

ISSN 2415-7058

**Вестник
Донецкого
национального
университета**



НАУЧНЫЙ
ЖУРНАЛ
*Основан
в 1997 году*

Серия А
**Естественные
науки**

1/2017

**Редакционная коллегия журнала «Вестник Донецкого национального
университета. Серия А: Естественные науки»**

Главный редактор – д-р физ.-мат. наук, проф. **С.В. Беспалова**

Зам. главного редактора – д-р биол. наук, проф. **О.С. Горецкий**

Ответственные секретари: канд. физ.-мат. наук, доц. **Е.В. Алтухов**; канд. физ.-мат. наук **М.В. Фоменко**

Члены редколлегии: д-р хим. наук, проф. **А.С. Алемасова**; д-р экон. наук., проф. **В.Н. Андриенко**; д-р техн. наук, проф. **В.В. Белоусов**; д-р биол. наук, проф. **М.И. Бойко**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Б.В. Бондарев**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вал.В. Волчков**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Вит.В. Волчков**; д-р биол. наук, проф. **А.З. Глухов**; д-р физ.-мат. наук, проф. **А.С. Гольцев**; д-р физ.-мат. наук, проф. **Г.В. Горр**; д-р техн. наук, проф. **В.В. Данилов**; д-р физ.-мат. наук, проф. **С.А. Калоеров**; д-р физ.-мат. наук, проф. **А.Г. Милославский**; д-р хим. наук, проф. **В.М. Михальчук**; д-р техн. наук, проф. **Ф.В. Недопекин**; д-р техн. наук, проф. **В.И. Сторожев**; д-р физ.-мат. наук, д-р техн. наук, проф. **В.К. Толстых**; д-р хим. наук, проф. **Т.Г. Тюрина**; д-р биол. наук, проф. **Н.Н. Ярошенко**.

**The Editorial Board of the journal “Bulletin of Donetsk National University.
Series A: Natural Sciences”**

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

The Deputy of the Editor-in-Chief – Dr. of biol., prof. **O.S. Goretskii**

Executive Secretaries: Cand. of phys. and math., docent **E.V. Altukhov**, Cand. of phys. and math. **M.V. Fomenko**

The Members of the Editorial Board: Dr. of chem., prof. **A.S. Alemasova**; Dr. of econ., prof. **V.N. Andrienko**; Dr. of tech., prof. **V.V. Belousov**; Dr. of biol., prof. **M.I. Boyko**; Dr. of phys. and math., prof. **B.V. Bondarev**; Dr. of phys. and math., prof. **Val.V. Volchkov**; Dr. of phys. and math., prof. **Vit.V. Volchkov**; Dr. of biol., prof. **A.Z. Glukhov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.S. Goltsev**; Dr. of phys. and math., prof. **G.V. Gorr**; Dr. of tech., prof. **V.V. Danilov**; Dr. of phys. and math., prof. **S.A. Kaloerov**; Dr. of phys. and math., prof. **A.G. Miloslavsky**; Dr. of chem., prof. **V.M. Mikhal'chuk**; Dr. of tech., prof. **F.V. Nedopiokin**; Dr. of tech., prof. **V.I. Storozhev**; Dr. of phys. and math., Dr. of tech., prof. **V.K. Tolstykh**; Dr. of chem., prof. **T.G. Tyurina**; Dr. of biol., prof. **N.N. Jaroshenko**.

Адрес редакции: ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
ул. Университетская, 24
283001, г. Донецк

Тел: (062) 302-92-56, 302-92-93

E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru

URL: <http://donnu.ru/vestnikA>

Научный журнал «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки» включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (приказ МОН ДНР № 1134 от 01.11.2016 г.) по следующим группам научных специальностей: 01.01.00 – Математика; 01.02.00 – Механика; 05.13.00 – Информатика, вычислительная техника и управление; 01.04.00 – Физика; 02.00.00 – Химические науки; 03.02.00 – Общая биология.

