентных связей, Å.

На градиентной изоповерхности фрагмента сеточного ассоциата изоциануровой кислоты видно, что структура образуется за счет водородных связей разной силы рис. 5.

На рис. 6 показан фрагмент ленточной структуры дитиоурацила. Области связывания в лентах окрашены в сине-зеленый и зеленый цвет и соответствуют слабым взаимодействиям. На градиентной изоповерхности видно, что нековалентные взаимодействия в лентах сильнее чем между ними.

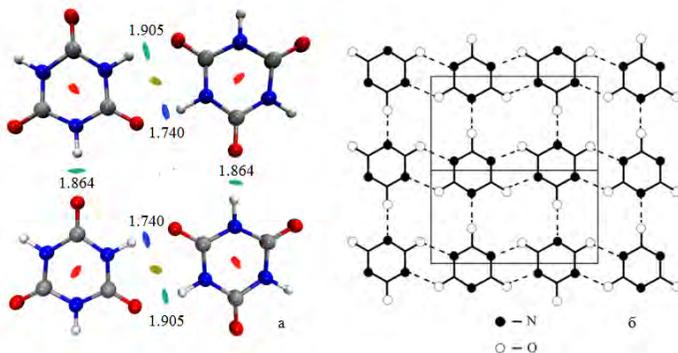


Рис. 5. а) градиентная изоповерхность взаимодействий во фрагменте сеточной структуры СА; б) Сетка Н-связей в структуре СА [12]

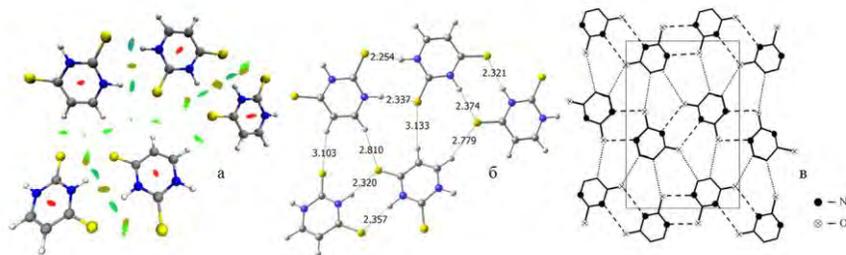


Рис. 6. а) градиентная изоповерхность взаимодействий во фрагменте ленточной структуры DTU; б) сетка DTU с равновесными геометрическими параметрами, Å; в) плоский слой, образованный параллельными лентами в структуре DTU [12]

Таким образом:

1. RDG подход обеспечивает быстрое и точное описание нековалентных взаимодействий, используя величину электронной плотности и её производные.

2. RDG подход позволяет одновременно анализировать и визуализировать широкий диапазон нековалентных взаимодействий в виде реальных поверхностей в пространстве.

3. В рамках подхода RDG мы рассчитали и визуализировали типы и силу межмолекулярных взаимодействий в известных сеточных и ленточных структурах U, СА, 5-ОН-6-MeU, DTU и установили что:

а) сеточная структура U реализуется, за счет сильных N-H...O и слабых C-H...O нековалентных взаимодействий

б) сетка Н-связей 5-ОН-6-МеU, включает в себя сильные О-Н...О, N-Н...О и слабые С-Н...О связи. Так же наблюдаются слабые дисперсионные взаимодействия между метильными группами.

в) градиентная изоповерхность взаимодействий в фрагменте сеточной структуры СА содержит неравнозначные по силе водородные связи.

г) в ленточной структуре DTU наблюдаются области слабого межмолекулярного взаимодействия, при этом в лентах взаимодействие сильнее, чем между ними.

*Коллектив авторов благодарит ЦКП «Химия» УфИХ РАН за возможность использования кластерного суперкомпьютера УфИХ РАН.*

*Работа выполнена при поддержке проекта №4.299.2014/К, исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности и гранта РФФИ 14-04-97035*

#### **Литература**

1. А.Р. Гимадиева, Ю.Н. Чернышенко, И.Б. Абдрахманов, А.Г. Мустафин, Синтез, модификация и биологическая активность урацилов, Гилем, Уфа, 2013.
2. А.Р. Гимадиева, В.А. Мышкин, А.Г. Мустафин, Ю.Н. Чернышенко, Н.С. Борисова, Ю.С. Зимин, И.Б. Абдрахманов, Химико-фармацевтический журнал, 48 (2014) 25-28.
3. А.Р. Гимадиева, Ю.Н. Чернышенко, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов, Башкирский химический журнал, Т.14 (2007) С.5-21.
4. Д.А. Чувашов, Ю.Н. Чернышенко, А.Г. Мустафин, Р.Ф. Талипов, Башкирский химический журнал, Т. 14 (2007) С.119-123.
5. А.Г. Мустафин, А.Р. Гимадиева, И.Б. Абдрахманов, Р.Р. Гатауллин, «Природные и синтетические биологически активные вещества». – М.: Химия,, (2008) С. 106-171.
6. А.Г. Мустафин, А.Р. Гимадиева, И.Б. Абдрахманов, Г.А. Толстикова, Химия в интересах устойчивого развития, (2008) С. 735-738.
7. Г.Р. Тимербаева, Ю.С. Зимин, И.М. Борисов, А.Г. Мустафин, Ю.Б. Монаков, Вестник Башкирского университета. , Т. 14 (2009) С. 62-64.
8. Л.Р. Якупова, А.В. Иванова, Р.Л. Сафиуллин, А.Р. Гимадиева, Ю.Н. Чернышенко, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов, Известия Академии наук. Серия химическая. , (2010) С. 507-511.
9. А.Г. Мустафин, А.Р. Гимадиева, А.Х. Фаттахов, И.Б. Абдрахманов, Вестник Башкирского университета., Т.15 (2010) С. 575-577.
10. Э.М. Хамитов, А.Р. Гимадиева, А.Х. Фаттахов, А.Г. Мустафин, И.Б. Абдрахманов, Вестник Башкирского университета., Т. 15 (2010) С. 1124-1126.

11. Ю.Н. Чернышенко, А.Г. Мустафин, А.Р. Гимадиева, И.Б. Абдрахманов, А.Я. Герчиков, И.В. Сафарова, Химико-фармацевтический журнал, Т. 44 (2010) С. 14-16.
12. А.Э. Масунов, С.И. Грищенко, П.М. Зоркий, Журнал физической химии, 63 (1993) 221-239.
13. V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, J. Tao, J.P. Perdew, The Journal of Chemical Physics, 119 (2003) 12129-12137.
14. F. Weigend, R. Ahlrichs, Physical Chemistry Chemical Physics, 7 (2005) 3297-3305.
15. G. Saleh, C. Gatti, L. Lo Presti, Computational and Theoretical Chemistry, 998 (2012) 148-163.
16. E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Journal of the American Chemical Society, 132 (2010) 6498-6506.
17. T. Lu, F. Chen, Journal of Computational Chemistry, 33 (2012) 580-592.
18. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, Journal of Molecular Graphics, 14 (1996) 33-38.

© Шаяхметова Р.Х., Хамитов Э.М., 2015 г.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БИСОПРОЛОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Яркаева Ю.А., Аничкова Ю.Г., Зильберг Р.А., Сидельников А.В.,  
Хаблетдинова А.И.

Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия

Бисопролол –  $\beta$ -адреноблокирующее средство, широко применяющееся в кардиологической практике, для анализа которого был применен вольтамперометрический метод анализа с применением модифицированных полиариленфталидами стеклоуглеродных электродов [1].

Целью настоящей работы явилось изучение электрохимического поведения бисопролола на модифицированных полиариленфталидами электродах. На рисунке 1 приведены циклические вольтамперограммы электроокисления бисопролола на фоне 0.1 М  $H_2SO_4$  на СУЭ и модифицированных полиариленфталидами СУЭ, при скорости развёртки потенциала 1 В/с. На вольтамперограммах наблюдаются хорошо выраженные пики окисления при потенциале 1,4В. Видно, что величины мгновенных токов и форма вольтамперограмм по-разному зависят от природы модификатора за счет изменения не только фарадеевской, но и емкостной составляющих тока. Это обеспечивает условие перекрестной чувствительности электродов, необходимое для функционирования вольтамперометрических систем типа “электронный язык”.

Процесс электроокисления осуществляется с переходом двух электронов и образованием четких пиков на вольтамперограммах. Механизм электроокисления бисопролола представлен на схеме 1.

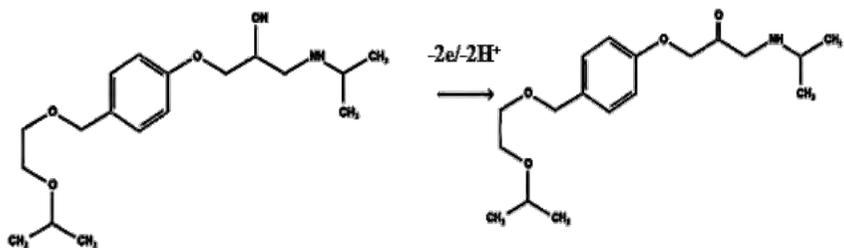


Схема 1. Механизм окисления бисопролола

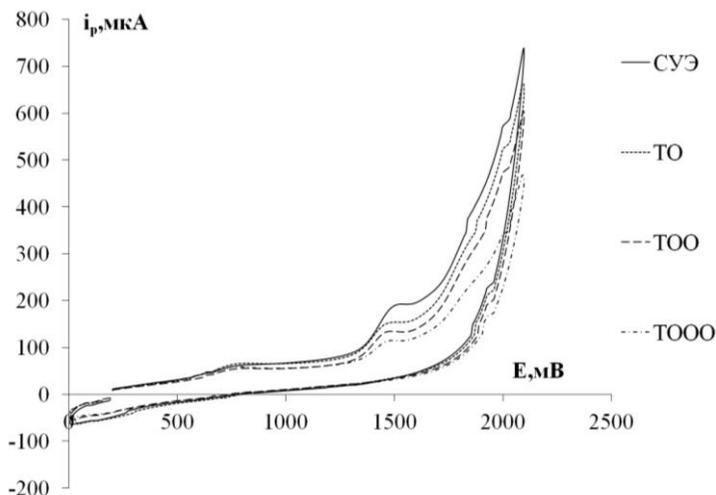


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма электроокисления биспролола на фоне 0.1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на CVЭ и модифицированных полиарилентерфталатами CVЭ, при скорости развёртки потенциала 1 В/с

Были определены оптимальные условия для проведения электрохимического анализа биспролола на предложенных электродах, в том числе и температурная зависимость.

Таблица 1

Кажущиеся энтальпии, энтропии и энергия Гиббса процессов окисления биспролола на модифицированных стеклогуглеродных электродах

	$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta S$ , Дж/моль	$-\Delta G$ , кДж/моль
Без модификатора	14,4	36,89	25,4
ТО	7,5	12,11	11,1
ТОО	7,9	15,48	12,5
ТООО	5,9	9,64	8,8

Зависимость высоты пика от температуры – важный диагностический критерий при определении характера электродного процесса. На рис. 2 приведены температурные зависимости токов пиков биспролола на немодифицированном и модифицированных стеклогуглеродных электродах. Из зависимости величины тока в пике от температуры для биспролола видно, что с уменьшением температуры величина пика несколько увеличивается, что свидетельствует о преимущественно физическом

характере взаимодействия биспролола с поверхностью полимерного модификатора. Из логарифмических зависимостей величин токов пиков от обратной температуры были рассчитаны кажущиеся энтальпии, энтропии и энергия Гиббса процессов окисления биспролола на модифицированных стеклоуглеродных электродах (табл. 1).

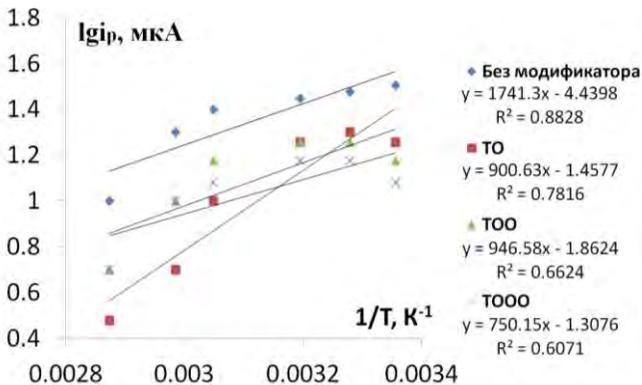


Рис. 2. Температурные зависимости токов пиков биспролола на немодифицированном и модифицированных стеклоуглеродных электродах

Полученные значения кажущихся энтальпий свидетельствуют об экзотермическом характере процесса накопления биспролола на пленочных электродах. Такой характер процесса характерен для физической адсорбции электроактивных компонентов.

Отрицательные значения  $\Delta S$  (табл. 1) в данном процессе свидетельствуют об упорядочении системы биспролол-полимер по мере приближения молекул биспролола к поверхности модифицированного электрода и формирования адсорбционного слоя.

Энергии Гиббса процессов окисления биспролола (табл. 1) на модифицированных стеклоуглеродных электродах во всех случаях имеют отрицательные значения, что свидетельствует о самопроизвольности протекания указанных процессов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ: гранты № 14-03-97067-р\_поволжье\_a и № 15-03-013888-a.*

### Литература

1. А.В.Сидельников, Р.А.Зильберг, Ю.А.Яркаева, В.Н.Майстренко, В. А. Крайкин, Журнал аналитической химии, Т. 70, № 10, 2015. С. 1095–1101

© Яркаева Ю.А., Аничкова Ю.Г., Зильберг Р.А., Сидельников А.В., Хаблетдинова А. И., 2015 г.

## МАТЕМАТИКА

УДК 368

## РАСЧЕТ СТРАХОВЫХ ТАРИФОВ В МЕДИЦИНСКОМ СТРАХОВАНИИ

**Арсланова Р. Р. (Уфа, БашГУ)**

### **Введение**

Страховая медицина как одна из форм общегосударственной защиты населения представляет собой определенную организационную систему медицинской помощи, основанную на методе страхования.

Страхование - это такой вид необходимой общественно полезной деятельности, при которой граждане и организации заранее страхуют себя от неблагоприятных последствий в сфере их материальных и личных нематериальных благ путем внесения денежных взносов в особый фонд специализированной организации (страховщика), оказывающей страховые услуги, а эта организация при наступлении указанных последствий выплачивает за счет средств этого фонда страхователю или иному лицу обусловленную сумму.

### **§ 1. Математические модели в страховании.**

Обязательной частью любого вида страховой деятельности, в том числе медицинского страхования являются актуарные расчеты - это система математических и статистических методов, с помощью которых производится исчисление страховых тарифов. Широкое применение в актуарной практике получил подход, основанный на теории марковских процессов. В данном подходе для описания состояния застрахованного лица используется модель поведения системы со многими состояниями. Простейшая ситуация содержит два состояния застрахованного лица: «жив» и

«умер». Схема переходов из одного состояния в другое показана на Рис. 1. Переход возможен только в одном направлении.



Рис. 1: Модель двух состояний.

Для описания состояния человека обычно используется модель, которая включает три состояния: «здоров», «болен», «умер» (Рис. 2). Вероятность выздоровления по основным классам болезней мала, поэтому переходом из состояния Болен —>Здоров можно пренебречь.

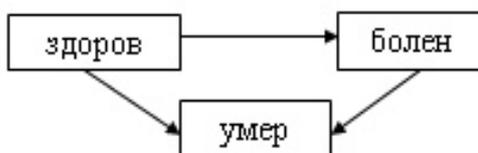


Рис. 2: Модель трех состояний.

С помощью составления дифференциальных уравнений Колмогорова можно построить математические модели и рассчитать вероятности состояний, в которых будет находиться застрахованное лицо в определенный момент времени. Для этого рассмотрим ряд дискретных состояний, в которых может находиться человек:  $S_1, S_2, S_3$ , где  $S_1$ -здоров,  $S_2$ -болен,  $S_3$ -умер. Обозначим через  $p_i(t)$  -вероятность того, что в момент времени  $t$  застрахованное лицо будет находиться в состоянии  $S_i, i=1,2,3$ .

$\sum_{i=1}^3 p_i(t) = 1$  т.к.  $S_1, S_2, S_3$ - несовместны и образуют полную группу.

Плотность вероятности перехода из состояния в состояние  $\lambda_{ij}$ - это количество заболевших и умерших в единицу времени (Рис. 3).

Можно определить  $p_1, p_2, p_3$  как функции времени. Эти функ-

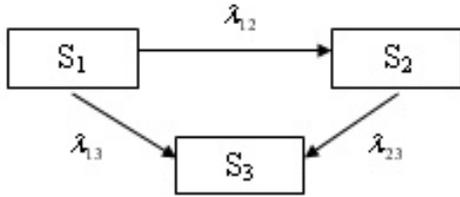


Рис. 3: Переход из одного состояния в другое.

ции будут удовлетворять дифференциальным уравнениям Колмогорова (1) .

$$\begin{cases} \frac{dp_1(t)}{dt} = -\lambda_{12}p_1(t) - \lambda_{13}p_1(t) \\ \frac{dp_2(t)}{dt} = \lambda_{12}p_1(t) - \lambda_{23}p_2(t) \\ \frac{dp_3(t)}{dt} = \lambda_{13}p_1(t) + \lambda_{23}p_2(t) \end{cases} \quad (1)$$

где  $p_1(t)$ - вероятность того, что застрахованное лицо в момент времени  $t$  будет находиться в состоянии  $S_1$ , т.е. вероятность быть здоровым.

$p_2(t)$ - вероятность того, что застрахованное лицо в момент времени  $t$  будет находиться в состоянии  $S_2$ , т.е. вероятность заболеть.

$p_3(t)$ - вероятность того, что застрахованное лицо в момент времени  $t$  будет находиться в состоянии  $S_3$ , т.е. вероятность умереть.

$\lambda_{12}$  - интенсивность перехода из состояния  $S_1 \rightarrow S_2$ , т.е. заболевающих за определенный год.

$\lambda_{23}$  - интенсивность перехода из состояния  $S_2 \rightarrow S_3$ , т.е. умирающих за определенный год по причине болезни.

$\lambda_{13}$  - интенсивность перехода из состояния  $S_1 \rightarrow S_3$ , т.е. умирающих за определенный год вследствие других причин.

Начальные условия:

$$p_1(0) = 1, p_2(0) = 0, p_3(0) = 0 \quad (2)$$

Решая дифференциальные уравнения (1) с начальными условиями (2), получаем, что вероятность в момент времени  $t$  быть

здоровым рассчитывается по формуле:

$$p_1(t) = e^{(-\lambda_{12}-\lambda_{13})t} \quad (3)$$

Вероятность в момент времени  $t$  заболеть:

$$p_2(t) = -\frac{\lambda_{12}}{-\lambda_{12} - \lambda_{13} + \lambda_{23}}(e^{-\lambda_{23}t} - e^{(-\lambda_{12}-\lambda_{13})t}) \quad (4)$$

Находим теперь  $p_3(t)$ — вероятность в момент времени  $t$  умереть — из нормировочного условия  $\sum_{i=1}^3 p_i(t) = 1$ :

$$p_3(t) = 1 - p_1(t) - p_2(t) \quad (5)$$

Для вычисления интенсивностей перехода из состояния в состояние можно воспользоваться статистикой численности, заболеваемости и смертности по основным классам причин смерти.

Интенсивности вычисляются по формулам:

$$\lambda_{12} = \frac{\text{число заболевших}}{\text{численность населения}} \quad (6)$$

$$\lambda_{23} = \frac{\text{число умерших по причине болезни}}{\text{численность населения}} \quad (7)$$

$$\lambda_{13} = \frac{\text{число умерших вследствие др.причин}}{\text{численность населения}} \quad (8)$$

## § 2. Расчет вероятностей состояния человека.

Для примера вычислим вероятности остаться здоровым, заболеть по основным классам болезней и умереть по основным классам причин смерти. Воспользуемся статистикой численности населения, заболеваемости населения по основным классам болезней, смертности по основным причинам смерти и вследствие других причин за 2013 г по России.

Численность населения – 143300 тыс.чел. Число заболевших новообразованиями – 1629 тыс. чел. Число умерших по причине заболевания новообразованиями – 291,775 тыс. чел. Число умерших вследствие других причин – 230,383 тыс. чел.

Существуют 5 основных классов болезней и причин смерти: 1) новообразования; 2) болезни системы кровообращения; 3) болезни органов дыхания; 4) болезни пищеварительной системы; 5) внешние причины (травмы, отравления и др.).

Вычислим интенсивность заболевающих новообразованиями за 2013 год. Для этого воспользуемся формулой (6) § 1:

$$\lambda_{12} = \frac{1629}{143300} = 0,01136776 \quad (9)$$

Интенсивность умирающих по причине заболевания новообразованиями – по формуле (7) § 1:

$$\lambda_{23} = \frac{291,775}{143330} = 0,002036113 \quad (10)$$

Интенсивность умирающих вследствие других причин – по формуле (8) § 1:

$$\lambda_{13} = \frac{230,383}{143330} = 0,001607697 \quad (11)$$

Подставляя в формулы (3)-(5) § 1 полученные интенсивности и время  $t=1$ , можно вычислить вероятность остаться здоровым:

$$p_1(1) = e^{(-0,01136776 - 0,00160769)} = 0,987108361 \quad (12)$$

Вычислим вероятность заболеть новообразованиями:

$$p_2(1) = \frac{0,0113676}{-0,11368 - 0,0016077 + 0,0020361} * (e^{-0,0020361} - e^{(-0,011368 - 0,0016077)}) = \quad (13)$$

=0,0112828

Вычислим вероятность умереть (по причине новообразований и др. причин):

$$p_3(1) = 1 - 0,987108361 - 0,011282812 = 0,001608827 \quad (14)$$

Аналогично вычисляются вероятности и для других 4-х основных классов болезней и причин смерти.

Построенные модели и вычисления вероятностей необходимы для расчета страховых тарифов.

### § 3. Расчет тарифных ставок

Страховой тариф (цена страхового риска и других расходов по ведению страхового дела), по которой заключается договор страхования — брутто-ставка. Нетто-ставка выражает цену страхового риска. В основе построения нетто-ставки лежит вероятность наступления страхового случая.

Используя формулы для расчета брутто- и нетто-ставки, можно вычислить величину страхового тарифа.

Размер совокупной брутто-ставки рассчитывается по формуле:

$$Б_{СТ} = \frac{Н_{СТ}}{100-n}, \quad (15)$$

где  $Б_{СТ}$  — брутто-ставка, ед.;  $Н_{СТ}$  — нетто-ставка, ед.;  $n$  — нагрузка, %.

$n=50$  % при страховании от несчастных случаев и болезней.

Нетто-ставка рассчитывается по следующей формуле:

$$Н_{СТ} = H_0 + H_p, \quad (16)$$

где  $H_0$  — основная часть нетто-ставки, которая соответствует средним выплатам страховщика. Она определяется как:

$$H_0 = 100 * \frac{B}{C} * P \quad (17)$$

$B$  – среднее возмещение, ед.;  $C$  – средняя страховая сумма, ед.;  $P$  – вероятность наступления страхового случая. Она рассчитывается по формуле:

$$P = 1 - (1 - p_1)(1 - p_2)...(1 - p_n), \quad (18)$$

где  $p_1, \dots, p_n$  – вероятности заболеть одной из  $n$  болезней, предусмотренных условиями страхования.

$H_p$  – рискованная надбавка, которая вводится для того, чтобы учесть вероятные превышения количества страховых случаев относительно их среднего значения. При отсутствии данных по числу заключенных договоров страхования по формуле:

$$H_p = H_0 * \alpha(\gamma) * \sqrt{\frac{\sigma^2}{n - 1}} \quad (19)$$

Рассчитаем величину брутто-ставки по России в 2013 г. Для этого сначала вычислим вероятность наступления страхового случая в 2013 году. Для этого воспользуемся формулой (18). За  $p_1, p_2, \dots, p_n$  возьмем вероятности заболеть по основным классам болезней, вычисленные выше, а именно  $p_1$  – вероятность заболеть новообразованиями,  $p_2$  – вероятность заболеть болезнями системы кровообращения и т.д.

$$P = 0,397959786 \quad (20)$$

Основную часть нетто-ставки вычисляем по формуле (17).

$$H_0 = 100 * \frac{12500}{40000} * 0,397959786 = 12,4362433 \quad (21)$$

Среднее возмещение возьмем равным 12500 ед. Средняя страховая сумма – 40000 ед.

Для вычисления рискованной надбавки нужно среднеквадратическое отклонение среднего возмещения: Его вычислим по формуле:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(B - B_i)^2}{n - 1} \quad (22)$$

$$\sigma^2 = 2500000 \quad (23)$$

По формуле (19),  $n = 14$  лет наблюдения, коэффициент  $\alpha(\gamma)$  берется равным 1,645:

$$H_p = 8971,26 \quad (24)$$

Далее можем найти нетто- и брутто-ставку по формулам (15),(16):

$$H_{CT} = 12,4362433 + 8971,26 = 8983,6962 \quad (25)$$

$$B_{CT} = \frac{8983,6962}{1 - 0,5} = 17967,392 \quad (26)$$

#### **§ 4. Прогнозирование страховых тарифов и заболеваемости на последующие годы, уравнение регрессии.**

Полученные результаты позволяют рассмотреть возможность прогнозирования страховых тарифов и заболеваемости на последующие годы. Для этого составляется уравнение регрессии и проверяется значимость ее коэффициентов:

$$\hat{y}_x = a + bx, \quad (27)$$

где  $a$  и  $b$  — коэффициенты уравнения.

Прогнозное значение  $y_p$  определяется путем подстановки в уравнение регрессии (27) соответствующего (прогнозного) значения  $x_p$ .

Для оценки параметров регрессии, линейных по параметрам, используют метод наименьших квадратов (МНК). МНК позволяет получить такие оценки параметров, при которых сумма квадратов отклонения фактических значений результативного признака от теоретических  $\hat{y}_x$  минимальна, т.е.

$$\sum (y - \hat{y}_x)^2 \rightarrow \min \quad (28)$$

Воспользуемся этим методом для нахождения уравнения регрессии и ее параметров для заболеваемости населения за 2008-2013 гг. на примере болезней органов пищеварения, по Республике Башкортостан.

Уравнение регрессии:  $\hat{y}_x = 217,72 - 7,95 * x$

Полученные коэффициенты регрессии а и b - статистически значимы, и поэтому их можно использовать в уравнении линейной регрессии для дальнейших анализов и прогнозов.

Аналогичные вычисления, составления уравнения регрессии и проверка параметров, что для других рассматриваемых в данной работе болезней коэффициенты оказываются незначимыми, а уравнение регрессии ненадежное для прогнозирования.

Возможность прогнозирования на последующие годы была также проверена и для величины нетто-ставки по Республике Башкортостан.

Уравнение регрессии:  $\hat{y}_x = 9404,89 + 293,68 * x$

Коэффициенты не значимы, и поэтому их нельзя использовать в уравнении линейной регрессии для дальнейших анализов и прогнозов для нетто-ставки.

Так как страховыми компаниями возмещения будут меняться и устанавливаться каждый год, то сделать прогноз на последующие годы не получится. Величина нетто-ставки будет определяться для текущего года.

## Заключение.

При построении математических моделей использовался подход, основанный на теории Марковских процессов. Были составлены графические интерпретации и системы дифференциальных уравнений, при решении которых были получены математические модели вероятностей состояний человека. Вычисления вероятностей проводились с помощью статистики численности заболеваемости, смертности населения по России. Рассматривалось 5 основных классов болезней и причин смерти.

Были вычислены вероятности состояния человека России, на основе которых проведены вычисления страховых тарифов.

В данной работе также рассматривалась возможность прогнозирования заболеваемости населения и нетто-ставки. Наиболее удачный прогноз на последующие годы был получен для заболеваемости населения болезнями органов пищеварения. Также было составлено уравнение регрессии для прогнозирования величины нетто-ставки на последующие годы. Проверка параметров показала, что уравнение регрессии не подходит для прогнозирования, так как величина тарифной ставки устанавливается страховыми компаниями каждый год.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Спивак С. И., Абдюшева С. Р.* Обратные задачи для Марковских моделей, Журнал «Актуарий» - М.: Наука. 2007. №1.
- [2] *Ахведиани Ю. Т., Шахова В. В.* Страхование, М.: ЮНИТИ-ДАНА. 2012. 511 с.
- [3] *Грищенко Н. Б.* Основы страховой деятельности: Учебное пособие, Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 2001. 274 с.
- [4] *Цибульский В. А.* Страхование: Учебное пособие, Казань: Изд-во «Юниверсум». 2011. 110 с.

УДК 517.53

ЗАДАЧА РАССЕЙЯНИЯ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА  
С ДЕЛЬТАОБРАЗНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Бадахов М. Ш. (Карачаевск, КЧГУ им. У. Д. Алиева)

Рассматривается уравнение Шредингера с потенциалом  $q(x)$  в виде конечной суммы  $\delta$ - функций, которое имеет вид:

$$\psi_{xx} = [k^2 + q(x)]\psi, \quad q(x) = \sum_{j=1}^N \gamma_j(x - x_j) \quad (1)$$

Данная задача, несмотря на свой классический характер, и ныне является объектом внимания в науке [1,2].

Решения уравнения (1) на бесконечностях (функции Йоста) задаются в виде

$$\psi^+(x, k) = \begin{cases} a(k)e^{kx} + b(k)e^{-kx}, & x \gg 1 \\ e^{kx}, & x \ll -1 \end{cases}, \quad (2)$$
$$\psi^-(x, k) = \begin{cases} a(k)e^{-kx} - b(-k)e^{kx}, & x \ll -1 \\ e^{-kx}, & x \gg 1 \end{cases}.$$

Функция Грина  $G(x, y; k)$  связана с функциями Йоста  $\psi^\pm(x, k)$  классической формулой:

$$G(x, x; k) = \frac{\psi^+(x, k)\psi^-(x, k)}{\psi^+\psi_x^- - \psi_x^+\psi^-}, \quad \text{Re } k \geq 0, \quad (3)$$

Отметим при этом, что вронскиан в знаменателе (3)

$$\psi^+\psi_x^- - \psi_x^+\psi^- = -2ka(k)$$

Нам нужна связь полюсов функции Грина с параметрами потенциала.

Для уравнения Шредингера с потенциалом  $q(x)$  в виде конечной суммы  $\delta$ -функций в случае  $k = 0$  решение представляет собой кусочно - линейную непрерывную функцию задаваемую уравнениями

$$\psi(x) = \psi(x_n) + g(n)(x - x_n)$$

при  $x_n \leq x \leq x_{n+1}$  где наклоны  $g(n)$  имеют вид [1]

$$g(n) = \sum \gamma_j + \sum_{i < j} \gamma_i \gamma_j (x_j - x_i) + \sum_{i < j < l} \gamma_i \gamma_j \gamma_l (x_j - x_i)(x_i - x_l) + \dots \quad (4)$$

Применив к (4) замену

$$x_i - x_j \rightarrow \frac{1 - e^{2k(x_j - x_i)}}{2k} \theta(x_i - x_j) \quad (5)$$

где

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ 1, & x \geq 0 \end{cases}$$

получаем

$$2k(a(k) - 1) = \sum_{m=1}^{\infty} a^{(m)}, \quad a^{(m)} = \sum_{i_1 > i_2 > \dots > i_m} \gamma_{i_1} \gamma_{i_2} \dots \gamma_{i_m} R_{i_1 i_2} R_{i_2 i_3} \dots \quad (6)$$

где

$$R_{ij} = \frac{1 - e^{-2k(x_i - x_j)}}{2k}$$

В случае, когда  $N = 2$  и потенциала

$$q(x) = \sum_{j=1}^2 \gamma_j (x - x_j)$$

функция  $a(k)$  имеет вид

$$a(k) = 1 + \frac{\gamma_1}{2k} + \frac{\gamma_2}{2k} + \frac{\gamma_1 \gamma_2}{2k} R_{21}.$$

Аналогично в случае, когда  $N = 3$

$$q(x) = \sum_{j=1}^3 \gamma_j (x - x_j)$$

$$a(k) = 1 + \frac{\gamma_1}{2k} + \frac{\gamma_2}{2k} + \frac{\gamma_3}{2k} + \frac{\gamma_1\gamma_2}{2k} R_{21} + \frac{\gamma_2\gamma_3}{2k} R_{32} + \\ + \frac{\gamma_1\gamma_3}{2k} R_{31} + \frac{\gamma_1\gamma_2\gamma_3}{2k} R_{31}.$$

Для уравнения Шредингера с потенциалом  $q(x)$ , в виде конечной суммы дельта функций, число собственных значений конечно и, в силу осцилляционных теорем Штурма [3], совпадает в случае  $N$  узлов с числом нулей функции  $\psi(x, 0)$ , определяемой указанными выше формулами. Таким образом многочлен

$$g(n) = \sum \gamma_j + \sum_{i<j} \gamma_i\gamma_j x_{ji} + \sum_{i<j<l} \gamma_i\gamma_j\gamma_l x_{ji}x_{lj} + \dots, \quad x_{ij} = x_i - x_j \quad (7)$$

позволяет определить, при каких  $\gamma_j$  у оператора Шредингера появляются собственные значения и их количество при заданных  $\gamma_j$ .

К примеру, в случае  $N = 2$  максимальное количество собственных значений равно 2, и достигается оно при условиях

$$\gamma_1, \gamma_2 < 0, \quad \frac{1}{|\gamma_1|} + \frac{1}{|\gamma_2|} < x_2 - x_1.$$

По заданной ломаной однозначно восстанавливаются вид потенциала в уравнении (1) и соответствующий многочлен  $g(n)$  исходя из соотношения

$$g(n+1) - g(n) = \gamma_n \psi(x_n)$$

Узлы при этом соответствуют абсциссам точек излома ломаной, а коэффициенты  $\gamma_j$  определяются в зависимости от величин углов излома ломаной и их ординат.

Целая функция  $a(k)$  имеет бесконечное количество нулей [4]. В общем случае  $N$  узлов спектр рассматриваемой задачи определяется  $N$  вещественными корнями функции  $a(k)$ .

Решение вида (5) может быть получено из интегрального уравнения вида

$$\psi(x, k) = 1 + \int_0^x R(k, x-t)q(t)\psi(t, k)dt \quad (8)$$

где

$$R(k, y) = \frac{1 - e^{-2ky}}{2k}. \quad (9)$$

В случае  $k \rightarrow 0$  ядро  $R(k, y) \rightarrow y$  и интегральное уравнение будет иметь вид

$$\psi(x, k) = 1 + \int_0^x (x-t)q(t)\psi(t, k)dt \quad (10)$$

Оба приведенных выше интегральных уравнения решаются методом последовательных приближений за  $N$  итераций [2].

В случае когда  $N = 2$

$$a(k) = \frac{1}{2k} \left( 2k + \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_1\gamma_2 \frac{1 - e^{-2kl}}{2k} \right), \quad l = x_2 - x_1 > 0. \quad (11)$$

Далее обозначив через  $k_s$  вещественные корни  $a(k)$  получим для положительной полуоси

$$2k_s + \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_1\gamma_2 \frac{1 - e^{-2k_s l}}{2k_s} = 0.$$

Подставив  $k_1$  и  $k_2$  и обозначив

$$Z_s = \frac{1 - e^{-z_s l}}{z_s}, \quad z_s = 2k_s.$$

Получим систему уравнений

$$\begin{cases} (\gamma_1 + \gamma_2) + \gamma_1\gamma_2 Z_1 = z_1, \\ (\gamma_1 + \gamma_2) + \gamma_1\gamma_2 Z_2 = z_2 \end{cases}$$

Решая предыдущую систему, мы видим, что

$$\begin{cases} \gamma_1 + \gamma_2 = \frac{z_2 Z_1 - z_1 Z_2}{Z_1 - Z_2}, \\ \gamma_1 \gamma_2 = \frac{z_1 - z_2}{Z_2 - Z_1} \end{cases}$$

Учитывая, что эти формулы не меняются при замене  $\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$  и применив к полученным выражениям теорему Виетта получаем, что обратная задача рассеяния сводится для дельтаобразного потенциала при  $N = 2$  к квадратному уравнению для  $\gamma = \gamma_1, \gamma_2$ :

$$\gamma^2 + \alpha\gamma + \beta = 0, \quad \alpha = \frac{z_1 Z_2 - z_2 Z_1}{Z_2 - Z_1}, \quad \beta = \frac{z_1 - z_2}{Z_2 - Z_1}. \quad (12)$$

Это квадратное уравнение при достаточно малом  $|\gamma_1 - \gamma_2|$  не имеет вещественных решений.

То, что данная задача не зависит от замены  $\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$  означает, что обратная задача рассеяния в рассматриваемом случае имеет два решения. Это является следствием того, что в случае  $N = 2$  для обеих потенциалов

$$q(x) = \gamma_1 \delta(x - x_1) + \gamma_2 \delta(x - x_2), \quad q(x) = \gamma_2 \delta(x - x_1) + \gamma_1 \delta(x - x_2)$$

функция  $a(k)$  выглядит одинаково.

Случай когда  $N = 3$  является более сложным, и изложенный выше метод не подходит для данного случая. Наибольшую трудность представляет наличие вместо одного  $R_{21}$  в случае двух узлов трех  $R_{21}, R_{32}, R_{31}$  в случае трех узлов. Также возникают трудности в связи с тем, что  $\gamma_j$  образуют многочлен в более сложной структуры. Небольшое упрощение достигается в случае  $x_{21} = x_{32}$ .

Характер приближения финитных потенциалов дельта-образными вида (1) планируется исследовать на примере прямоугольной ямы  $q(x) = -\gamma^2, x_1 \leq x \leq 0$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *А. Шабат* Разностное уравнение Шредингера и квазисимметрический многочлен // ТМФ. 2015. 184 (2). С. 216-227.

- [2] *А.Шабат* Разностное уравнение Шредингера и квазисимметрический многочлен // ТМФ. 2015. 183 (1). С. 105-119.
- [3] *Э.Коддингтон, Н.Левинсон* Теория обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1980.
- [4] *М.Ш. Бадахов, О.Ю. Веремеенко, А.Б. Шабат* Об асимптотике обобщенных собственных значений оператора Шредингера. // Владикавказский математический журнал. 2014. 16 (4). С. 34-40.

УДК 517.9

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

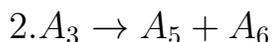
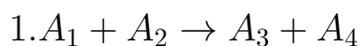
Булатов И.М. (Уфа, Институт нефтехимии и катализа)  
Мустафина С.А. (Стерлитамак, БашГУ)

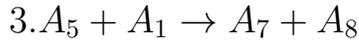
Внедрение математических методов планирования эксперимента позволяет в значительной степени исключить слепой хаотический поиск, заменить его научно обоснованной программой проведения экспериментального исследования. Одной из задач планирования химического эксперимента является задача определения оптимальных составов реагирующих веществ. [1]

Каталитические реакции синтеза ароматических и гетероциклических соединений, таких как N-бензилиденбензиламин и метиловый эфир обладают широким спектром применения.

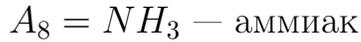
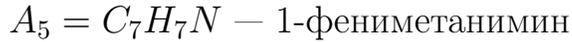
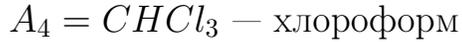
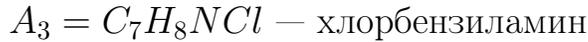
N-бензилиденбензиламин известен как индикатор количественного определения литийорганических соединений титриметрическим методом и является исходным соединением для синтеза ряда гетероциклов. Метиловый эфир 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты представляет большой интерес для получения порфиринов и лекарственных препаратов [2].

Целью работы является создание физико-химической модели синтеза бензилиденбензиламина реакцией бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и проведение ее формализации, т. е. составление математической модели, которая представляет собой систему соотношений, отражающих основные законы сохранения (массы, энергии, импульса и т.д.), и на её основе решение задачи определения оптимальных составов бензиламина и четыреххлористого углерода. Рассмотрим механизм химической реакции синтеза бензилиденбензиламина:





Здесь введены обозначения для веществ:



Первыми в реакцию вступают бензиламин и четыреххлористый углерод, в зависимости от их концентраций синтезируется определенное количество бензилиденбензиламина.