*Печатается по решению Ученого совета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
Протокол № 5 от 30.05.2017 г.*

Вестник Донецкого национального университета

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

ОСНОВАН В 1997 ГОДУ

Серия А. Естественные науки

№ 1

Донецк 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Механика

- Зыза А.В.* Исследование обобщенного класса полиномиальных решений задачи о движении гиростата в магнитном поле 3
- Калоеров С.А., Глушанков Е.С.* Действие линейного потока тепла в пьезопластинах 12
- Нескородев Р.Н.* Изгиб трансверсально-изотропных вязкоупругих плит в уточненной постановке 26

Физика

- Абрамов В.С.* Связи космологических параметров и бозона Хиггса во фрактальной модели Вселенной 36
- Абрамова О.П.* Взаимовлияние аттракторов и отдельных стохастических процессов в связанных фрактальных структурах 50

Информатика, вычислительная техника и управление

- Данилов В.В., Белик Т.В., Ефимович А.П., Третьяков И.А.* Оптические информационные технологии. Неуправляемые модуляторы 61
- Нестругина Е.С., Ларина Е.Ю., Чичикало Н.И.* Информационная технология сбора информации о состоянии опорно-двигательной системы человека 70

Химические науки

- Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Демко Я.В., Заритовская Т.А.* Синтез и строение металлуглеродных наноструктур, содержащих кластеры кобальта или меди 78
- Кулишова Т.П.* Анализ общей кинетической схемы катализа только органическими основаниями реакций активированных производных бензола с первичными аминами в неполярных средах 85
- Мороз Я.А.* Закономерности синтеза гетерополисоединений с 3d-элементами 92
- Муратов А.В., Зинченко С.Ю., Матвеева Д.И., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Ересько А.Б.* DFT внутримолекулярная динамика и ЯМР ^1H спектр 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она 111

Архаров Владимир Иванович (110 лет со дня рождения) 118

Правила для авторов 120

Bulletin of Donetsk National University

SCIENTIFIC JOURNAL

FOUNDED IN 1997

Series A. Natural Sciences

No 1

Donetsk 2017

CONTENTS

Mechanics

- Zyza A.V.* Research of the generalized class of polynomial solutions of the task about the movement of gyrostat in a magnetic field 3
- Kaloerov S.A., Glushankov E.S.* The linear heat flow action in piezoplates 12
- Neskorodev R.N.* Bending of transversal-isotropic viscoelastic plates in the improved theory 26

Physics

- Abramov V.S.* Relations of cosmological parameters and the Higgs boson in a fractal model of the Universe 36
- Abramova O.P.* Mutual influence of attractors and separate stochastic processes in a coupled fractal structures 50

Computer science, computer engineering and control

- Danilov V., Belik T., Yefymovych A., Tretyakov I.* Optical information technologies. Uncontrollable modulators 61
- Nestrugina E., Larina E., Chichikalo N.* Informational technology of information collection about the human support-movement system condition 70

Chemical sciences

- Zaritovskiy A.N., Kotenko E.N., Demko J.V., Zaritovskaja T.A.* Synthesis and structure of metal-carbon nanostructures containing cobalt or copper clusters 78
- Kulishova T.P.* An analysis of the general kinetic scheme of catalysis in the reactions of activated benzene derivatives with primary amines by organic bases in non-polar media 85
- Moroz Y.A.* Regularities of the synthesis of heteropolycyclic compounds with 3d-elements 92
- Muratov A.V., Zinchenko S.Yu., Matveyeva D.I., Berestneva Yu.V., Raksha E.V., Eresko A.B.* DFT intramolecular dynamics and NMR ¹H spectr of the 6-thiothen-2-yl-2H-pyridazin-3-one 111
- Arkharov Vladimir Ivanovich (110th anniversary of his birth) 118
- Instructions for authors 120

УДК 531.38

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБОБЩЕННОГО КЛАССА ПОЛИНОМИАЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ ЗАДАЧИ О ДВИЖЕНИИ ГИРОСТАТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2017. А.В. Зыза

В работе исследуются условия существования одного обобщенного класса полиномиальных решений дифференциальных уравнений задачи о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Построено новое частное решение рассматриваемой задачи, которое зависит от пяти независимых параметров.

Ключевые слова: полиномиальное решение, гиростат, эффект Барнетта-Лондона, элементарные функции времени, инвариантное соотношение.

Введение. При исследовании движения твердого тела в магнитном поле большое значение имеет учет эффекта Барнетта-Лондона. Этот эффект изучен в работах [1–5] и имеет место для нейтральных ферромагнетиков и сверхпроводящих твердых тел.

Математическое моделирование задачи о движении твердого тела в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона как задачи теоретической механики проводилось в работах [6–18].

Поскольку уравнения движения не допускают интеграл энергии, то наличие дополнительного интеграла, полученного при определенных условиях на параметры задачи, не позволяет получить решение в квадратурах. Это обстоятельство объясняет актуальность построения частных решений в замкнутом виде [9, 10, 13–18].