Составим матрицу стехиометрических коэффициентов данной химической реакции. Матрица имеет вид:

$$\nu = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

где  $i$ -ой строке соответствует вещество  $A_i$ ,  $j$ -ый столбец соответствует номеру реакции. Скорость  $j$ -ой реакции определяется по формуле:

$$r = k^+ \prod_{i=1}^{N_A} C_{A_i}^{\alpha_i} - k^- \prod_{i=1}^{N_B} C_{B_i}^{\beta_i} \quad (1)$$

где  $N_A, N_B$  — число исходных веществ и продуктов реакции соответственно,  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  — элементы матрицы стехиометрических коэффициентов  $\nu$ ,  $k^+$  и  $k^-$  константы скорости. Тогда в соответствии с (1) для реакции синтеза бензилиденбензиламина скорости стадий имеют вид (здесь и далее под  $C_i$  понимаются концентрации реагирующих веществ  $A_i$ ):

$$\begin{aligned}r_1 &= k_1 C_1 C_2 \\r_1 &= k_2 C_3 \\r_3 &= k_3 C_5 C_1 \\r_4 &= k_4 C_8 C_6\end{aligned}$$

Согласно закону действующих масс [3] суммарный материальный баланс для варианта, когда суммарная концентрация  $C = \sum_{i=1}^m C_i$  изменяется во времени, имеет вид:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial(Cx_i)}{\partial t} = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} r_j, i = \overline{1, m} \quad (2)$$

с начальными условиями

$$x_i(0) = x_i^0, i = \overline{1, m} \quad (3)$$

В соответствии с (2) и (3) получим систему дифференциальных уравнений, являющейся математической моделью реакции синтеза бензилиденбензиламина:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_1}{\partial t} = -k_1 C_1 C_2 - k_3 C_5 C_1 \\ \frac{\partial C_2}{\partial t} = -k_1 C_1 C_2 \\ \frac{\partial C_3}{\partial t} = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3 \\ \frac{\partial C_4}{\partial t} = k_1 C_1 C_2 \\ \frac{\partial C_5}{\partial t} = k_2 C_3 - k_3 C_5 C_1 \\ \frac{\partial C_6}{\partial t} = k_2 C_3 - k_4 C_8 C_6 \\ \frac{\partial C_7}{\partial t} = k_3 C_5 C_1 \\ \frac{\partial C_8}{\partial t} = k_3 C_5 C_1 - k_4 C_8 C_6 \\ \frac{\partial C_9}{\partial t} = k_4 C_8 C_6 \end{array} \right. \quad (4)$$

с начальными условиями (3).

Построенная математическая модель синтеза бензилиденбензиламина позволяет получить информацию о динамике образования веществ и о степени влияния каждого вещества на ход реакции.

На основе построенной модели реализована программа. На рисунке 1 изображена зависимость образования бензилиденбензиламина от мольной доли содержания бензиламина.

Полученные результаты показывают, что для максимального получения бензилиденбензиламина состав реагирующих веществ должен выглядеть следующим образом: 54% бензиламина и 46% четыреххлористого углерода.

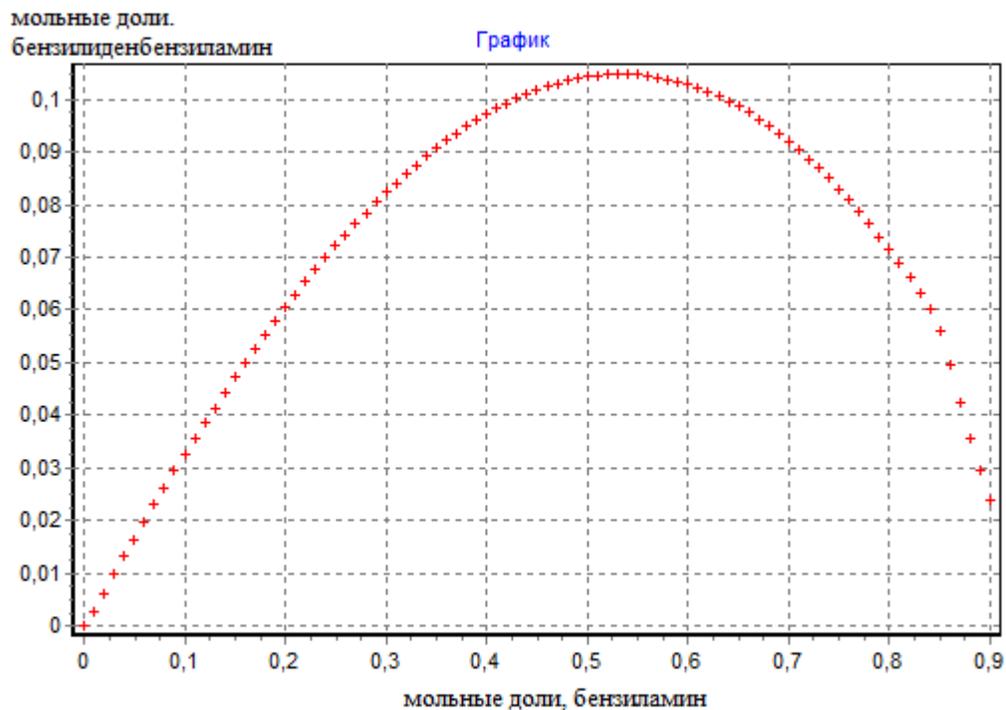


Рис. 1: График зависимости составов веществ

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кориков А.М.* Математические методы планирования эксперимента. // Издательство Томского университета, 1973. С. 282.
- [2] *Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Аминов Р.И.* Синтез N-бензилиденбензиламина из бензиламина при действии железосодержащих катализаторов в CCl<sub>4</sub> // Журнал органической химии. 2012. С. 1063-1065.
- [3] *Спивак С. И., Губайдуллин И.М., Вайман Е.В.* Обратные задачи химической кинетики. // Уфа: РИО БашГУ, 2003, С. 110.

ТЭКЛИНДОВСКИЙ КЛАСС ЕДИНСТВЕННОСТИ  
 ДЛЯ ПАРАБОЛИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ  
 С ЧЕРЕДОВАНИЕМ ТИПА КРАЕВОГО УСЛОВИЯ

Васильев М. А., (Уфа, БГПУ им. М.Акмуллы)  
 Вильданова В. Ф., (Уфа, БГПУ им. М.Акмуллы)

### Введение

Пусть  $\Omega$  — неограниченная область пространства  $\mathbb{R}^n$ ,  $n \geq 2$ ,  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^n$ . Рассмотрим в цилиндрической области  $D = \{t > 0\} \times \Omega$  линейное параболическое уравнение второго порядка:

$$u_t = \sum_{i,j=1}^n (a_{ij}(t, x)u_{x_i})_{x_j}. \quad (1)$$

Коэффициенты уравнения  $a_{ij}(t, x)$  — измеримые функции, удовлетворяющие условию равномерной эллиптичности: существуют положительные постоянные  $\gamma, \Gamma$  такие, что для любого вектора  $y \in \mathbb{R}^n$  и почти всех  $(t, x) \in D$  справедливы неравенства:

$$\gamma|y|^2 \leq \sum_{i,j=1}^n a_{ij}(t, x)y_i y_j \leq \Gamma|y|^2.$$

Рассмотрим смешанную краевую задачу для уравнения (1) с чередующимися краевыми условиями первого и второго типа

$$u|_{\Gamma_1} = 0; \quad \frac{\partial u}{\partial \nu}|_{\Gamma_2} = 0 \quad (2)$$

$$u(0, x) = \varphi(x) \quad (3)$$

Здесь  $\Gamma_2 = \partial\Omega \setminus \Gamma_1$ ,  $\Gamma_1 \neq \emptyset$ ,  $\nu = (\nu_1, \dots, \nu_n)$  — кономраль к  $\partial\Omega$ .

Целью моей работы является выделение класса единственности решений рассматриваемой задачи (1) — (3), включающего в себя ограниченные в каждом слое  $(0, T) \times \Omega$  функции.

Введем обозначения:  $D_a^b = (a, b) \times \Omega$ ,  $D^T = D_0^T$ ,  $D = D_0^\infty$ . Через  $\|u\|_{D^T}$  будем обозначать норму в  $L_2(D^T)$ . Гильбертово пространство  $\overset{\circ}{W}^{1,1}(D^T; \Gamma_1)$  определим как пополнение  $C_0^\infty(R^{n+1} \setminus (0, T) \times \Gamma_1)$  по норме

$$\|u\|_{\overset{\circ}{W}_2^{1,1}(D^T)}^2 = \|u\|_{D^T}^2 + \|\nabla u\|_{D^T}^2 + \|u_t\|_{D^T}^2,$$

Гильбертово пространство  $\overset{\circ}{W}^{0,1}(\Gamma_1)$  как пополнение того же множества функций по норме:

$$\|u\|_{\overset{\circ}{W}_2^{0,1}(D^T)}^2 = \|u\|_{D^T}^2 + \|\nabla u\|_{D^T}^2.$$

Обобщенным решением задачи (1)-(3) в  $D^T$  будем называть функцию  $u(t, x) \in \overset{\circ}{W}^{0,1}(D^T; \Gamma_1)$ , удовлетворяющую интегральному тождеству:

$$\begin{aligned} - \int_{D^T} \eta_t(t, x) u(t, x) dx dt + \int_{D^T} \sum_{i,j=1}^n \eta_{x_i}(t, x) a_{ij}(t, x) u_{x_j}(t, x) dx dt = \\ = \int_{\Omega} \eta(0, x) \varphi(x) dx \end{aligned} \quad (4)$$

для любой функции  $\eta(t, x) \in \overset{\circ}{W}^{1,1}(\Gamma_1)$  такой, что  $\eta(T, x) = 0$ .

**Теорема 1.** Если обобщенное решение задачи (1) – (3) в области  $D_T$  с равной нулю начальной функцией ( $\varphi \equiv 0$ ) удовлетворяет условию: существует такая монотонно неубывающая на полуоси  $[1, +\infty)$  положительная функция  $h(r)$ , что интеграл (7) расходится и для всех  $r \geq 1$

$$\int_0^T \int_{\Omega(r)} u^2(t, x) dx dt \leq e^{rh(r)}, \quad (5)$$

то она тождественно равно нулю.

**Доказательство.** Пусть

$$\zeta(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < 0, \\ r & \text{при } r \in [0, 1], \\ 1 & \text{при } r > 1. \end{cases}$$

Функцию  $\zeta((\rho + \sigma - |x|)/\sigma)$ , где  $\rho > 0$ ,  $\sigma > 0$ ,  $x \in R_n$ , будем обозначать через  $\zeta_{\rho, \sigma}(x)$ :

$$\zeta_{\rho,\sigma}(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } |x| > \rho + \sigma, \\ (\rho + \sigma - |x|)/\sigma & \text{при } \rho \leq |x| \leq \rho + \sigma, \\ 1 & \text{при } |x| < \rho. \end{cases}$$

С помощью стандартных рассуждений из тождества (4) получаем, что для каждого  $t \in (0, T)$  и любых положительных  $\rho$  и  $\sigma$  справедливо равенство

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \zeta_{\rho,\sigma}^2(x) u^2(t, x) dx - \int_{\Omega} \zeta_{\rho,\sigma}^2(x) \varphi^2(x) dx + \\ & + 2 \int_0^t \int_{\Omega} \nabla_x [\zeta_{\rho,\sigma}(x) u(\tau, x)] A(\tau, x) \nabla_x [\zeta_{\rho,\sigma}(x) u(\tau, x)] dx d\tau = \\ & = 2 \int_0^t \int_{\Omega} u^2(\tau, x) \nabla \zeta_{\rho,\sigma}(x) A(\tau, x) \nabla \zeta_{\rho,\sigma}(x) dx d\tau \end{aligned} \quad (6)$$

Из (6) получаем при  $\rho + \sigma \leq R$  ( $\zeta_{\rho,\sigma} \varphi \equiv 0$ ) неравенство

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega(\rho)} u^2(t, x) dx \leq \int_{\Omega(\rho)} u^2(t, x) dx + \\ & + 2 \int_0^t \int_{\Omega(\rho)} \nabla_x u(\tau, x) A(\tau, x) \nabla_x u(\tau, x) dx d\tau \leq \\ & \leq \frac{2\gamma_2}{\sigma^2} \int_0^t \int_{\Omega} (\rho + \sigma) \setminus \Omega(\rho) u^2(\tau, x) dx d\tau \end{aligned} \quad (7)$$

и, обозначая  $\int_0^t \int_{\Omega(\rho)} u^2(\tau, x) dx d\tau$  через  $H(t, \rho)$ , - неравенство

$$H(t, \rho) \leq \frac{2\gamma_2}{\sigma^2} \int_0^t H(\tau, \rho + \sigma) d\tau \quad (8)$$

Возьмем теперь произвольное  $t \in (0, T)$  и произвольное  $r \in (0, R)$ .

Будем считать, что  $(R - r)^2/t > 2\gamma_2 e^2$ . При произвольном натуральном  $m$  и  $\sigma = (R - r)/m$  из (8) получаем

$$\begin{aligned} H(t, r) & \leq \frac{2\gamma_2}{\sigma^2} \int_0^t H(\tau, r + \sigma) d\tau \leq \left(\frac{2\gamma_2}{\sigma^2}\right)^2 \int_0^t (t - \tau) H(\tau, r + 2\sigma) d\tau \leq \dots \\ & \dots \leq \left(\frac{2\gamma_2}{\sigma^2}\right)^k \int_0^t \frac{(t - \tau)^{k-1}}{(k-1)!} H(\tau, r + k\sigma) d\tau \leq \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\leq \frac{(2\gamma_2)^m}{\sqrt{2\Pi m}} e^m m^m \left(\frac{t}{(R-r)^2}\right)^m H(t, R) \leq \\ &\leq \frac{1}{\sqrt{2\Pi}} e^{\ln \frac{3\gamma_2 e m t}{(R-r)^2}} H(t, R) = \frac{1}{\sqrt{2\Pi}} e^{\frac{-(R-r)^2 \ln z_m}{2\gamma_2 e t}} H(t, R) \end{aligned} \quad (9)$$

где  $z_m = \frac{(R-r)^2}{2\gamma_2 e t m} = \frac{z_1}{m}$ ; напомним, что  $z_1 = \frac{(R-r)^2}{2\gamma_2 e t} > e$ . Выберем теперь  $m$  так, чтобы  $z_m$  было не меньше числа  $e$ , а  $z_{m+1}$  - меньше  $e$ :

$$e \leq z_m = \frac{m+1}{m} z_{m+1} < 2e \quad (10)$$

Тогда

$$\frac{\ln z_m}{z_m} > \frac{1 + \ln 2}{2e}$$

и из неравенства (9) получаем оценку (10) с  $\varkappa = \frac{1 + \ln 2}{(2e)^2 \gamma_2} < \frac{1}{2\gamma_2 e^2}$ .

Теорема доказана.

## Список литературы

- [1] *Тихонов А.Н.* Теоремы единственности для уравнения теплопроводности и// Матем. сб. 1935. Т.42(84). № 2. С. 199–216.
- [2] *Tacklind S.* Sur les class quasianalytiques des solutions des equations aux derivees partielles du type parabolique // Nova Acta Reg. Soc. Schi. Uppsal. Ser. 1936. V 10, no. 3. P. 3–55.

УДК 534.113

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА УТОНЕНИЯ МАТЕРИАЛА, ПОДВЕРГШЕГОСЯ КОРРОЗИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Ахтямов А. М., Галеева Д. Р. (Уфа, БашГУ)

### Введение

Коррозия является одним из главных факторов разрушения труб. Поэтому актуальна задача о своевременном определении наличия коррозионного разрушения, а также о его масштабах. В этой работе рассматривается задача невизуального определения коэффициента утонения стержня, подвергшегося коррозионному воздействию.

### 1. Прямая задача: вычисление собственных частот

Рассматривается полый стержень длины  $L$  с площадью поперечного сечения  $S_1$ . Один конец стержня ( $x = L$ ) свободен, другой ( $x = 0$ ) упруго закреплен на пружине жесткости  $c$ . Коррозионный участок начинается с координаты  $x_c$ , длина участка равна  $l$ , площадь поперечного сечения  $S_2$  (см. рис.1).

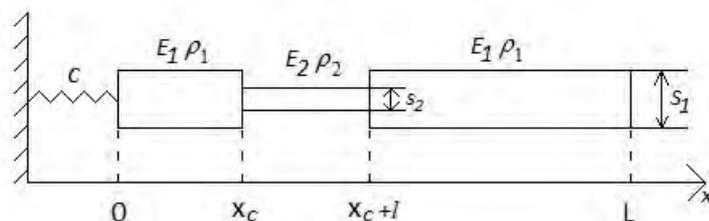


Рис.1. Неоднородный стержень с коррозионным участком.

По свободному концу производится удар вдоль оси  $x$ , от которого в стержне возникают продольные колебания. Необходимо найти собственные частоты продольных колебаний стержня

$w_k, k = 1, 2, \dots$ . Модули упругости участков  $E_1, E_2$  и плотности  $\rho_1, \rho_2$  считаются известными.

Так как стержень неоднороден, уравнение продольных колебаний имеет вид [1]:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} - \frac{1}{c_1^2} \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = 0, \\ \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} - \frac{1}{c_2^2} \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = 0, \\ \frac{\partial^2 u_3}{\partial x^2} - \frac{1}{c_1^2} \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где  $u_1, u_2, u_3$  - продольные смещения точек стержня от положения равновесия в сечении  $x$ ,  $c_1, c_2$  - скорости распространения волны.

Граничные условия и условия сопряжения принимают вид [2, с.192]:

$$\begin{cases} E_1 S_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} \Big|_{x=0} - c u_1(0, t) = 0 \\ \frac{\partial u_3}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} u_1(x_c, t) = u_2(x_c, t), \\ E_1 S_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} \Big|_{x=x_c} = E_2 S_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} \Big|_{x=x_c}, \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} u_2(x_c + l, t) = u_3(x_c + l, t), \\ E_2 S_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} \Big|_{x=x_c+l} = E_1 S_1 \frac{\partial u_3}{\partial x} \Big|_{x=x_c+l}, \end{cases} \quad (4)$$

Воспользуемся методом разделения переменных и, учитывая условия (2) - (4), получаем следующее характеристическое уравнение:

$$\begin{aligned} & \sin\left(\frac{w_k l}{c_2}\right) \left[ \left(\frac{E_2 S_2}{c_2}\right)^2 \cos\left(\frac{w_k(L-x_c-l)}{c_1}\right) \left(\frac{E_1 S_1 w_k}{c_1} \cos\left(\frac{w_k x_c}{c_1}\right) + c \sin\left(\frac{w_k x_c}{c_1}\right)\right) - \right. \\ & \quad \left. - \left(\frac{E_1 S_1}{c_1}\right)^2 \sin\left(\frac{w_k(L-x_c-l)}{c_1}\right) \left(\frac{E_1 S_1 w_k}{c_1} \sin\left(\frac{w_k x_c}{c_1}\right) - c \cos\left(\frac{w_k x_c}{c_1}\right)\right) \right] + \\ & \quad + \frac{E_1 E_2 S_1 S_2}{c_1 c_2} \cos\left(\frac{w_k l}{c_2}\right) \left[ \left(\frac{E_1 S_1 w_k}{c_1}\right)^2 \sin\left(\frac{w_k(L-l)}{c_1}\right) - c \cos\left(\frac{w_k(L-l)}{c_1}\right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

Собственные частоты  $w_k, k = 1, 2, \dots$  можно найти из уравнения (5). Уравнение трансцендентное, решений будет бесконечно много. В случае однородного стержня (коррозия отсутствует:  $E_1 = E_2, \rho_1 = \rho_2, S_1 = S_2$ ) собственные частоты вычисляются из следующего уравнения:

$$\frac{E_1 S_1 w_k^0}{c_1} \sin\left(\frac{w_k^0 L}{c_1}\right) - \cos\left(\frac{w_k^0 L}{c_1}\right), k = 1, 2, \dots \quad (6)$$

### Пример 1. Решение прямой задачи

Рассмотрим стержень длиной  $L = 3$  м,  $S_1 = 0,01\pi$  м<sup>2</sup>. Стержень сделан из железа [3, с.63]:  $\rho_1 = 7,87 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $E_1 = 21 \cdot 10^{10}$  Па, отсюда  $c_1 = 5166$  м/сек. Жесткость пружины  $c = 67824$  Н/м.

Участок, подвергшийся коррозии, имеет те же характеристики, что и стержень:  $\rho_2 = 7,87 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $E_2 = 21 \cdot 10^{10}$  Па,  $c_2 = 5166$  м/сек, однако его площадь  $S_2 = 0,9S_1$  (утонение материала). Известно, что  $x_c = 0,5$  м.

Вычислим по формуле (6) собственные частоты для однородного стержня:

$$w_1^0(x) = 2704,903, w_2^0(x) = 8114,708, w_3^0(x) = 13524,51 \text{ рад/сек.}$$

Собственные частоты  $w_k, k = 1, 2, 3$  для стержня с коррозионным участком находим из (5). На рисунке 2 показана зависимость первых трех собственных частот продольных колебаний стержня от длины коррозионного участка. Частоты представлены в безразмерном виде.

Первая частота колебаний (частота основного тона) стержня  $w_1(l)$  уменьшается с увеличением координаты  $l$  до середины стержня, после середины стержня частота возрастает с увеличением длины коррозии. Вторая и третья частоты изменяются волнообразно. Это говорит о том, что при решении обратной задачи может возникнуть неоднозначность решения. Поэтому поиск неизвестных величин проводится с использованием как минимум двух частот, а также с учетом физических свойств стержня.

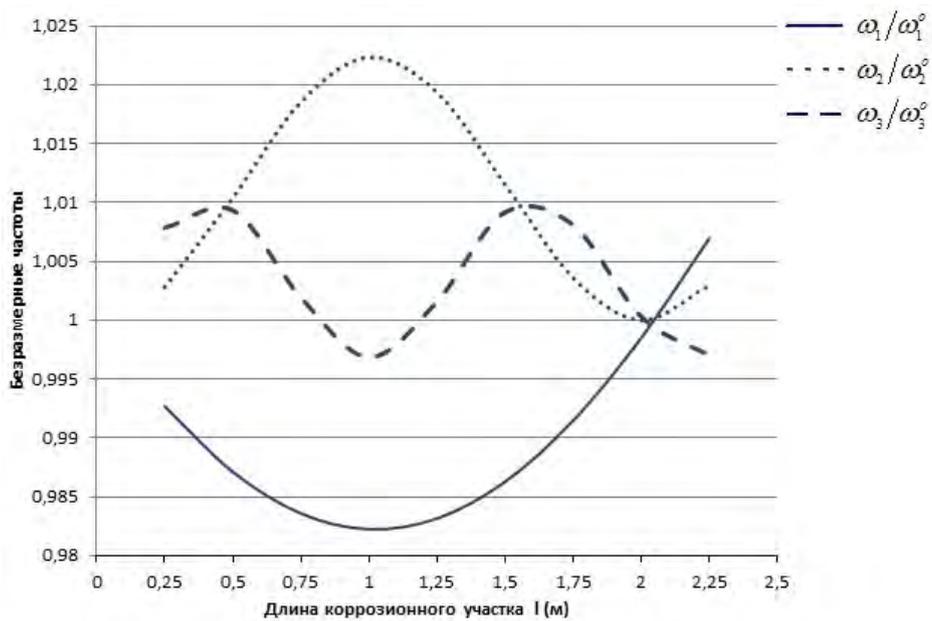


Рис.2. Зависимость собственных частот  $\omega_k$  от  $l$ .

На рисунке 3 показана зависимость безразмерных собственных частот от координаты начала коррозионного участка  $x_c$ . Длина коррозионного участка в данном случае постоянна  $l = 0,5$  м.

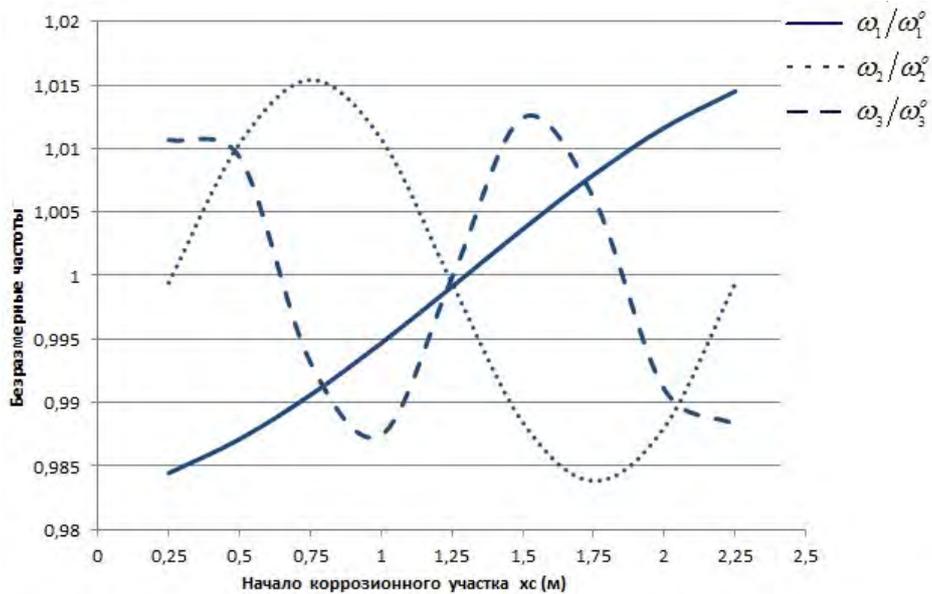


Рис.3. Зависимость собственных частот  $\omega_k$  от  $x_c$ .

По графику видно, что с удалением коррозионного участка от закрепленного конца стержня частота основного тона увеличивается. Вторая и третья частоты изменяются волнообразно, что по аналогии с рисунком 2, говорит о возможности неоднозначности решения обратной задачи.

## 2. Обратная задача: вычисление координаты начала и коэффициента утонения коррозионного участка

Обратная задача заключается в поиске координаты начала коррозионного участка  $x_c$  и коэффициента утонения  $k = S_2/S_1$  по двум собственным частотам продольных колебаний стержня. Чтобы определить  $k$ , необходимо вычислить  $S_2$ .

Постановка обратной задачи аналогична постановке задачи (1) – (4). Искомые параметры  $x_c$ ,  $S_2$  находятся численно из решения системы двух нелинейных уравнений (5) по двум известным собственным частотам колебаний  $w_1, w_2$ :

$$\begin{cases} \sin\left(\frac{w_k l}{c_2}\right) \left[ \left(\frac{E_2 S_2}{c_2}\right)^2 \cos\left(\frac{w_k(L-x_c-l)}{c_1}\right) \left(\frac{E_1 S_1 w_k}{c_1} \cos\left(\frac{w_k x_c}{c_1}\right) + c \sin\left(\frac{w_k x_c}{c_1}\right)\right) - \right. \\ \left. - \left(\frac{E_1 S_1}{c_1}\right)^2 \sin\left(\frac{w_k(L-x_c-l)}{c_1}\right) \left(\frac{E_1 S_1 w_k}{c_1} \sin\left(\frac{w_k x_c}{c_1}\right) - c \cos\left(\frac{w_k x_c}{c_1}\right)\right) \right] + \\ \left. + \frac{E_1 E_2 S_1 S_2}{c_1 c_2} \cos\left(\frac{w_k l}{c_2}\right) \left[ \left(\frac{E_1 S_1 w_k}{c_1}\right)^2 \sin\left(\frac{w_k(L-l)}{c_1}\right) - c \cos\left(\frac{w_k(L-l)}{c_1}\right) \right] = 0, \right. \\ \left. k = 1, 2 \right. \end{cases} \quad (7)$$

Коэффициент утонения коррозионного участка вычисляется по формуле:

$$k = \frac{S_2}{S_1} \quad (8)$$

### Пример 2. Решение обратной задачи

Рассмотрим образец из предыдущего примера. Известны 2 собственные частоты колебаний  $w_1, w_2$ , длина  $L = 3$  м,  $E_1 = E_2 = 21 \cdot 10^{10}$  Па,  $\rho_1 = \rho_2 = 7,87 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Длина коррозионного участка  $l = 0,5$  м.

Численно решая систему (7), найдем  $x_c$  и  $S_2$ . В таблице 1 показаны вычисленные значения, а также коэффициент утонения  $k$ , рассчитанный по формуле (8).

Таблица 1:

$l$ , м	$w_i$ , рад/с	Полученные $x_c$ , м	Площадь $S_2$ , м <sup>2</sup>	Коэфф-т $k$
0,5	2714,768 8020,907	1,5000000	0,02826003	0.9000009

Из таблицы 1 видно, что все параметры восстанавливаются однозначно с хорошей точностью по первым двум собственным частотам продольных колебаний стержня с учетом ограничения на начало коррозионного участка:  $x_c \in [0, L - l]$ .

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ахтямов А. М., Галеева Д. Р.* Определение длины, плотности и модуля упругости коррозионного участка стержня по собственным частотам продольных колебаний // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. №2. С. 398 – 402.
- [2] *Вибрации в технике: Справочник.* В 6-ти т. / Ред. совет: В. Н. Челомей (пред.). – М.: Машиностроение, 1978. – Т. 1. Колебания линейных систем / Под ред. В. В. Болотина. 1978. 352 с, ил.
- [3] *Нордлинг К., Остерман Д.* Справочник по физике для учёного и инженера – СПб.: БХВ-Петербург, 2011. – 528 с.: ил.

УДК 517.955.8

АСИМПТОТИКА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ НЕЙМАНА  
ВНЕ МАЛОЙ ОКРЕСТНОСТИ ОТРЕЗКА

Ершов А. А. (Екатеринбург, ИММ УрО РАН)

§ 1. Постановка задачи

Пусть  $\sigma$  — интервал  $\{(x_1, x_2) : 0 < x_1 < 1, x_2 = 0\}$  на плоскости  $\mathbb{R}^2$ ,  $\bar{\sigma}$  — его замыкание, а  $\sigma_\varepsilon$  — окрестность интервала  $\sigma$ .

Здесь  $\varepsilon > 0$  — малый параметр, характеризующий ширину окрестности  $\sigma_\varepsilon$ , так что  $\bigcap_{\varepsilon > 0} \sigma_\varepsilon = \sigma$ . Точный вид  $\sigma_\varepsilon$  определим следующим образом. Пусть  $\sigma_\varepsilon = \{x : 0 < x_1 < 1, \varepsilon g_-(x_1) < x_2 < g_+(x_1)\}$ , где  $g_\pm(x_1) \in C^\infty(0, 1)$ . Вблизи концов отрезка  $\bar{\sigma}$  также будем предполагать границу  $\partial\sigma_\varepsilon$  гладкой. Это означает, что, например, около точки  $(0, 0)$  уравнение границы  $\partial\sigma_1$  имеет вид  $x_1 = \psi(x_2)$ , где  $\psi(x_2) \in C^\infty$ . Ясно, что  $\psi(0) = \psi'(0) = 0$ ,  $\psi''(0) \geq 0$ , и дополнительно предположим, что  $\psi''(0) > 0$ , т.е. что кривизна кривой  $\partial\sigma_1$  в точке  $(0, 0)$  отлична от нуля. Без ограничения общности будем считать, что  $\psi''(0) = 2$ . Нетрудно показать, что указанные предположения эквивалентны следующим условиям на  $g_\pm(x_1)$ :

$$g_\pm(x_1) = \left( \sum_{j=1}^{\infty} g_j z^j \right)_{z=\pm\sqrt{x_1}}, \quad x_1 \rightarrow 0, \quad g_1 = 1.$$

Аналогичную асимптотику функций  $g_\pm(x_1)$  будем предполагать около другого конца  $\sigma$ , т.е. при  $x_1 \rightarrow 1 - 0$ . Также потребуем, чтобы данные ряды допускали многократное почленное дифференцирование.

Всюду в этой статье будут употребляться обозначения  $x = (x_1, x_2)$ ,  $r = \sqrt{x_1^2 + x_2^2}$ . Посредством  $u(x, \varepsilon) = u(x_1, x_2, \varepsilon)$  будем

обозначать функцию, которая удовлетворяет условиям  $u(x, \varepsilon) \in C^\infty(\mathbb{R}^2 \setminus \sigma_\varepsilon)$ ,

$$\Delta u = 0 \text{ при } x \in \mathbb{R}^2 \setminus \sigma_\varepsilon, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial n} u(x, \varepsilon) = 0 \text{ при } x \in \partial \sigma_\varepsilon, \quad (2)$$

$$u(x, \varepsilon) = x_2 + o(1) \text{ при } r \rightarrow \infty. \quad (3)$$

Цель работы заключается в построении и обосновании асимптотического разложения по малому параметру  $\varepsilon$  функции  $u(x, \varepsilon)$ .

Гидродинамическая интерпретация задачи (1) – (3) следующая. Рассматривается обтекание тела  $\sigma_\varepsilon$  плоским безвихревым потоком идеальной несжимаемой жидкости. Пусть  $u(x_1, x_2, \varepsilon)$  — это потенциал скоростей, так что скорость жидкости  $V = \text{grad } u$ . Тогда функция  $u(x_1, x_2, \varepsilon)$  удовлетворяет уравнению (1) и удовлетворяет условию непротекания (2) на границе тела. Для однозначного определения течения надо задать ещё скорость набегающего потока на бесконечности. Течение с постоянной единичной скоростью, параллельной оси  $x_2$ , соответствует решению  $u(x) = x_2$ , так что физически правильным условием на бесконечности является условие  $u \rightarrow x_2 + O(1)$  при  $r \rightarrow \infty$ . Но без ограничения общности можно считать выполненным условие (3). Отметим, что это условие совпадает с тем, которое было рассмотрено в [1, гл. III, §2], но поскольку мы рассматриваем потенциал скоростей вместо функции тока, то направление обтекания на самом деле перпендикулярно ранее рассмотренному.

## § 2. Внешнее разложение

Внешнее разложение решения задачи (1)–(3) будем искать в виде ряда

$$U = \sum_{k=0}^{\infty} \varepsilon^k u_k(x), \quad u_0(x) = \frac{1}{2} \text{Im} \sqrt{(2x_1 - 1 + 2ix_2)^2 - 1}. \quad (4)$$

Подставляя (4) в условия (1)–(3) и раскладывая их в ряд по малому параметру  $\varepsilon$  с учетом выражения нормали

$$\vec{n} = \pm \left( -\frac{\varepsilon g'_{\pm}(x_1)}{\sqrt{1 + \varepsilon^2 g_{\pm}'^2(x_1)}}, \frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon^2 g_{\pm}'^2(x_1)}} \right),$$

получим, что функции  $u_k(x)$  являются решениями следующих краевых задач:

$$\begin{cases} \Delta u_0 = 0, & x \in \mathbb{R}^2 \setminus \sigma_{\varepsilon}, \\ \frac{\partial u_0}{\partial x_2}(x_1, \pm 0) = 0, & x_1 \in (0, 1), \\ u_0(x, \varepsilon) = x_2 + o(1), & r \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} \Delta u_k = 0, & x \in \mathbb{R}^2 \setminus \sigma_{\varepsilon}, \\ \frac{\partial u_k}{\partial x_2}(x_1, \pm 0) = \left( \sum_{j=0}^k \frac{g_{\pm}^{j+1}(x_1)}{(j+1)!} \cdot \frac{\partial^{j+1} u_{k-j}}{\partial x_2^j \partial x_1}(x_1, \pm 0) \right)'_{x_1}, & x_1 \in (0, 1), \\ u_k(x, \varepsilon) \rightarrow 0, & r \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (6)$$

Как и в [1, гл. III, §2] задача является бисингулярной: функции  $u_k(x)$  имеют возрастающие особенности на краях отрезка  $\bar{\sigma}$ . Кроме того, возникает дополнительная трудность с разрешимостью краевых задач (6) для  $u_k(x)$ .

Плоскость  $\mathbb{R}^2$  с разрезом  $\sigma$  будем обозначать  $\Omega$ , один из концов интервала  $\sigma$  — точку  $(0, 0)$  — будем обозначать  $O$ , а другой конец — точку  $(1, 0)$  — обозначим  $O'$ .

Обозначим через  $\Theta$  полярный угол. Используя конформное отображение  $\Theta = 2\bar{\Theta}$ ,  $r = \bar{r}^2$  в окрестности точки  $O$  и аналогичное отображение в окрестности точки  $O'$ , можно доказать следующую теорему.

**Теорема 1.** *Существуют функции  $u_k(x) \in C^{\infty}(\bar{\Omega} \setminus \{O \cup O'\})$ , которые удовлетворяют соотношениям (5), (6) и имеют асим-*

точечные разложения

$$u_k(x) = \sum_{j=-k+1}^{\infty} d_{j,k} r^{j/2} \cos \frac{j\Theta}{2} + c_{j,k} r^{j/2} \sin \frac{j\Theta}{2}, \quad r \rightarrow 0.$$

и аналогичные асимптотические разложения при  $x \rightarrow O'$ .

При определении каждой функции  $u_k(x)$  для  $k \geq 2$  имеются произвольные постоянные  $d_{-1,k}, d_{-2,k}, \dots, d_{-k+1,k}, d'_{-1,k}, d'_{-2,k}, \dots, d'_{-k+1,k}$ .

### § 3. Внутреннее разложение

В качестве внутренних растянутых переменных возьмем  $\xi = \varepsilon^{-2}x_1$  и  $\eta = \varepsilon^{-2}x_2$ . Посредством  $D$  будем обозначать область  $\{(\xi, \eta) : \xi < \eta^2, \eta \in \mathbb{R}^2\}$ , через  $n_D$  — внутреннюю нормаль к области  $D$ , через  $\rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2}$ . В переменных  $\xi, \eta$  уравнение границы  $\partial\sigma_\varepsilon$  выглядит следующим образом:

$$\eta = \pm\sqrt{\xi} + \varepsilon\Phi_\pm(\xi, \varepsilon),$$

где

$$\Phi_\pm(\xi, \varepsilon) = \left( \sum_{j=0}^{\infty} g_{j+2} \varepsilon^j z^{j+2} \right)_{z=\pm\sqrt{\xi}}, \quad \varepsilon\sqrt{\xi} \rightarrow 0.$$

Внутреннее разложение будем искать в виде

$$V = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon^i v_i(\xi, \eta). \quad (7)$$

Из уравнения (1) следует, что

$$\Delta_{\xi, \eta} v_i = 0.$$

Для первого члена естественно нулевое условие:

$$\left. \frac{\partial v_1}{\partial n_D} \right|_{\partial D} = 0. \quad (8)$$

Подставляя ряд (7) в граничное условие (2), формально приходим к граничным условиям для  $v_i(\xi, \eta)$  при  $i \geq 2$ :

$$\begin{aligned} & \sqrt{1 + \frac{1}{4\xi} \frac{\partial v_i}{\partial n_D}}(\xi, \pm\sqrt{\xi}) = \\ & = \left( \sum_{l=1}^{i-1} \sum_{q=1}^{i-l} \left( \frac{1}{z} c_{q,l,i} \frac{\partial^{q+1} v_l(\xi, z)}{\partial \xi \eta^q} + \tilde{c}_{q,l,i} \frac{\partial^{q+1} v_l(\xi, z)}{\partial \eta^{q+1}} \right) z^{q+i-l} \right)_{z=\pm\sqrt{\xi}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь  $c_{q,l,i}$  и  $\tilde{c}_{q,l,i}$  — некоторые постоянные, которые выражаются через  $g_j$ .

Поведение  $v_i(\xi, \eta)$  на бесконечности определяется из внешних разложений по таблице согласования.