Особое место среди частных решений уравнений движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона занимают полиномиальные решения [9, 10, 13–18], поскольку они являются обобщением полиномиальных решений классической задачи [19–23].

В данной статье продолжено исследование решений, характеризующихся полиномиальной структурой компонент вектора угловой скорости от вспомогательной переменной. Получено новое решение рассматриваемой задачи.

Постановка задачи. Структура обобщенного класса полиномиальных решений. Рассмотрим движение гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Эффект Барнетта-Лондона состоит в том, что первоначально немагнитные и сверхпроводящие твердые тела при движении в магнитном поле намагничиваются вдоль оси вращения. Намагниченность, возникающая при вращении, линейно зависит от угловой скорости ω ($\mathbf{B} = B\omega$), где B – симметричный тензор третьего порядка. Магнитный момент тела при взаимодействии с внешним магнитным полем будет стремиться по направлению вектора напряженности магнитного поля. Ю.М. Урман в работе [5] отмечает, что взаимодействие намагниченности тела, вызванной его вращением, с внешним магнитным полем приводит к прецессии вектора кинетического момента тела вокруг вектора поля.

Изучение движения тела под действием указанного магнитного момента имеет важное значение при определении предельной точности навигационных систем, использующих неконтактный подвес.

Поэтому при математическом моделировании движения тела в магнитном поле необходимо учитывать магнитный момент, возникающий в результате эффекта Барнетта-Лондона. Это приводит к тому, что уравнения движения тела в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона, в отличие от уравнений Эйлера-Пуассона и Киргофа-Пуассона, не допускают интеграл энергии. Это обусловлено тем, что имеет место диссипация энергии – «перекачка» энергии магнитного поля в кинетическую энергию вращательного движения твердого тела. Поэтому для интегрирования уравнений движения недостаточно положить дополнительный первый интеграл.

Уравнения движения гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона и момента кьютоновских сил в векторном виде таковы [9]:

$$A\dot{\omega} = (A\omega + \lambda) \times \omega + B\omega \times \nu + \nu \times (C\nu - s), \quad \dot{\nu} = \nu \times \omega. \quad (1)$$

Эти уравнения допускают два первых интеграла

$$\nu \cdot \nu = 1, \quad (A\omega + \lambda) \cdot \nu = k_0. \quad (2)$$

Изменение полной энергии гиростата определяется соотношением

$$[(A\omega \cdot \omega) - 2(s \cdot \nu) + (C\nu \cdot \nu)]' = 2(B\omega \times \nu) \cdot \omega. \quad (3)$$

В уравнениях (1)–(3) введены обозначения: $\omega = (\omega_1, \omega_2, \omega_3)$ – угловая скорость гиростата; $\nu = (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ – единичный вектор, характеризующий направление магнитного поля; $\lambda = (\lambda_1, \lambda_2, 0)$ – гиростатический момент, характеризующий вращательное движение роторов либо по инерции, либо с постоянной относительной скоростью; $s = (s_1, s_2, 0)$ – вектор обобщенного центра масс; $A = \text{diag}(A_1, A_2, A_3)$ – тензор инерции гиростата, построенный в неподвижной точке; $B = \text{diag}(B_1, B_2, B_3)$ – матрица, характеризующая магнитный момент гиростата $B = B \cdot \omega$; матрица $C = \text{diag}(C_1, C_2, C_3)$ – приведенный тензор инерции, который характеризует ньютоновское притяжение гиростата неподвижным центром; k_0 – постоянная интеграла площадей; точка над переменными обозначает относительную производную.

Если для динамического уравнения из (1) имеет место $B = \xi E$ (E – единичная матрица, ξ – некоторый параметр), то из соотношения (3) вытекает интеграл энергии для уравнений движения (1). Тогда уравнения (1) по своей структуре будут совпадать с уравнениями задачи о движении гиростата в поле потенциальных и гироскопических сил и относится к уравнениям класса Кирхгофа. В этом случае полученные для уравнений (1) результаты следует сопоставлять с результатами [9].