$U \setminus V$	$\varepsilon v_1(\xi, \eta)$	$\varepsilon^2 v_2(\xi, \eta)$	$\varepsilon^3 v_3(\xi, \eta)$	...
$u_0(x)$	$\varepsilon \rho^{1/2} \Phi_{-1,1}(\Theta)$	$\varepsilon^2 \rho \Phi_{-2,2}(\Theta)$	$\varepsilon^3 \rho^{3/2} \Phi_{-3,3}(\Theta)$	...
	$r^{1/2} \Phi_{-1,1}(\Theta)$	$r \Phi_{-2,2}(\Theta)$	$r^{3/2} \Phi_{-3,3}(\Theta)$	
$\varepsilon u_1(x)$	$\varepsilon \Phi_{0,1}$	$\varepsilon^2 \rho \Phi_{-1,2}(\Theta)$	$\varepsilon^3 \rho \Phi_{-2,3}(\Theta)$	...
	$\varepsilon \Phi_{0,1}$	$\varepsilon r^{1/2} \Phi_{-1,2}(\Theta)$	$\varepsilon r \Phi_{-2,3}(\Theta)$	
$\varepsilon^2 u_2(x)$	$\varepsilon \rho^{-1/2} \Phi_{1,1}(\Theta)$	$\varepsilon^2 \Phi_{0,2}$	$\varepsilon^3 \rho^{1/2} \Phi_{-1,3}(\Theta)$	...
	$\varepsilon^2 r^{-1/2} \Phi_{1,1}(\Theta)$	$\varepsilon^2 \Phi_{0,2}$	$\varepsilon^2 r^{1/2} \Phi_{-1,3}(\Theta)$	
$\varepsilon^3 u_3(x)$	$\varepsilon \rho^{-1} \Phi_{2,1}(\Theta)$	$\varepsilon^2 \rho^{-1/2} \Phi_{1,2}(\Theta)$	$\varepsilon^3 \Phi_{0,3}$	...
	$\varepsilon^3 r^{-1} \Phi_{2,1}(\Theta)$	$\varepsilon^3 r^{-1/2} \Phi_{1,2}(\Theta)$	$\varepsilon^3 \Phi_{0,3}$	
...	...	...	...	...

Таблица 1.

В строках данной таблице записаны разложения  $u_k(x)$  при  $r \rightarrow 0$ . В столбцах — асимптотика функций  $v_i(\xi, \eta)$  при  $\rho \rightarrow \infty$ . По этим асимптотикам и из условий (8) и (9) однозначно определяются функции  $v_i(\xi, \eta) \in C^\infty(\bar{D})$  и, тем самым, ранее неопределенные постоянные  $d_{-1,k}, d_{-2,k}, \dots, d_{-k+1,k}$ , при  $k \geq 2$ .

Из аналогичного внутреннего разложения  $V'$  в окрестности точки  $O'$  тем же способом определяются  $d'_{-1,k}, d'_{-2,k}, \dots, d'_{-k+1,k}$  при  $k \geq 2$ .

### § 3. Обоснование асимптотики

Пусть  $\delta$  — фиксированное малое положительное число,  $\chi(x) \in C^\infty(\mathbb{R}^2)$ ,  $\chi(x) = 0$  при  $r > 2\delta$  и  $\chi(x) = 1$  при  $r < \delta$ , а  $\tilde{\chi}(x)$  — аналогичная срезающая функция в окрестности точки  $O'$ . Введём обозначение

$$T_N(x, \varepsilon) = A_{N,x}U + (A_{N,\xi,\eta}V - A_{N,\xi,\eta}A_{N,x}U)\chi(x) + \\ + (A_{N,\xi',\eta'}V' - A_{N,\xi',\eta'}A_{N,x}U)\tilde{\chi}(x) - u(x, \varepsilon),$$

где оператор  $A_{\alpha,x}$  — оператор взятия частичной суммы асимптотического ряда, записанного в переменных  $x$  до степени  $\varepsilon^\alpha$  включительно [1, с. 21].

Заметим, что

$$\Delta T_N = O(\varepsilon^{N-1}), \quad x \in \mathbb{R}^2 \setminus \sigma_\varepsilon, \\ \frac{\partial T_N}{\partial n} = O(\varepsilon^{\frac{N-11}{4}}), \quad x \in \partial\sigma_\varepsilon, \\ T_N \rightarrow 0, \quad r \rightarrow 0.$$

Поэтому, опираясь на работу [2], можно осуществить оценку  $|T_N(x, \varepsilon)|$ , из которой следует следующая теорема.

**Теорема 2.** Пусть  $0 < \gamma < 2$ . Тогда ряд (4) в области  $\mathbb{R}^2 \setminus \{\sigma_\varepsilon \cup \{x : |x - O| > \varepsilon^\gamma\} \cup \{x : |x - O'| > \varepsilon^\gamma\}\}$ , ряд (7) в области  $\mathbb{R}^2 \setminus \{\sigma_\varepsilon \cup \{x : |x - O| < \varepsilon^\gamma\}\}$  и аналогичный ряд в области  $\mathbb{R}^2 \setminus \{\sigma_\varepsilon \cup \{x : |x - O'| < \varepsilon^\gamma\}\}$  являются равномерными асимптотическими разложениями решения задачи (1)-(3).

Работа поддержана грантом РФФИ (проект 15-11-10018).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ильин А.М. Согласование асимптотических разложений решений краевых задач. М.: Наука, 1989.
- [2] Олейник О.А. Об устойчивости задачи Неймана // УМН. 1956. Т. 11. Вып. 1 (67). С. 223–225.

УДК 330.45

ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ  
УРАВНЕНИЙ ЛОТКИ-ВОЛЬТЕРРА К МОДЕЛИРОВАНИЮ  
ЭНЕРГОСИСТЕМЫ РЕГИОНА

**Каширина Е. С. (Уфа, ИСЭИ УНЦ РАН)**

Энергетическая система в любом государстве составляет основу всей экономики. Уровень ее развития во многом определяет количественный и качественный состав хозяйствующих субъектов, периоды экономического роста, падения и стагнации. Наличие проблем в данной сфере Российской Федерации (РФ) подтверждают итоги 2014 г.: суммарное производство электроэнергии в России по данным Госкомстата составило 1064207,3 млн. кВт.\*ч, а потребление – 1064956,1 млн. кВт.\*ч. Кроме того, согласно рейтингу регионов России по уровню энергодостаточности по итогам 2012 года, рассчитанному РИА Рейтинг на основании данных «Системного оператора Единой энергетической системы» и Росстата, из 71 рассмотренного региона РФ (в рейтинг не вошли ряд частично или полностью изолированных от единой энергосистемы регионов) дефицит электроэнергии собственного производства в 2012 году испытывали 49 регионов.

За последние 20 лет эффективность функционирования и темпы развития электроэнергетики РФ и большинства ее регионов существенно снизились, основными причинами чего являются: моральный и физический износ оборудования, отсталость энергетических технологий, сокращение научно-технического потенциала отрасли, недостаток ввода генерирующих мощностей.

На сегодняшний день во многих странах одним из перспективных способов повышения энергетической безопасности является использование возобновляемых источников энергии (ВИЭ), которые помимо очевидных преимуществ, выражающихся в обеспечении энергодефицитных, и зачастую труднодоступных, территорий

электроэнергией, способствуют внедрению и распространению новых технологий, решая тем самым важные социальные и экономические задачи.

Российская Федерация существенно отстает от стран, лидирующих по вводу возобновляемой энергетики (Китай, США, Германия, Испания, Италия, Индия), что объясняется, во-первых, обеспеченностью собственными запасами традиционных топливно-энергетических ресурсов, во-вторых тем, что долгое время ВИЭ не рассматривались на государственном уровне и, как следствие, отсутствовали какие-либо механизмы их поддержки.

Вместе с тем, очевидно, что запасы нефти и газа не безграничны, а на их разведку и освоение новых месторождений требуются немалые затраты. Исследования энергетики России показывают, что более 50% муниципальных образований в нашей стране являются энергодефицитными, и для них существует проблема внутренней энергобезопасности [1]. И хотя традиционные виды топлива ещё долгое время будут играть ведущую роль в энергетической системе нашей страны, ВИЭ следует рассматривать как ее важный элемент, использование которых соответствует принципам устойчивого развития и способствует рациональному использованию имеющихся ресурсов.

В этой связи особую актуальность приобретает проблема выбора наиболее эффективных вариантов использования традиционных и альтернативных источников энергии. Решение этой задачи с учетом сложности системы целесообразно проводить на основе математического моделирования. Одной из основных задач при этом является построение модели, адекватно отражающей соотношение ВИЭ и традиционных источников энергии (ТИЭ) в энергетической системе как всей страны, так и ее отдельных регионов.

Энергетическая система определяется такими свойствами как: сложность, открытость, целеустремленность, иерархичность и др. Вследствие чего математическое описание энергосистем требует

специфических подходов, таких, например, как синергетика. В рамках синергетической науки выработан набор базовых математических моделей, к которым относится модель межвидовой конкуренции Лотки-Вольтерра. Основным достоинством системы Лотки-Вольтерра является то, что она позволяет делать заключения о качественном характере поведения системы на основе упрощенных закономерностей.

В данном исследовании за основу модели использования традиционных и возобновляемых источников энергии принята система дифференциальных уравнений Лотки-Вольтерра:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = ax - mxy, \\ \frac{dy}{dt} = kmxy - cy. \end{cases} \quad (1)$$

Производство электроэнергии на основе использования ВИЭ будем ассоциировать с травоядными животными и обозначать переменной  $x$ , а производство электроэнергии на основе ТИЭ – с плотоядными, обозначая  $y$ . Слагаемое  $ax$  в первом уравнении модели (1) отражает рост производства электроэнергии на основе ВИЭ в отсутствие ТИЭ: очевидно, что в этом случае можно ожидать приращения производства электроэнергии на базе ВИЭ пропорционально уже произведенному количеству электроэнергии. Слагаемое  $-cy$  во втором уравнении объясняется следующим образом. В отсутствие ВИЭ, по сути, исчезает конкурент для производителей электроэнергии на базе ТИЭ, которые могут получать те же прибыли, увеличивая цены на свою продукцию при сокращении объемов производимой электроэнергии.

Слагаемые, пропорциональные произведению  $xy$ , отражают приращения производства электроэнергии от взаимодействия двух видов источников. Учитывая, что производство электроэнергии на основе ТИЭ является более распространенным и обеспечивающим меньшую его стоимость для потребителей, можно предполагать, что потребитель, имея возможность выбора, предпочтет

электроэнергию на основе ТИЭ, что отрицательно скажется на приращении переменной  $x$ , и напротив, положительно - на приращении переменной  $y$ . При этом все объемы потребления, которые «потеряют» производители электроэнергии на базе ВИЭ, очевидно, должны быть обеспечены электроэнергией на базе ТИЭ. Это позволяет принять  $k$  равным 1.

Расчет параметров модели использования ВИЭ и ТИЭ в энергосистеме России проводился на основании данных официальной статистической отчетности РФ за 2000-2010 гг. [2]. Непосредственные расчеты осуществлялись с помощью прикладного пакета программ Mathcad, что позволило получить следующие значения искомых параметров:  $a = 3,9956$ ,  $m = 0,000004$ ,  $c = 0,0172$ . Таким образом, модель использования ВИЭ и ТИЭ в энергосистеме РФ примет вид:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = 3,9956x - 0,000004xy, \\ \frac{dy}{dt} = 0,000004xy - 0,0172y. \end{cases} \quad (2)$$

Хорошую точность модели (2) подтверждают средние ошибки аппроксимации  $A_y = 3,9956\%$ ,  $A_x = 0,000004\%$ .

Синергетический подход предполагает, что в процессе своего развития, состоящего из циклически повторяющихся стадий эволюции и скачка, система постоянно переходит из устойчивого состояния в неустойчивое и обратно. Разным типам равновесных состояний соответствуют различные типы движения в окрестностях равновесия (режимы). Большинство практических работ по синергетике направлено на нахождение устойчивых положений системы и изучение поведения системы вблизи равновесных точек.

На основании системы (2) могут быть определены точки равновесия, которые вычисляются, исходя из условий:

$$\frac{dx}{dt} = 0, \frac{dy}{dt} = 0. \quad (3)$$

Таким образом, у модели (2) существует 2 стационарных состояния: первое –  $x = 0, y = 0$  – соответствует отсутствию выработки электроэнергии, а потому не представляет интереса для исследования, второе –  $x = 944300, y = 4065$  – является особой точкой внутри фазовых кривых – центром. Фазовые траектории в окрестностях стационарного состояния будут представлять собой замкнутые линии. Вблизи особой точки будут наблюдаться незатухающие колебания. Возникновение отрицательной обратной связи проявляется в том, что при уменьшении выработки электроэнергии на базе невозобновляемых источников, наблюдается рост выработки электроэнергии на базе ВИЭ. Поскольку положение равновесия устойчиво, то только сильные флуктуации (такие как, например, внушительные объемы инвестиций в возобновляемую энергетику, введение государством различных поощрительных мер) смогут привести к качественному скачку и изменению структуры электроэнергетики нашей страны.

Исследования модели (2) показали, что максимальное удаление энергетическая система РФ от равновесного состояния в период 2000-2010 гг. наблюдалось в 2008 г. Этот год следует рассматривать как период наилучшей возможности для осуществления качественного «скачка» в энергетической сфере РФ. Однако никаких мер для этого принято не было, и далее энергосистема вернулась в «комфортное» (стационарное) состояние.

Аналогичные расчеты также были проведены по данным за 2008-2014 гг. официальной статистической отчетности Республики Башкортостан, в результате чего построена следующая модель:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = 3,1975x - 0,0001xy, \\ \frac{dy}{dt} = 0,0001xy - 0,0054y. \end{cases} \quad (4)$$

Точность модели (4) подтверждается средними ошибками аппроксимации  $A_y = 0,2651\%$ ,  $A_x = 5,1282\%$ .

На основании системы (4) были определены 2 стационарных

состояния: первое –  $x = 0, y = 0$ ; второе –  $x = 54, y = 31975$ .

Анализ модели (4) показал, что энергетическая система РБ была наиболее близка к точке равновесия в 2008 и 2011 гг., согласно статистическим данным в то время, когда производство и потребления электроэнергии в республике практически совпадало. Максимальное удаление от равновесного состояния наблюдалось в 2009 и 2014 гг. Эти года следовало рассматривать как периоды для осуществления качественного «скачка» в энергетической сфере РБ. Действительно 2009 и 2014 гг. ознаменовались наименьшим производством электроэнергии за рассматриваемый период и экономической нестабильностью в целом, электроэнергетический комплекс требовал поддержки, которая могла вывести ЭС РБ на новый уровень.

Полученные результаты показывают, что система (1) может быть использована для моделирования сложившегося состояния параметров энергетической системы и для прогноза поведения энергосистемы с учетом различных начальных условий.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Фортон В. Е., Попель О. С.* Возобновляемые источники энергии в мире и в России // Материалы I международного форума: Возобновляемая энергетика. Пути повышения энергетической и экономической эффективности REENFOR-2013 (22-23 октября 2013 г.) / Под ред. д.т.н. О.С. Попеля. М.: ОИВТ РАН, 2013. – С. 12–22.
- [2] *Безруких П. П.* Состояние и перспективы использования возобновляемых источников энергии в мире. М.: ИМЭМО РАН, 2013. [Электронный ресурс]. URL: [http://old.imemo.ru/ru/conf/2013/13122013/BEZRUCH\\_13122013.pdf](http://old.imemo.ru/ru/conf/2013/13122013/BEZRUCH_13122013.pdf) (дата обращения: 16.03.2015).

УДК 004

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСПОЗНАВАНИЯ В ОРНИТОЛОГИИ

Мицуков Д. С. (Уфа, БашГУ)

### Введение

Нередко мы встречаемся с задачей распознавания образов. С развитием вычислительной техники эта задача становится реальной и на данный момент распознавание образов применяется во многих областях. Задача распознавания образов нетривиальна и в каждом отдельном случае она может носить абсолютно разный характер. Поговорим о том, что же такое распознавание образов в широком смысле. При решении каких-либо задач, касающихся математического моделирования, используется следующий алгоритм: математическая модель, алгоритм решения, расчёт. Математическую модель построить не всегда просто, а иногда эта задача оказывается попросту неразрешимой. Сложность вычислений, расчётов при создании математической модели очень часто делают процесс решения громоздким. Однако существуют методы решения подобных задач, основанные на другом базовом представлении. Зачастую не требуется строить всю математическую модель, а достаточно ограничиться только какими-то основными, интересующими нас, фрагментами. Таким образом, отбрасываются лишние расчёты, экономится время и ресурсы. Это приводит к задаче распознавания какого-то отдельного интересующего нас образа, а не к задаче создания всей математической модели и её анализа.

### § 1. Постановка задачи

Постановка задачи довольно проста: нужно найти координаты контура ствола и координаты контура пера птицы на изображении

и выдать результат в виде последовательности (массива) точек, описывающих траекторию контуров ствола и самого пера. Суть программы в идентификации птицы по её перу.

## § 2. Определение контура пера

Приступим к распознаванию образов. На вход программы подаётся цветное изображение.



Рис. 1:

Для работы многих функций, которые используются в программе, требуется, перевести цветное изображение в оттенки серого. Затем выполняем операцию наращивания полутонового изображения. Наращивание изображения упрощает обнаружение графических элементов, которые можно принять за предполагаемые объекты. Т.е. они становятся наиболее явно выделены. Следующий этап основной – бинаризация. В программе создаётся бинарное изображение, используя отсечение по порогу яркости. Был использован порог равный 0.3. Данная константа выведена методом подбора. С ней получаются наиболее подходящие бинарные изображения. Изображение будет содержать и лишние объекты, но их не обязательно фильтровать, т.к. дальнейшие преобразования позволяют достигнуть успешного результата без этого. Изображение на данном этапе имеет следующий вид.

Ключевой этап распознавания контура пера - функция `bwtraceboundary` (BW, P, fstep), которая отслеживает контуры объекта на бинар-



Рис. 2:

ном изображении. Параметр  $P$  является двухэлементным вектором, который определяет координаты строки и столбца точки на границе объекта. Параметр  $fstep$  является строкой, определяющей начальное направление поиска для пикселей объекта, связанных с  $P$ . Используются такие обозначения направления поиска 'N' - север, 'NE' - северо-восток. На рисунке представлены все возможные значения параметра  $fstep$ .



Рис. 3:

### § 3. Определение контура ствола пера

Рассматриваем полноцветное изображение. Переводим его в оттенки серого. Используем медианную фильтрацию. Для этого специальная функция создает полутоновое изображение, каждый пиксель которого формируется с помощью маски фильтра. Маска фильтра выбирается размера  $1 \times 30$ . Таким образом, изображение

слегка вытягивается по горизонтали и создаётся эффект размытого изображения. Это обеспечивает возможность выделения горизонтальных линий. Далее нужно перевести текущее изображение в бинарное. Таким образом, мы получаем изображение, содержащее по большей части горизонтальные границы.

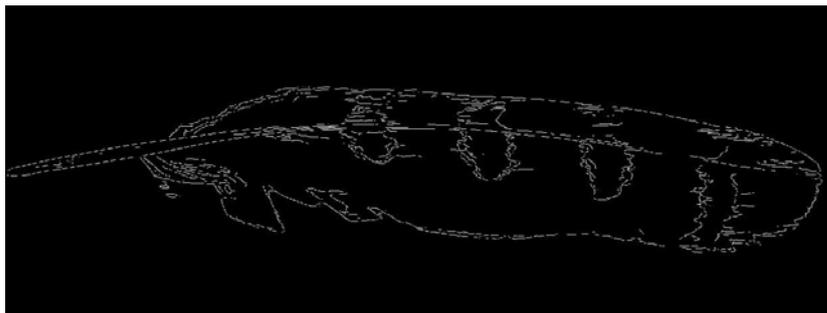


Рис. 4:

Однако среди этих границ есть много лишних, не относящихся к контуру ствола пера. Фильтрация с помощью морфологического фильтра производит эрозию объекта и удаление изолированных пикселей объектов. Далее необходимо произвести наращивание изображения и закрасивание уже найденного контура пера фоновым чёрным цветом. Изображение имеет следующий вид.



Рис. 5:

Теперь необходимо снова применить медианный фильтр, чтобы отфильтровать ненужные объекты, которые оказались соединены со стволом пера. Очевидно, что с большой долей вероятности

ствол пера является наибольшим по длине объектом среди всех присутствующих. Специальная функция удаляет с изображения все объекты, которые имеют длину меньше максимальной. Изображение принимает следующий вид.

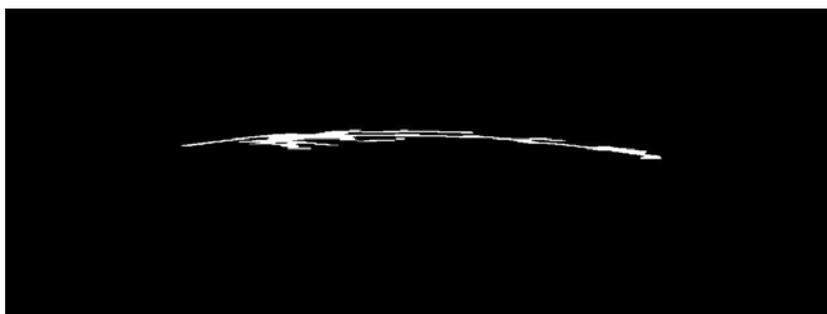


Рис. 6:

Как мы видим, оставшийся объект является стволем пера. Однако из-за применения многочисленных фильтров и бинаризации мы не получаем его полностью. Дальнейшие действия заключаются в получении значений координат граничных пикселей фрагмента объекта с помощью интерполяционного многочлена Лагранжа. Итоговое изображение с зелёной линией контура ствола пера представлено ниже.



Рис. 7:

## Заключение

Подведём итог. Контур пера удалось выделить очень подробно.

Может показаться, что контур ствола пера на последнем изображении выделен не совсем корректно. На самом же деле итоговый массив, объединяющий как контур пера, так и контур ствола пера, скорректирован. Задача распознавания контура ствола пера и контура пера носит нетривиальный характер. Все перья имеют различную окраску, и, разумеется, выше описанный алгоритм должен работать со всеми перьями. Ниже приведено ещё результирующее изображение со всеми необходимыми выделенными контурами.

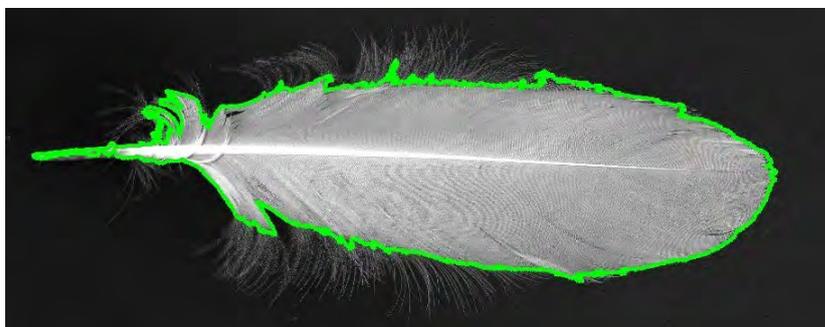


Рис. 8:



Рис. 9:

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Потемкин В. Г.* «Вычисления в среде MATLAB» Диалог-МИФИ, 2004 г.
- [2] *Шульпин Л. М.* «Орнитология», Ленинград, 1940г.

- [3] *Гонсалес Р. С.* «Цифровая обработка изображений в среде MATLAB», М.: Техносфера, 2006г.

О КРАТНОСТИ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ  
НЕВОЗМУЩЕННОГО ОПЕРАТОРА И ЛОКАЛИЗАЦИИ  
СПЕКТРА ФИНИТНОГО ВОЗМУЩЕНИЯ ОДНОЙ КРАЕВОЙ  
ЗАДАЧИ В ПОЛОСЕ

Нугаева И. Г. (Уфа, БашГУ)

Рассмотрим оператор  $L = L_0 + V$  с областью определения  $D = \{u(x, y) \in L^2(\Pi), u(x, 0) = u(x, \pi) = 0\}$ , где  $L_0 = -\Delta u + x^2 u$  задачи Дирихле и  $-\Delta = -\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}$  в пространстве  $L^2(\Pi)$ ,  $V$  - оператор умножения на ограниченную измеримую финитную вещественную функцию,  $\Pi = \{(x, y), x \in \mathbb{R}, 0 \leq y \leq \pi\}$ . Пусть  $P_i^{(2)}$  - ортонормированный проектор на собственное подпространство одномерного гармонического осциллятора, соответствующее собственным значениям  $2i + 1$ ,  $i = 0, 1, 2, \dots$ , то есть  $P_i^{(2)}\varphi = (\varphi, \varphi_i)\varphi_i$  где  $\varphi_i(x) = (2^i i! \sqrt{\pi})^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{2}} H_i(x)$ ,  $H_i(x)$  - многочлены Эрмита. А  $P_l^{(1)}$  - ортонормированный проектор на собственное подпространство одномерного оператора Лапласа задачи Дирихле, соответствующее собственным значениям  $l^2$ ,  $l = 1, 2, \dots$ , то есть  $P_l^{(1)}f = (f, f_l)f_l$ , где  $f_l(y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin ly$ ,  $y \in [0, \pi]$ . См [1], [2]. Тогда для собственных значений  $\lambda_{mk}$  оператора  $L_0$  и соответствующих им проекторов  $P_{mk}$  справедливо следующее утверждение:  
**Лемма 1.** Собственные значения оператора  $L_0$   $\lambda_l = \lambda_{mn} = l^2$ ,  $l = 1, 2, 3, \dots$ , а их кратности

$$\nu_l = \begin{cases} \left[ \frac{\sqrt{l}}{2} \right], & \text{если } \lambda_l \in \left[ \left( 2 \left[ \frac{\sqrt{l}}{2} \right] \right)^2, \left( 2 \left[ \frac{\sqrt{l}}{2} \right] + 1 \right)^2 \right], \\ \left[ \frac{\sqrt{l}}{2} \right] + \frac{(-1)^{l+1}}{2}, & \text{если } \lambda_l \in \left( \left( 2 \left[ \frac{\sqrt{l}}{2} \right] + 1 \right)^2, \left( 2 \left[ \frac{\sqrt{l}}{2} \right] + 2 \right)^2 \right), \end{cases}$$

причем  $P_l = P_{mn} = \sum_{s=1}^{\nu_l} P_s^{(1)(2)} \binom{l}{\frac{l-s^2+1}{2}}$ .

Доказательство: В операторе  $L_0$  разделяя переменные получим сумму двух одномерных операторов:

$$L_0 u = L_1 u + L_2 u$$

где  $L_1$  - одномерный гармонический осциллятор в гильбертовом пространстве  $L^2(\mathbb{R})$ , а  $L_2$  - одномерный оператор Лапласа задачи Дирихле.

Решая, спектральную задачу вида  $L_0 u = \lambda u$ , находим, что собственные значения оператора  $L_0$  имеют вид  $\lambda_{mn} = 2m + 1 + n^2$ ,  $m = 0, 1, 2, \dots$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Так как собственные значения оператора зависят от двух целочисленных переменных, легко заметить, что имеются кратные собственные значения. Фиксируем  $n = 1$ ,  $\lambda_{m1} = 2m + 2$ , то есть пробегает все четные целые, начиная с 2. Фиксируем  $n = 2$ ,  $\lambda_{m2} = 2m + 5$ , то есть пробегает все нечетные целые, начиная с 5. Значит,  $\lambda_{mn}$  принимает целые значения  $2 \cup [4, +\infty)$ . Вычислим кратность каждого  $\lambda_{mn}$ . Обозначим  $\lambda_{mn} = \lambda_l = l$ . Так как  $l = 2$  - однократное собственное значение, мы будем рассматривать только  $l = 4, 5, 6, \dots$

Дадим разбиение полуинтервала  $[4, +\infty)$  вида  $[(2n)^2; (2n + 1)^2] \cup ((2n + 1)^2; (2n + 2)^2)$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ .

Рассмотрим  $\lambda_{mn} \in [(2n)^2; (2n + 1)^2]$ . Причем  $\lambda_{mn}$  представим в виде  $\lambda_{mn}^{(1)} = (2n)^2 + 2m + 1$ ,  $m = 0, 1, \dots, 2n$ . Так как  $\lambda_{mn}^{(1)}$  - нечетное число, то имеет место представление  $\lambda_{mn}^{(1)} = (2n)^2 + 2m + 1 = (2k)^2 + 2s + 1$ , откуда  $s = 2(n^2 - k^2) + m$ , причем  $k = 1, 2, \dots, n$ . Следовательно, кратность  $\lambda_{mn}^{(1)}$  при каждом  $m = 0, 1, \dots, 2n$  равна  $n$ .

Рассмотрим  $\lambda_{mn} \in ((2n + 1)^2; (2n + 2)^2]$ . Причем  $\lambda_{mn}$  представим в виде  $\lambda_{mn}^{(2)} = (2n + 1)^2 + 2m$ ,  $m = 0, 1, \dots, 2n$ . Так как  $\lambda_{mn}^{(2)}$  - четное число, то имеет место представление  $\lambda_{mn}^{(2)} = (2n + 1)^2 + 2m = (2k + 1)^2 + 2s + 1$ , откуда  $s = 2(n^2 - k^2 - k) + m - 1$ , причем  $k = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ . Следовательно, кратность  $\lambda_{mn}^{(2)}$  при каждом  $m = 0, 1, \dots, 2n$  равна  $n$ .

Рассмотрим  $\lambda_{mn} \in ((2n)^2; (2n+1)^2)$ . Причем  $\lambda_{mn}$  представим в виде  $\lambda_{mn}^{(3)} = (2n+1)^2 + 2m + 1$ ,  $m = 0, 1, \dots, 2n$ . Так как  $\lambda_{mn}^{(3)}$  - четное число, то имеет место представление  $\lambda_{mn}^{(3)} = (2n+1)^2 + 2m + 1 = (2k+1)^2 + 2s + 1$ , откуда  $s = 2(n^2 - k^2 + n - k) + m$ , причем  $k = 0, 1, 2, \dots, n$ . Следовательно, кратность  $\lambda_{mn}^{(3)}$  при каждом  $m = 0, 1, \dots, 2n$  равна  $n + 1$ .

Рассмотрим  $\lambda_{mn} \in ((2n)^2; (2n+1)^2)$ . Причем  $\lambda_{mn}$  представим в виде  $\lambda_{mn}^{(4)} = (2n+1)^2 + 2m$ ,  $m = 0, 1, \dots, 2n$ . Так как  $\lambda_{mn}^{(4)}$  - нечетное число, то имеет место представление  $\lambda_{mn}^{(4)} = (2n+1)^2 + 2m = (2k)^2 + 2s + 1$ , откуда  $s = 2(n^2 - k^2 + n) + m$ , причем  $k = 0, 1, 2, \dots, n$ . Следовательно, кратность  $\lambda_{mn}^{(4)}$  при каждом  $m = 0, 1, \dots, 2n$  равна  $n$ .

Чтобы найти  $\nu_l$ , разрешим двойное неравенство  $(2n)^2 \leq l \leq (2n+1)^2$  и получим, что  $n = \left\lfloor \frac{\sqrt{l}}{2} \right\rfloor$ . На основе предыдущих выводов, получаем искомую формулу. На основании методики работы [1] устанавливаем справедливость следующих утверждений о локализации спектра оператора  $L$ :

**Лемма 2.** При  $n \gg 1$  справедлива асимптотическая оценка  $\|P_n V\| = O\left(\frac{1}{\sqrt[4]{n}}\right)$ .

**Лемма 3.** Пусть  $n \gg 1$ , тогда для собственных значений  $z$  оператора  $L$ , лежащих в окрестности точки  $\lambda_n$  верно,  $|z - \lambda_n| \leq \frac{const}{\sqrt{n}}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фазуллин З. Ю. Муртазин Х. Х. Регуляризованный след двумерного гармонического осциллятора // Математический сборник. 2001. Т. 192. № 5. С. 87–124.
- [2] Владимиров В. С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1981.

УДК 517.9

ФОРМУЛЫ ЛЕФШЕЦА ДЛЯ ПОТОКОВ НА  
МНОГООБРАЗИЯХ СО СЛОЕНИЕМ

Павленко В. А. (Уфа, БГАУ)

**Введение**

Классическая формула Лефшеца была установлена впервые Лефшецом в 1926 году для непрерывного отображения конечномерного компактного топологического многообразия. Эта формула связывает некоторый гомотопический инвариант отображения (число Лефшеца) с его неподвижными точками.

Естественно возникает вопрос о формулах Лефшеца для потоков (то есть, для динамических систем с непрерывным временем), которые связывают некоторые инварианты потока с его замкнутыми орбитами. Напомним, что орбитой потока  $T = \{T_t : X \rightarrow X, t \in \mathbb{R}\}$  на многообразии  $X$ , проходящей через точку  $x \in X$ , называется множество  $O_x = \{T_t(x) \in X : t \in \mathbb{R}\}$ . Орбита  $O_x$  называется замкнутой, если  $T_t(x) = x$  для некоторого  $t \neq 0$  и  $O_x \neq \{x\}$  (т.е.  $x$  не является неподвижной точкой потока). Оказалось, что доказать такую формулу Лефшеца для произвольного потока нельзя. Как показано Вилсоном, любой поток на замкнутом многообразии размерности  $\geq 3$ , не имеющий неподвижных точек, можно деформировать в классе таких потоков так, что полученный поток не будет иметь замкнутых орбит. Поэтому для вывода формул Лефшеца необходимо накладывать ограничения на исследуемый класс потоков. Одним из таких классов является класс потоков, сохраняющий слоение. Такие потоки и формула Лефшеца для них были предложены Денингером в пленарном докладе на Международном конгрессе математиков в Берлине в 1998 году. Интерес Денингера к подобным формулам Лефшеца

связан с замеченными им аналогиями таких формул с явными формулами следов в теории чисел. Эти аналогии были использованы Денингером при разработке подхода к доказательству гипотезы Римана. В случае, когда поток не имеет неподвижных точек, формула Лефшеца, предложенная Денингером в качестве гипотезы, была доказана Х.А. Альваресом Лопесом и Ю.А. Кордюковым.

Позднее Денингер показал, что, если мы хотим интерпретировать явную формулу следов для дзета-функции Римана как формулу Лефшеца для некоторого потока, сохраняющего слоение, то этот поток обязательно должен иметь неподвижные точки. Поэтому разработка подходов к выводу формул Лефшеца для потоков на многообразиях со слоением, имеющих неподвижные точки, является актуальной и интересной задачей, что и является целью данной работы.

## § 1. Алгебра сингулярных интегральных операторов

Пусть  $X$  — гладкое компактное многообразие размерности  $n$ ,  $X^0$  — гладкое подмногообразие коразмерности один,  $E$  — эрмитово векторное расслоение на  $X$ . Предположим, что на  $X$  задана риманова метрика  $g_X$ , и нормальное расслоение  $N(X^0) := TX/TX^0 \cong (TX^0)^\perp$  ориентировано. Зафиксируем гладкую положительную плотность  $|dx^0|$  на  $X^0$ .

Нам понадобятся некоторые специальные координаты на  $X$ , определенные вблизи  $X^0$ . Пусть  $\exp : N(X^0) \rightarrow X$  — экспоненциальное отображение римановой метрики  $g_X$  для подмногообразия  $X^0$ . Можно рассматривать  $X^0$  как подмногообразие в  $N(X^0)$  (в качестве нулевого сечения). Существует такая окрестность  $U \supset X^0$  в  $N(X^0)$ , что ограничение  $\exp|_U$  на  $U$  является диффеоморфизмом  $U$  на некоторую окрестность  $\exp(U) =: V$  подмногообразия  $X^0$  в  $X$ , называемую трубчатой окрестностью подмногообразия  $X^0$ . Каждой точке  $p \in V$  можно поставить в

соответствие пару  $(x, x^0) \in N(X^0)$ , где  $x^0 \in X^0$  и  $x \in N_{x^0}(X^0)$ ,  $\exp(x) = p$ . Легко показать, что точка  $p$  однозначно задается парой  $(x, x^0)$ , где  $x \in \mathbb{R}$ ,  $x^0 \in X^0$ . Без потери общности можно считать, что  $p \in V \Leftrightarrow x \in (-\varepsilon, \varepsilon)$  при некотором  $\varepsilon > 0$ . Мы будем называть отображение  $V \rightarrow (-\varepsilon, \varepsilon) \times X^0$ ,  $p \mapsto (x, x^0)$  нормальной системой координат около  $X^0$ . Если  $E$  — эрмитово векторное расслоение на  $X$ , то можно предположить, что  $E_{(x, x^0)} \cong E_{(0, x^0)} = E_{x^0}^0$  для любого  $x \in (-\varepsilon, \varepsilon)$ , где  $E^0$  — ограничение расслоения  $E$  на  $X^0$ ,  $E_p$  — слой расслоения  $E$  в точке  $p \in X$ . В таком случае скажем, что на  $\exp(U)$  задана адаптированная тривиализация расслоения  $E$ .

Рассмотрим оператор

$$A : C_0^\infty(X \setminus X^0, E \otimes \Omega_X^{\frac{1}{2}}) \rightarrow C^\infty(X \setminus X^0, E \otimes \Omega_X^{\frac{1}{2}})$$

с ядром

$$k_A \in C^\infty\left((X \times X) \setminus (\{X^0 \times X\} \cup \{X \times X^0\}), \mathcal{L}(E) \otimes \Omega_{X \times X}^{\frac{1}{2}}\right),$$

где  $\Omega_X^{\frac{1}{2}}$  — расслоение полуплотностей на  $X$ ,  $\mathcal{L}(E)$  — векторное расслоение на  $X \times X$ , слой которого в точке  $(p_1, p_2) \in X \times X$  состоит из линейных отображений из  $E_{p_2}$  в  $E_{p_1}$ . Действие  $A$  на полуплотность  $\mu \in C_0^\infty(X \setminus X^0, E \otimes \Omega_X^{\frac{1}{2}})$  задается формулой:

$$A\mu = \int_X k_A \mu. \quad (1)$$

Возьмем нормальную систему координат с координатами  $(x, x^0) \in (-\varepsilon, \varepsilon) \times X^0$  и адаптированную тривиализацию расслоения  $E$  в трубчатой окрестности  $V$  подмногообразия  $X^0$ . Пусть  $(x_1, x_2, x_1^0, x_2^0) \in (-\varepsilon, \varepsilon) \times (-\varepsilon, \varepsilon) \times X^0 \times X^0$  — соответствующие координаты на  $V \times V$ . Запишем ядро  $k_A$  в виде

$$k_A = K_A(x_1, x_2, x_1^0, x_2^0) \left| \frac{dx_1}{x_1} \frac{dx_2}{x_2} dx_1^0 dx_2^0 \right|^{\frac{1}{2}},$$

где  $K_A(x_1, x_2, x_1^0, x_2^0)$  — линейное отображение из  $E_{(x_2, x_2^0)} \cong E_{x_2^0}^0$  в  $E_{(x_1, x_1^0)} \cong E_{x_1^0}^0$ . На множестве  $(V \setminus X^0) \times (V \setminus X^0)$  введем систему координат  $(x, s, x_1^0, x_2^0) \in ((-\varepsilon, \varepsilon) \setminus \{0\}) \times (\mathbb{R} \setminus \{0\}) \times X^0 \times X^0$  по формулам  $x = x_1$  и  $s = \frac{x_1}{x_2}$ . В этой системе координат ядро  $k_A$  принимает вид

$$k_A = \tilde{K}_A(x, s, x_1^0, x_2^0) \left| \frac{dx}{x} \frac{ds}{s} dx_1^0 dx_2^0 \right|^{\frac{1}{2}},$$

где для любого  $(x, s, x_1^0, x_2^0) \in (-\varepsilon, \varepsilon) \times (\mathbb{R} \setminus \{0\}) \times X^0 \times X^0$

$$\tilde{K}_A(x, s, x_1^0, x_2^0) = K_A(x, \frac{x}{s}, x_1^0, x_2^0) : E_{x_2^0}^0 \rightarrow E_{x_1^0}^0. \quad (2)$$

**Определение 1.** Скажем, что  $A \in \mathcal{K}(X, X^0, E)$ , если выполнены следующие условия:

1. Для любого  $\varepsilon > 0$  найдется  $\delta > 0$ , такое что, если  $\varrho(p_1, X^0) > \varepsilon$ ,  $\varrho(p_2, X^0) < \delta$  или  $\varrho(p_2, X^0) > \varepsilon$ ,  $\varrho(p_1, X^0) < \delta$ , то  $k_A(p_1, p_2) = 0$  (здесь  $\varrho$  обозначает геодезическое расстояние, определенное метрикой  $g_X$ ).
2. Функция  $\tilde{K}_A(x, s, x_1^0, x_2^0)$ , определяемая формулой (2), является гладкой на  $(-\varepsilon, \varepsilon) \times (\mathbb{R} \setminus \{0\}) \times X^0 \times X^0$  (в частности, при  $x = 0$ ).
3. Существуют такие  $m, M$ ,  $0 < m < M < \infty$ , что носитель функции  $\tilde{K}_A$  содержится в множестве всех  $(x, s, x_1^0, x_2^0) \in ((-\varepsilon, \varepsilon) \setminus \{0\}) \times (\mathbb{R} \setminus \{0\}) \times X^0 \times X^0$  таких, что  $m < |s| < M$ .

Множество  $\mathcal{K}(X, X^0, E)$  является алгеброй.

Плотность  $\mu \in C^\infty(X \setminus X^0, \Omega_X)$  называется гладкой относительной плотностью, если в нормальной системе координат около  $X^0$  она имеет вид:

$$\mu = u(x, x^0) \left| \frac{dx}{x} dx^0 \right|, \quad (x, x^0) \in (-\varepsilon, \varepsilon) \times X^0, \quad (3)$$

где  $u$  — гладкая функция на  $(-\varepsilon, \varepsilon) \times X^0$ . Для гладкой относительной плотности  $\mu$  определим плотность  $\mu|_{X^0}$  на  $X^0$  следующим образом. Если записать  $\mu$  в виде (3), то  $\mu|_{X^0} = u(0, x^0)|dx^0|$ .

**Определение 2.** Регуляризованный интеграл гладкой относительной плотности  $\mu$  по  $X$  определяется формулой

$$\int_X^r \mu = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( \int_{\substack{X \\ \rho(p, X^0) > \varepsilon}} \mu + 2 \ln \varepsilon \int_{X^0} \mu|_{X^0} \right). \quad (4)$$

Можно показать, что предел в правой части формулы (4) существует.

Для ядра  $k_A$  оператора  $A \in \mathcal{K}(X, X^0; E)$  естественно определяется его ограничение на диагональ  $\Delta = \{(p, p) \in X \times X : p \in X\} \cong X$  как матричнозначная плотность  $k_A|_{\Delta} \in C^\infty(X \setminus X^0, \mathcal{L}(E) \otimes \Omega_X)$ . Ее поточечный след  $\text{tr } k_A|_{\Delta}$  является гладкой относительной плотностью на  $X$ , что позволяет дать следующее определение.

**Определение 3.** Регуляризованный след оператора  $A \in \mathcal{K}(X, X^0, E)$  с ядром  $k_A$  определяется по формуле

$$\text{r-Tr}(A) = \int_X^r \text{tr } k_A|_{\Delta}.$$

Прежде чем сформулировать теорему о регуляризованном следе коммутатора операторов из  $\mathcal{K}(X, X^0, E)$ , введем понятие определяющего семейства.

**Определение 4.** Определяющим оператором, ассоциированным с оператором  $A \in \mathcal{K}(X, X^0, E)$ , называется оператор  $I(A)$ , действие которого на полуплотность  $\mu \in C_0^\infty((\mathbb{R} \setminus \{0\}) \times X^0, \pi_2^* E^0 \otimes$

$\Omega_{(\mathbb{R}\setminus\{0\})\times X^0}^{\frac{1}{2}}$  вида  $\mu = u(x, x^0) \left| \frac{dx}{x} dx^0 \right|^{\frac{1}{2}}$  задается формулой:

$$I(A)\mu = I(A)u(x, x^0) \left| \frac{dx}{x} dx^0 \right|^{\frac{1}{2}} \in C_0^\infty((\mathbb{R}\setminus\{0\})\times X^0, \pi_2^*E^0 \otimes \Omega_{\mathbb{R}\setminus\{0\}\times X^0}^{\frac{1}{2}}),$$

где

$$I(A)u(x, x^0) = \int_{X^0} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{K}_A(0, s, x^0, x_1^0) u\left(\frac{x}{s}, x_1^0\right) \frac{ds}{s} dx_1^0,$$

$$x \in \mathbb{R} \setminus \{0\}, x^0 \in X^0.$$

Здесь  $\pi_2^*E^0$  обозначает расслоение на  $(\mathbb{R}\setminus\{0\})\times X^0$ , являющееся поднятием расслоения  $E^0$  при проекции  $\pi_2 : (\mathbb{R}\setminus\{0\})\times X^0 \rightarrow X^0$ :  $(\pi_2^*E^0)_{(x, x^0)} = E_{x^0}^0$ .

**Определение 5.** Определяющими семействами оператора  $A \in \mathcal{K}(X, X^0, E)$  называются семейства  $\{I^\pm(A, \lambda) : \lambda \in \mathbb{C}\}$  интегральных операторов в пространстве  $C^\infty(X^0, E^0)$  с гладкими ядрами, задающимися формулами:

$$K_{I^+(A, \lambda)}(x_1^0, x_2^0) = \int_0^{+\infty} s^{-i\lambda} \tilde{K}_A(0, s, x_1^0, x_2^0) \frac{ds}{s} : E_{x_2^0}^0 \rightarrow E_{x_1^0}^0,$$

$$K_{I^-(A, \lambda)}(x_1^0, x_2^0) = \int_{-\infty}^0 |s|^{-i\lambda} \tilde{K}_A(0, s, x_1^0, x_2^0) \frac{ds}{|s|} : E_{x_2^0}^0 \rightarrow E_{x_1^0}^0.$$

**Теорема 1.** Если  $A \in \mathcal{K}(X, X^0, E)$  и  $B \in \mathcal{K}(X, X^0, E)$ , то

$$\text{r-Tr}([A, B]) = -\frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Tr}(\partial_\lambda I^+(A, \lambda) \circ I^+(B, \lambda) + \partial_\lambda I^-(A, \lambda) \circ I^-(B, \lambda)) d\lambda,$$

где  $\text{Tr}$  означает след интегрального оператора в пространстве  $C^\infty(X^0, E^0)$ .

## § 2. Формулы Лефшеца

Рассмотрим формулы Лефшеца для потоков с неподвижными точками на многообразиях со слоением в двух случаях: первый случай — это слоение, задаваемого слоями расслоения над окружностью. Второй случай — это простейший модельный случай нетривиального слоения (рассматривается слоение типа Роба на двумерном торе).

В первом случае имеем слоение  $\mathcal{F}$  на гладком компактном многообразии  $X$  задается слоями расслоения  $\pi : X \rightarrow S^1$  над окружностью  $S^1$ . На  $X$  мы рассматриваем поток  $T = \{T_t : X \rightarrow X, t \in \mathbb{R}\}$ , удовлетворяющий условиям:

(P1) Для любого  $t \in \mathbb{R}$  диффеоморфизм  $T_t$  отображает каждый слой слоения  $\mathcal{F}$  в какой-либо (возможно, другой) слой.

(P2) Поток  $T$  имеет конечное число неподвижных точек, которые просты.

(P3) Орбиты потока  $T$  трансверсальны ко всем слоям слоения, кроме тех слоев, которые содержат неподвижные точки потока.

В качестве отмеченного гладкого подмногообразия  $X^0$  возьмем объединение слоев расслоения  $\pi$ , содержащих неподвижные точки потока. Можно доказать, что операторы  $T_f \circ P_{\mathcal{H}^u(\mathcal{F})}$  принадлежат  $\mathcal{K}(X, X^0, \Lambda^u(T\mathcal{F}))$ . Поэтому мы можем определить регуляризованную функцию Лефшеца  $L_r(T) \in \mathcal{D}'(\mathbb{R})$  по формуле

$$\langle L_r(T), f \rangle = \sum_{u=0}^{n-1} (-1)^u \text{r-Tr}(T_f \circ P_{\mathcal{H}^u(\mathcal{F})}), \quad f \in C_0^\infty(\mathbb{R}).$$

Согласно условию (P1) существует такой поток  $\bar{T}$  на  $S^1$ , что  $\pi(T_t(x)) = \bar{T}_t(\pi(x))$  для любого  $x \in X$ . Запишем инфинитезимальный генератор  $\bar{V} = \frac{d}{dt}\bar{T}_t|_{t=0}$  потока  $\bar{T}$  в виде  $\bar{V}(y) = a(y)\frac{\partial}{\partial y}, y \in S^1$ , где  $a \in C^\infty(S^1)$ . По условию (P3) поток  $\bar{T}$  имеет конечное число неподвижных точек  $\alpha_1, \dots, \alpha_k \in S^1$ , причем  $a(\alpha_j) = 0$  и  $a'(\alpha_j) \neq 0$  для любого  $j = 1, \dots, k$ .

**Теорема 2.** *Имеет место формула*

$$L_r(T) = \chi(F) \int_{S^1}^r \frac{dy}{|a(y)|} \delta_0,$$

где  $\chi(F)$  — эйлерова характеристика типичного слоя  $F$  расслоения  $\pi$ , и регуляризованный интеграл определяется подмногообразием  $\{\alpha_1, \dots, \alpha_k\} \subset S^1$ .

Во втором случае имеем слоение  $\mathcal{F}$  на двумерном торе  $X = \mathbb{T}^2 = \mathbb{R}^2 / (2\mathbb{Z} \times \mathbb{Z})$ , подъем которого на  $\mathbb{R}^2$  при естественном отображении  $\mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{Z}^2$ , слоение  $\tilde{\mathcal{F}}$  на  $\mathbb{R}^2$ , задается множествами уровня отображения  $p : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ ,  $p(y, z) = e^z \cos\left(\frac{\pi}{2}y\right)$ . Данное слоение имеет один компактный слой  $X^0 = \{(y, z) \in \mathbb{T}^2 : y = 1\}$ , все другие слои некомпактны и наматываются на него. Отметим, что слоение  $\mathcal{F}$  не является трансверсально ориентируемым. Рассмотрим поток, удовлетворяющий сформулированным выше условиям (P1), (P2), (P3). Неподвижные точки такого потока принадлежат  $X^0$ . Можно показать, что для любого  $t \in \mathbb{R}$  отображение  $dT_t : TX/T\mathcal{F} \rightarrow TX/T\mathcal{F}$  имеет вид  $v \mapsto e^{\alpha t}v$  с некоторым  $\alpha \neq 0$ . Поток имеет единственную замкнутую орбиту  $y = 0$  с примитивным периодом  $T = \frac{1}{\alpha}$ .

В данном случае оператор  $T_f \circ P_{\mathcal{H}^u(\mathcal{F})}$ , вообще говоря, не принадлежит алгебре  $\mathcal{K}(X, X^0, \Lambda^u(T\mathcal{F}))$ . Поэтому мы рассматриваем сглаженную регуляризованную функцию Лефшеца. Обозначим через  $\mathcal{A}$  множество функций  $\phi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ , продолжающихся до целых функций на всей комплексной плоскости, таких, что для любого компакта  $K \subset \mathbb{R}$  множество функций  $x \mapsto \phi(x+iy)$ ;  $y \in K$  ограничено в пространстве Шварца  $S(\mathbb{R})$ . Зафиксируем четную функцию  $\phi \in \mathcal{A}$  вида  $\phi(x) = \psi(x^2)$ ,  $x \in \mathbb{R}$ , где  $\psi \in C^\infty(\mathbb{R})$ . Для любых  $t > 0$  и  $f \in C_0^\infty(\mathbb{R})$  определим операторы  $C_{t,\psi,f}^u : \Omega^u(\mathcal{F}) \rightarrow \Omega^u(\mathcal{F})$ ,  $u = 0, 1$  по формуле  $C_{t,\psi,f}^u = T_f \circ \psi(t\Delta_{\mathcal{F}}^u)^2$ , где  $\Delta_{\mathcal{F}}^u$  — послойный оператор Лапласа в  $\Omega^u(\mathcal{F})$ . Можно доказать, что оператор

$C_{t,\psi,f}^u$ ,  $u = 0, 1$  принадлежит алгебре  $\mathcal{K}(X, X^0, \Lambda^u(T\mathcal{F}))$ , и поэтому существует регуляризованный след  $\text{r-Tr}(C_{t,\psi,f}^u)$ . Сглаженная регуляризованная функция Лефшеца  $L_{t,\psi} \in D'(\mathbb{R})$  определяется формулой

$$\langle L_{t,\psi}, f \rangle = \text{r-Tr}(C_{t,\psi,f}^0) - \text{r-Tr}(C_{t,\psi,f}^1), \quad f \in C_0^\infty(\mathbb{R}).$$

Явное вычисление функции  $L_{t,\psi}$  представляется достаточно сложной задачей. Пока сделан первый шаг, а именно, мы вычисляем ее производную по  $t$ , что дает следующую формулу типа МакКина-Зингера.

**Теорема 3.** *Для любого  $t > 0$  имеет место формула*

$$\left\langle \frac{d}{dt} L_{t,\psi}, f \right\rangle = \sum_{n \in \mathbb{Z}} c_n(t, \psi) f\left(\frac{n}{\alpha}\right), \quad f \in C_0^\infty(\mathbb{R}),$$

где коэффициенты  $c_n(t, \psi)$  определяются громоздкими явными формулами.

Подробные доказательства основных и в вспомогательных теорем см. в работах [1, 2].

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кордюков Ю. А., Павленко В. А. Сингулярные интегральные операторы на многообразии с отмеченным подмногообразием // Уфимск. метем. журн. Т. 6, 3 С. 35–71.
- [2] Кордюков Ю. А., Павленко В. А. О формулах Лефшеца для потоков на многообразиях со слоением // Уфимск. метем. журн. Т. 7, 2 С. 71–106.

УДК 517.52

## ОПЕРАТОР ОБОБЩЕННОГО ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ

Рахимова А. И., Напалков В. В. (Уфа, БашГУ)

В математической физике важную роль играет пространство Фока.  $H(\mathbb{C})$  — пространство целых функций с топологией компактной сходимости. Любые функции  $f(z)$  и  $g(z)$  из пространства  $H(\mathbb{C})$  раскладываются в ряды Тейлора на всей комплексной плоскости, следовательно, их можно записать в виде  $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ ,

$$g(z) = \sum_{m=0}^{\infty} b_m z^m.$$

Обобщенное пространство Фока имеет вид:

$$F_{\beta} = \{f(z) \in H(\mathbb{C}) : \|f\|^2 = \frac{1}{\pi^{\frac{2}{\beta}} \Gamma(\frac{2}{\beta})} \int_{\mathbb{C}} |f(z)|^2 e^{-|z|^{\beta}} d\mu < \infty\}, \beta > 0,$$

где  $d\mu$  — мера Лебега на плоскости. Это пространство гильбертово со скалярным произведением

$$(f, g) = \frac{1}{\pi^{\frac{2}{\beta}} \Gamma(\frac{2}{\beta})} \int_{\mathbb{C}} f(z) \overline{g(z)} e^{-|z|^{\beta}} d\mu,$$

где  $f(z), g(z) \in F_{\beta}$ . Функции  $e_n(z) = \sqrt{\frac{\Gamma(\frac{2}{\beta})}{\Gamma(\frac{2}{\beta}(n+1))}} z^n, n = \overline{(0; +\infty)}$ , образуют в нем ортонормированный базис.

Введем обозначение  $k = \frac{2}{\beta}$ . Возьмем функции  $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \in F_{\beta}$

и  $g(z) = \sum_{m=0}^{\infty} b_m z^m \in F_{\beta}$ . Рассматриваем оператор  $S = z \cdot$  умножения на переменную  $z$ , действующий по правилу  $Sf : f(z) \rightarrow z \cdot f(z), f(z) \in F_{\beta}$ . Нужно описать сопряженный ему оператор в обобщенном пространстве Фока. Сопряженный оператор  $S^*$  получается из соотношения  $(Sf, g) = (f, S^*g)$ .

В дальнейшем мы используем оператор обобщенного дифференцирования. Возьмем последовательность комплексных чисел  $\{m_n\}_{n=0}^{\infty}$  таких, что  $m_0 = 0$ ,  $m_n \neq 0$  при  $n \geq 1$  и  $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|m_n|} < \infty$ .

Рассматриваем функцию  $f(z)$  такую, что  $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \in H(\mathbb{C})$ .

Оператором обобщенного дифференцирования, порожденным последовательностью  $\{m_n\}_{n=0}^{\infty}$ , называется оператор  $D$ , который действует по правилу  $Df(z) = \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} a_n m_n z^n$ . В силу условий на последовательность  $\{m_n\}_{n=0}^{\infty}$  оператор  $D$  действует из пространства  $H(\mathbb{C})$  в пространство  $H(\mathbb{C})$  линейно и непрерывно. (см. [1])

*Теорема 1.* Оператор, сопряженный к оператору  $S = z \cdot$  умножения на переменную  $z$   $Sf(z) = z \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ , имеет вид  $S^*g(z) =$

$$Dg(z) = \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} b_n m_n z^n, \text{ где } m_n = \frac{\Gamma(\frac{2}{\beta}(n+1))}{\Gamma(\frac{2}{\beta}n)}, n \geq 1, m_0 = 0. \text{ (см. [1])}$$

*Теорема 2.* Оператор, сопряженный к оператору  $S = z \cdot$  умножения на переменную  $z$ , имеет вид  $S^* = c_1 \frac{d}{dz} + c_2 z \frac{d^2}{dz^2} + \dots + c_{n-1} z^{n-2} \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} + c_n z^{n-1} \frac{d^n}{dz^n} + \dots$ ,  $n \leq n_0$ , где порядок оператора  $n_0$  конечный или бесконечный, его коэффициенты такие, что  $\sum_{s=1}^n \frac{c_s n!}{(n-s)!} = \frac{\Gamma(\frac{2}{\beta}(n+1))}{\Gamma(\frac{2}{\beta}n)}$ ,  $n = \overline{(1; n_0)}$ .

*Доказательство.* Рассмотрим равенство  $(Sf, g) = (f, S^*g)$ .

Проверим его для функций  $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$ ,  $g(z) = \sum_{m=0}^{\infty} b_m z^m$ .

Для левой части верно:

$$\begin{aligned} (Sf, g) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \sum_{m=0}^{\infty} \overline{b_m} \frac{1}{\pi k \Gamma(k)} \int_{\mathbb{C}} z^{n+1} \overline{z}^m e^{-|z|^\beta} d\mu(z) = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \sum_{m=0}^{\infty} \overline{b_m} \frac{1}{\pi \frac{2}{\beta} \Gamma(\frac{2}{\beta})} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty r^{n+m+2} e^{i(n-m+1)\varphi} e^{-r^\beta} dr d\varphi = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \overline{b_{n+1}} \frac{1}{\Gamma(\frac{2}{\beta})} \int_0^\infty t^{\frac{2(n+2)}{\beta}-1} e^{-t} dt = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \overline{b_{n+1}} \frac{\Gamma(\frac{2}{\beta}(n+2))}{\Gamma(\frac{2}{\beta})}. \end{aligned}$$

Для правой части верно:

$$\begin{aligned}
(f, S^*g) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \sum_{m=0}^{\infty} \overline{b_m} \sum_{s=1}^m \frac{c_s m!}{(m-s)!} \frac{1}{\pi^{\frac{2}{\beta}} \Gamma(\frac{2}{\beta})} \int_{\mathbb{C}} z^n \bar{z}^{m-1} e^{-|z|^\beta} d\mu(z) = \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \overline{b_{n+1}} \sum_{s=1}^{n+1} \frac{c_s (n+1)!}{(n-s+1)!} \frac{1}{\Gamma(\frac{2}{\beta})} \int_0^{\infty} r^{\frac{2(n+1)\beta}{\beta} - \beta} e^{-r^\beta} d(r^\beta) = \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \overline{b_{n+1}} \sum_{s=1}^{n+1} \frac{c_s (n+1)!}{(n-s+1)!} \frac{1}{\Gamma(\frac{2}{\beta})} \int_0^{\infty} t^{\frac{2(n+1)}{\beta} - 1} e^{-t} dt = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \overline{b_{n+1}} \frac{\Gamma(\frac{2}{\beta}(n+2))}{\Gamma(\frac{2}{\beta})}.
\end{aligned}$$

Равенство выполняется. Следовательно, сопряженный оператор к оператору умножения имеет данный вид. Теорема доказана.

*Теорема 3.* Оператор дифференцирования  $S^*$  совпадает с оператором обобщенного дифференцирования  $D$ .

*Доказательство.* Действие оператора дифференцирования  $S^*$  на функцию  $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$  имеет вид  $S^*f(z) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n z^{n-1} (c_1 n + c_2 n(n-1) + \dots + c_{n-1} n \cdot \dots \cdot 2 + c_n n \cdot \dots \cdot 1)$ . Коэффициенты оператора такие, что  $c_1 n + c_2 n(n-1) + \dots + c_{n-1} n \cdot \dots \cdot 2 + c_n n \cdot \dots \cdot 1 = \frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)}$ . Верна формула  $S^*f(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)} a_n z^{n-1}$ . Действие оператора обобщенного дифференцирования получается по формуле  $Df(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)} a_n z^{n-1}$ . Полученные результаты равны, следовательно, рассматриваемые операторы совпадают. Теорема доказана.

*Теорема 4.* Если  $k$  — целое число, то дифференциальный оператор  $S^*$  конечный порядка  $k$ , если  $k$  — нецелое число, то дифференциальный оператор  $S^*$  бесконечный.

*Доказательство.* Возьмем функции  $f(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n$  и  $g(z) = \sum_{m=0}^{\infty} b_m z^m$ . По определению сопряженного оператора получается выражение  $(z \cdot f(z), g(z)) = (f(z), (c_1 \frac{d}{dz} + \dots + c_{n_0} z^{n_0-1} \frac{d^{n_0}}{dz^{n_0}} + \dots)g(z))$ .

Вычисляем эти интегралы и приравниваем их.

$$(Sf, g) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \overline{b_{n+1}} \frac{\Gamma(\frac{2}{\beta}(n+2))}{\Gamma(\frac{2}{\beta})}.$$

$$(f, S^*g) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n b_{n+1} \frac{\Gamma(\frac{2}{\beta}(n+2))}{\Gamma(\frac{2}{\beta})}.$$

Полученное уравнение имеет следующий вид:

$$c_1 n + \dots + c_{n_0} n \cdot \dots \cdot (n - n_0 + 1) = \frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)}.$$

Выражение  $c_1 n + \dots + c_{n_0} n \cdot \dots \cdot (n - n_0 + 1)$  можно собрать по степеням числа  $n$ , коэффициенты которого имеют вид

$$\tilde{c}_s = \alpha_1^s c_1 + \dots + \alpha_{n_0}^s c_{n_0}, s = \overline{(1; n_0)}.$$

Получается следующее равенство:

$$c_1 n + \dots + c_{n_0} n \cdot \dots \cdot (n - n_0 + 1) = \tilde{c}_1 n + \dots + \tilde{c}_{n_0} n^{n_0}.$$

Пусть  $k$  — целое число, тогда выражение  $\frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)}$  преобразуется к виду:  $\frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)} = \frac{(kn+k-1)!}{(kn-1)!} = (kn+k-1) \cdot \dots \cdot kn$ . Также выражение  $(kn+k-1) \cdot \dots \cdot kn$  можно собрать по степеням числа  $n$ , коэффициенты которого имеют вид  $\tilde{c}_s = \beta_1^s k + \dots + \beta_k^s k^k$ ,  $s = \overline{(1; k)}$ . Получается следующее равенство:  $(kn+k-1) \cdot \dots \cdot kn = \tilde{c}_1 n + \dots + \tilde{c}_k n^k$ .

Следовательно, получается следующее уравнение.

$$\tilde{c}_1 n + \dots + \tilde{c}_{n_0} n^{n_0} = \tilde{c}_1 n + \dots + \tilde{c}_k n^k.$$

Коэффициенты  $\tilde{c}_s$ ,  $s = \overline{(1; n_0)}$ , нужно найти, коэффициенты  $\tilde{c}_s$ ,  $s = \overline{(1; k)}$ , известны. Приравниваем коэффициенты при одинаковых степенях числа  $n$ .

Решение последнего уравнения имеет следующий вид.

$$\begin{cases} \tilde{c}_s = \tilde{c}_s, s = \overline{(1; k)}, \\ \tilde{c}_s = 0, s = \overline{(k+1; n_0)}. \end{cases}$$

Решение исходного уравнения имеет следующий вид.

$$\begin{cases} c_s \neq 0, s = \overline{(1; k)}, \\ c_s = 0, s = \overline{(k+1; n_0)}. \end{cases}$$

Следовательно, конечное число коэффициентов  $n_0$  отлично от нуля, их количество равно числу  $k$ . Дифференциальный оператор  $S^*$  конечный порядка  $k$ . Верно утверждение: если  $k$  — целое число, то порядок оператора  $n_0$  конечный и равен числу  $k$ .

Пусть дифференциальный оператор  $S^*$  имеет конечный порядок  $n_0$ , тогда получается следующее уравнение.

$$\tilde{c}_1 n + \dots + \tilde{c}_{n_0} n^{n_0} = \frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)}.$$

Выражение  $\frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)}$  имеет вид  $\frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)} = \tilde{c}_1 n + \dots + \tilde{c}_{n_0} n^{n_0}$ . Это выражение можно разложить по степеням числа  $n$ , коэффициенты которого имеют вид  $\{\tilde{c}_s = \tilde{c}_s, s = \overline{(1; n_0)}\}$ . Получается следующее равенство:  $\frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)} = \tilde{c}_1 n + \dots + \tilde{c}_{n_0} n^{n_0}$ . Следовательно,  $k$  — целое число, число  $k$  равно числу  $n_0$ ,  $k = n_0$ . Верно утверждение: если порядок оператора  $n_0$  конечный, то  $k$  — целое число. Получается эквивалентность:  $k$  — целое число тогда и только тогда, когда порядок оператора  $n_0$  конечный и равен числу  $k$ .

Пусть  $k$  — нецелое число, тогда пользуемся методом от противного. Если порядок  $n_0$  конечный, то  $k$  — целое число. Следовательно, порядок дифференциального оператора  $n_0$  бесконечный. Верно утверждение: если  $k$  — нецелое число, то порядок оператора  $n_0$  бесконечный.

Пусть порядок дифференциального оператора  $n_0$  бесконечный, тогда пользуемся также методом от противного. Если  $k$  — целое число, то порядок  $n_0$  конечный. Следовательно,  $k$  — нецелое число. Верно утверждение: если порядок оператора  $n_0$  бесконечный, то  $k$  — нецелое число. Получается эквивалентность:  $k$  — нецелое число тогда и только тогда, когда порядок оператора  $n_0$  бесконечный. Теорема доказана.

*Теорема 5.* Коэффициенты дифференциального оператора  $S^* = c_1 \frac{d}{dz} + c_2 z \frac{d^2}{dz^2} + \dots + c_{n-1} z^{n-2} \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} + c_n z^{n-1} \frac{d^n}{dz^n} + \dots$  вычисляются по формуле  $c_n = \sum_{s=1}^n \frac{(-1)^{n-s} \Gamma(k(s+1))}{s!(n-s)! \Gamma(ks)}$ ,  $n = \overline{(1; n_0)}$ , где  $n_0$  —

порядок дифференциального оператора.

*Доказательство.* По определению сопряженного оператора выполняется равенство  $(z \cdot f(z), g(z)) = (f(z), (c_1 \frac{d}{dz} + \dots + c_{n_0} z^{n_0-1} \frac{d^{n_0}}{dz^{n_0}} + \dots)g(z))$ . Вычисляем эти интегралы и приравниваем их. Полученное уравнение имеет следующий вид:  $c_1 n + \dots + c_{n_0} n \cdot \dots \cdot (n - n_0 + 1) = \frac{\Gamma(k(n+1))}{\Gamma(kn)}$ .

При  $n = 1$  получается, что  $c_1 = \frac{\Gamma(2k)}{\Gamma(k)}$ , при  $n = 2$   $c_2 = \frac{\Gamma(3k)}{2\Gamma(2k)} - c_1$ . При  $n = 3$  получается, что  $c_3 = \frac{\Gamma(4k)}{6\Gamma(3k)} - \frac{c_1}{2} - c_2$ , при  $n = 4$   $c_4 = \frac{\Gamma(5k)}{24\Gamma(4k)} - \frac{c_1}{6} - \frac{c_2}{2} - c_3$ . Следовательно, верна формула  $c_n = \frac{\Gamma(k(n+1))}{n!\Gamma(kn)} - \sum_{s=1}^{n-1} \frac{c_s}{(n-s)!} = \sum_{s=1}^n \frac{(-1)^{n-s}\Gamma(k(s+1))}{s!(n-s)!\Gamma(ks)}$ . Коэффициенты дифференциального оператора имеют следующий вид:  $c_n = \sum_{s=1}^n \frac{(-1)^{n-s}\Gamma(k(s+1))}{s!(n-s)!\Gamma(ks)}$ ,  $n = \overline{(1; n_0)}$ , где  $n_0$  — порядок дифференциального оператора. Теорема доказана.

Поскольку дифференциальный оператор  $S^*$  действует на целую функцию, а коэффициенты  $c_n$ ,  $n = \overline{(1; n_0)}$ , такие, что  $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|c_n|} < \infty$ , то получается также целая функция. Для коэффициентов  $c_n$ ,  $n = \overline{(1; n_0)}$ , выполняется асимптотика  $c_n \leq \frac{k^k n^{k-n+\frac{1}{2}} e^n (1+\frac{1}{n})^{k-\frac{1}{2}}}{\text{sqrt}(2\pi)}$  и верно равенство  $\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|c_n|} = 0$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дильмухаметова А. М., Муллабаева А. У., Напалков В. В. Обобщение пространства Фока // Уфимский математический журнал. Уфа. 2010. Т. 2, №1. С. 52–58.
2. Дильмухаметова А. М., Напалков В. В. Обобщенные производные и дифференциальные операторы с переменными коэффициентами // Труды Института математики с ВЦ УНЦ РАН. Уфа. 2008. Вып. 1. С. 76–83.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ФИЗИКА

- Абдрафикова Р.И., Ишембетов Р.Х., Кубенова М.М.....3**  
ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СПЛАВОВ  $i_{0,06}Cu_{1,94}S$  и  $Li_{0,1}Cu_{1,9}S$
- Абдрафикова Р.И., Ишембетов Р.Х., Кубенова М.М.....6**  
ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  $Ag_xCu_{(2-x)}Se$   
( $x=0,01;0,02;0,03;0,04,$ ) ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА МЕТОДАМИ  
КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ
- Абдуллин А.У., Акманова Г.Р.....10**  
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВОЙ СИСТЕМЫ  
ОБУЧЕНИЯ И ОЦЕНКИ УСПЕВАЕМОСТИ СТУДЕНТО В КУРСАХ  
ОБЩЕЙ ФИЗИКИ
- Акчурин Р.З., Рамазанов А.Ш.....15**  
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАДИАЛЬНОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В  
ТЕМПЕРАТУРНОМ ПОЛЕ В СЛОИСТОЙ СРЕДЕ ПРИ ИНДУКЦИОННОМ  
НАГРЕВЕ КОЛОННЫ
- Бикбулатов А.И., Ишембетов Р.Х., Кутербекоев К.А.....21**  
ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТ ПЕЛЬТЬЕ В  $Ag_{0,03}Cu_{1,97}Se$ ,  $Ag_{0,04}Cu_{1,96}Se$
- Габдрахманова Л.А., Альмухаметов Р.Ф.....23**  
ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ В  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КОБАЛЬТЕ
- Ильясов Р.Р., Автократова Е.В., Крымский С.В.,  
Ситдиков О.Ш., Михайловская А.В., Котов А.Д., Маркушев М.В.....28**  
ЭФФЕКТ ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИИ ПО ОСНОВНЫМ УПРОЧНЯЮЩИМ  
ФАЗАМ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ КРИОПРОКАТАННОГО  
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Д16
- Канафина Г.В., Хизбуллина Р.З.....34**  
ИЗУЧЕНИЕ ОПАСНЫХ АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА УРОКАХ  
ГЕОГРАФИИ И ФИЗИКИ
- Лопатюк А.В.....37**  
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСП-СР, В С И L  
ДИАПАЗОНАХ

<b>Мукашев К.М.</b> .....	<b>41</b>
ВЛИЯНИЕ УРОВНЯ И ТИПА ЛЕГИРОВАНИЯ НА АННИГИЛЯЦИЮ ПОЗИТРОНОВ В РАДИАЦИОННО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ	
<b>Мукашев К.М.</b> .....	<b>49</b>
ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАДИАЦИОННОЙ ПОВРЕЖДАЕМОСТИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	
<b>Назмутдинов А.Ф.</b> .....	<b>57</b>
МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО ОКРУЖНОСТИ СО СТОЛКНОВЕНИЯМИ	
<b>Нигаметьянова Г.А.</b> .....	<b>61</b>
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ СКЛОНОВ КРИОЛИТОЗОНЫ	
<b>Рыжиков О.А., Лопатюк А.В.</b> .....	<b>65</b>
ПРОЕКТИРОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЛИНИИ СВЯЗИ ДЛЯ НУЖД ОАО РЖД НА УЧАСТКЕ УФА-КРОПАЧЕВО	
<b>Салимгареев Р.Р., Лопатюк А.В.</b> .....	<b>68</b>
ПРОЕКТИРОВАНИЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЛИНИИ СВЯЗИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ WDM	
<b>Смолякова Е.Е., Загребин М.А., Соколовский В.В., Бучельников В.Д.</b> ..	<b>71</b>
ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ Ni-Co-Mn-Cr-Sn	
<b>Соколовский В.В., Загребин М. А.</b> .....	<b>75</b>
ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХУПРУГОСТИ В СПЛАВЕ ГЕЙСЛЕРА Fe-Ni-Mn-Al В РАМКАХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОГО ПОДХОДА	
<b>Хайруллин Т.Н., Лопатюк А.В.</b> .....	<b>80</b>
ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК X-ОБРАЗНОГО МНОГОСЛОЙНОГО ПЛАНАРНОГО ОТВЕТВИТЕЛЯ	
<b>Шарипов Х.А., Ишембетов Р.Х., Кутербеков К.А., Кубенова М.М.</b> .....	<b>83</b>
ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Ag_xCu_{(2-x)}Se$ ( $x=0,01;0,02;0,03;0,04,$ ) В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	

**Шираев А.А., Ишембетов Р.Х., Нурахметов Т.Н.....87**  
СВОЙСТВА СПЛАВОВ  $\text{Li}_{0,06}\text{Cu}_{1,94}\text{S}$ ,  $\text{Li}_{0,1}\text{Cu}_{1,9}\text{S}$ .

**Юнусов Р.В., Ишембетов Р.Х., Нурахметов Т.Н.....89**  
ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ИОННАЯ ТЕРМО-ЭДС СПЛАВА  
 $\text{Li}_{0,04}\text{Cu}_{1,96}\text{S}$

**Якимов М.С.....92**  
СОСТАВЛЕНИЕ И РЕДАКТИРОВАНИЕ КАРТ ПРИРОДЫ  
В ГИС-ПРОГРАММАХ

### **ХИМИЯ**

**Аничкова Ю.Г., Яркаева Ю.А., Хаблетдинова А.И.,  
Зильберг Р.А., Сидельников А.В.....95**  
МЕТОД ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТ ПРИ ИДЕНТИФИКАЦИИ  
АНТИАРИТМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

**Валеева Э.С., Вакулин И.В., Фаттахов А.Х., Талипов Р.Ф.....101**  
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЛКЕНОВ В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ  
МАННИХА

**Гарифуллина Г.Г., Насретдинова Р.Н.....105**  
АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЕДИНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭКЗАМЕНА  
ПО ХИМИИ В РБ ЗА 2015 ГОД

**Ильина М.Г., Хамитов Э.М.....110**  
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ УРАЦИЛА И ЕГО 5,6-  
ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИ ДЕПРОТОНИРОВАНИИ

**Кужин М.Б., Казин В.Н., Гузов Е.А., Сибриков С.Г.....116**  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ  
ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ 1,1,1-  
ТРИХЛОР-2,2-БИС(4-НИТРОФЕНИЛ)ЭТАНА НИТРИТ-ИОНОМ

**Петрова А.В., Гарифуллина Г.Г.....119**  
НОВЫЕ ЗАМЕЩЁННЫЕ ФЕНОЛЫ - ИНГИБИТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ 1,4-  
ДИОКСАНА

**Сагитдинова Х.Ф., Ишбаева Р.Р., Янбарисова К.З.....121**

СИНТЕЗ ИЗОКСАЗОЛИДИНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ 1,3-ЦИКЛОПОЛЯРНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ НИТРОНОВ К РАЗНЫМ ОЛЕФИНАМ

**Хабибуллин М.И., Гимаева Ф.Р., Мустакимов Р.А., Базунова М.В.....132**  
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕИОНОГЕННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ С МИЦЕЛЛАМИ ЗОЛЯ ЙОДИДА СЕРЕБРА

**Шаяхметова Р.Х., Хамитов Э.М.....135**  
НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СЕТОЧНЫХ И ЛЕНТОЧНЫХ СТРУКТУРАХ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ, УРАЦИЛА, 5-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛУРАЦИЛА И ДИТИОУРАЦИЛА

**Яркаева Ю.А., Аничкова Ю.Г., Зильберг Р.А., Сидельников А.В., Хаблетдинова А. И.....142**  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БИСОПРОЛОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

### МАТЕМАТИКА

**Арсланова Р.Р. ....146**  
РАСЧЕТ СТРАХОВЫХ ВЗНОСОВ В МЕДИЦИНСКОМ СТРАХОВАНИИ

**Бадахов М.Ш.....156**  
ЗАДАЧА РАССЕЯНИЯ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА С ДЕЛЬТАОБРАЗНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

**Булатов И.М., Мустафина С.А.....162**  
РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

**Васильев М.А., Вильданова В.Ф.....167**  
ТЭКЛИНДОВСКИЙ КЛАСС ЕДИНСТВЕННОСТИ\ для ПАРАБОЛИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ С ЧЕРЕДОВАНИЕМ ТИПА КРАЕВОГО УСЛОВИЯ

**Галеева Д.Р., Ахтямов А.М.....171**  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА УТОНЕНИЯ МАТЕРИАЛА, ПОДВЕРГШЕГОСЯ КОРРОЗИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

<b>Ершов А.А.</b> .....	<b>177</b>
АСИМПТОТИКА РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ НЕЙМАНА ВНЕ МАЛОЙ ОКРЕСТНОСТИ ОТРЕЗКА	
<b>Каширина Е.С.</b> .....	<b>183</b>
ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ЛОТКИ-ВОЛЬТЕРРА К МОДЕЛИРОВАНИЮ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ РЕГИОНА	
<b>Мицуков Д.С.</b> .....	<b>189</b>
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСПОЗНАВАНИЯ В ОРНИТОЛОГИИ	
<b>Нугаева И.Г.</b> .....	<b>196</b>
О КРАТНОСТИ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ НЕВОЗМУЩЕННОГО ОПЕРАТОРА И ЛОКАЛИЗАЦИИ СПЕКТРА ФИНИТНОГО ВОЗМУЩЕНИЯ ОДНОЙ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ В ПОЛОСЕ	
<b>Павленко В.А.</b> .....	<b>199</b>
ФОРМУЛЫ ЛЕФШЕЦА ДЛЯ ПОТОКОВ НА МНОГООБРАЗИЯХ СО СЛОЕНИЕМ	
<b>Рахимова А.И., Напалков В.В.</b> .....	<b>208</b>
ОПЕРАТОР ОБОБЩЕННОГО ДИФФЕРЕНЦИРОВАНИЯ	

*Научное издание*

**ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ МАТЕМАТИКА  
И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В ЕСТЕСТВОЗНАНИИ**

*VIII Международная школа-конференция  
для студентов, аспирантов и молодых ученых  
(Уфа, 27 сентября-1 октября 2015 г.)*

**СБОРНИК ТРУДОВ**

**ТОМ II  
ФИЗИКА. ХИМИЯ. МАТЕМАТИКА**

**Научные статьи**

*Лицензия на издательскую деятельность  
ЛР № 021319 от 05.01.99 г.*

Подписано в печать 30.11.2015 г. Формат 60x84/16.  
Усл. печ. л. 8,84. Уч.-изд. л. 10,05.  
Тираж 300. Изд. № 209. Заказ 542.

*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.*