Поставим задачу об исследовании условий существования у уравнений (1) решений следующего вида

$$\begin{aligned} \omega_1 = \sigma^2, \quad \omega_2 = Q(\sigma) = \sum_{k=0}^n b_k \sigma^k, \quad \omega_3^2 = R(\sigma) = \sum_{i=0}^m c_i \sigma^i, \quad \nu_1 = \varphi(\sigma) = \sum_{j=0}^l a_j \sigma^j, \\ \nu_2 = \psi(\sigma) = \sum_{i=0}^{n_1} g_i \sigma^i, \quad \nu_3 = \alpha(\sigma) \sigma^{-1} \omega_3, \quad \alpha(\sigma) = \sum_{j=0}^{m_1} f_j \sigma^j \end{aligned} \quad (4)$$

где n, m, l, n_1, m_1 – натуральные числа или нули; b_k, c_i, a_j, g_i, f_j – неизвестные постоянные, подлежащие определению. Указанный класс полиномиальных решений (4)

является обобщением класса полиномиальных решений, описывающих частное решение А.И. Докшевича в задаче о движении тяжелого гиростата [23].

Подставим выражения (4) в уравнения (1) и геометрический интеграл из (2), получим:

$$\dot{\sigma} = (\varphi'(\sigma))^{-1} (\psi(\sigma) - Q(\sigma)\mathfrak{x}(\sigma)\sigma^{-1})\sqrt{R(\sigma)}; \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi'(\sigma)(\psi(\sigma)\sigma - Q(\sigma)\mathfrak{x}(\sigma)) &= \varphi'(\sigma)\sigma\Phi(\sigma); \quad \Phi(\sigma) = \sigma\mathfrak{x}(\sigma) - \varphi(\sigma); \\ (R(\sigma)\mathfrak{x}^2(\sigma)\sigma^{-2})' \sigma\Phi(\sigma) &= 2\psi'(\sigma)\mathfrak{x}(\sigma)(Q(\sigma)\varphi(\sigma) - \psi(\sigma)\sigma^2); \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} 2A_1\sigma^2\Phi(\sigma) &= \psi'(\sigma)\left\{\mathfrak{x}(\sigma)\left[(C_3 - C_2)\psi(\sigma) + B_2Q(\sigma) + s_2\right] + \right. \\ &\quad \left. + (A_2 - A_3)Q(\sigma)\sigma - B_3\psi(\sigma)\sigma + \lambda_2\sigma\right\}; \\ A_2Q'(\sigma)\Phi(\sigma) &= \psi'(\sigma)\left\{\mathfrak{x}(\sigma)\left[(C_1 - C_3)\varphi(\sigma) - B_1\sigma^2 - s_1\right] + \right. \\ &\quad \left. + B_3\varphi(\sigma)\sigma + (A_3 - A_1)\sigma^3 - \lambda_1\sigma\right\}; \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} A_3R'(\sigma)\Phi(\sigma) &= 2\psi'(\sigma)\left\{\psi(\sigma)\left[(C_2 - C_1)\varphi(\sigma) + B_1\sigma^2 + s_1\right] + \right. \\ &\quad \left. + Q(\sigma)\left[(A_1 - A_2)\sigma^2 - B_2\varphi(\sigma) + \lambda_1\right] - \lambda_2\sigma^2 - s_2\varphi(\sigma)\right\}; \\ (\varphi^2(\sigma) + \psi^2(\sigma) - 1)\sigma^2 + R(\sigma)\mathfrak{x}^2(\sigma) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

В уравнениях (5)–(7) штрихом обозначена производная по вспомогательной переменной σ . После интегрирования уравнений (6), (7) из уравнения (5) находим зависимость σ от t .

Новое частное решение. Рассмотрим случай, когда максимальные степени полиномов из (4) таковы: $n = 2$, $m = 2$, $l = 2$, $n_1 = 2$, $m_1 = 2$. Тогда

$$\omega_1 = \sigma^2, \quad \omega_2 = Q(\sigma) = b_2\sigma^2 + b_1\sigma + b_0, \quad \omega_3^2 = R(\sigma) = c_2\sigma^2 + c_1\sigma + c_0, \quad (9)$$

$$\nu_1 = \varphi(\sigma) = a_2\sigma^2 + a_1\sigma + a_0, \quad \nu_2 = g_2\sigma^2 + g_1\sigma + g_0, \quad \nu_3 = \frac{\mathfrak{x}(\sigma)}{\sigma}\sqrt{R(\sigma)},$$

$$\mathfrak{x}(\sigma) = f_2\sigma^2 + f_1\sigma + f_0.$$

Подставим выражения для компонент векторов ω , ν из (9) в уравнения (6)–(8). Требование того, чтобы полученные равенства были тождествами по σ , приводит к системе алгебраических уравнений на параметры задачи и коэффициенты полиномов из (9). Обозначая $\alpha = C_3 - C_2$ и $\beta = C_1 - C_3$, запишем уравнения этой системы так:

$$\begin{aligned} (\alpha g_0 + B_2b_0 + s_2)f_1 + (A_2 - A_3)b_0 - B_3g_0 + \lambda_2 &= 0, \quad A_1f_2 - g_2d_2 = 0, \\ 2A_1(f_1 - a_2) - 2g_2d_1 - g_1d_2 &= 0, \quad f_0 = 0, \quad 2A_1a_1 + 2g_2d_0 + g_1d_1 = 0, \\ g_1d_0 + 2A_1a_0 = 0, \quad A_1b_2f_2 + a_2d_2 &= 0, \quad 2A_1(g_2 - b_2f_1 - b_1f_2) - 2a_2d_1 - a_1d_2 = 0, \\ 2A_1(g_1 - b_1f_1 - b_0f_2) - 2a_2d_0 - a_1d_1 &= 0, \quad 2A_1(g_0 - b_0f_1) - a_1d_0 = 0, \\ \Delta_2d_2 - 4A_1(b_2a_2 - g_2) = 0; \quad \Delta_2d_1 + \Delta_1d_2 - 4A_1(b_2a_1 + b_1a_2 - g_1) &= 0, \\ \Delta_2d_0 + \Delta_1d_1 + \Delta_0d_2 - 4A_1(b_2a_0 + b_1a_1 + b_0a_2 - g_0) &= 0, \\ \Delta_1d_0 + \Delta_0d_1 - 4A_1(b_1a_0 + b_0a_1) = 0, \quad \Delta_0d_0 - 4A_1b_0a_0 = 0, \quad A_2b_2d_2 - A_1f_2(\beta a_2 - B_1) &= 0; \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
 &A_2(2b_2d_1 + b_1d_2) - 2A_1(\beta a_1f_2 + (\beta a_2 - B_1)f_1 + B_3a_2 + A_3 - A_1) = 0; \\
 &A_2(2b_2d_0 + b_1d_1) - 2A_1((\beta a_0 - s_1)f_2 + \beta a_1f_1 + B_3a_1) = 0, \\
 &A_2b_1d_0 - 2A_1((\beta a_0 - s_1)f_1 + B_3a_0 - \lambda_1) = 0, \\
 &g_2\delta_2 + b_2\mu_2 = 0, \quad A_3c_2d_2 - 2A_1(g_2\delta_1 + g_1\delta_2 + b_2\mu_1 + b_1\mu_2) = 0, \\
 &A_3(2c_2d_1 + c_1d_2) - 4A_1(g_2\delta_0 + g_1\delta_1 + g_0\delta_2 + b_2\mu_0 + b_1\mu_1 + b_0\mu_2 - \lambda_2 - s_2a_2) = 0; \\
 &A_3(2c_2d_0 + c_1d_1) - 4A_1(g_1\delta_0 + g_0\delta_1 + b_1\mu_0 + b_0\mu_1 - s_2a_1) = 0; \\
 &A_3c_1d_0 - 4A_1(g_0\delta_0 + b_0\mu_0 - s_2a_0) = 0; \quad a_0^2 + g_0^2 + c_0f_1^2 - 1 = 0.
 \end{aligned}$$

Здесь

$$\begin{aligned}
 &\Delta_2 = 4c_2f_2, \quad \Delta_1 = 3c_1f_2 + 2c_2f_1, \quad \Delta_0 = 2c_0f_2 + c_1f_1, \\
 &\delta_2 = B_1 - (\alpha + \beta)a_2, \quad \delta_1 = -(\alpha + \beta)a_1, \quad \delta_0 = s_1 - (\alpha + \beta)a_0, \\
 &\mu_2 = A_1 - A_2 - B_2a_2, \quad \mu_1 = -B_2a_1, \quad \mu_0 = \lambda_1 - B_2a_0, \\
 &d_2 = (\alpha g_2 + B_2b_2)f_2, \quad d_1 = (\alpha g_1 + B_2b_1)f_2 + (\alpha g_2 + B_2b_2)f_1 + (A_2 - A_3)b_2 - B_3g_2, \\
 &d_0 = (\alpha g_0 + B_2b_0 + s_2)f_2 + (\alpha g_1 + B_2b_1)f_1 + (A_2 - A_3)b_1 - B_3g_1.
 \end{aligned}$$

Система уравнений (10) совместна, например, при $d_1 = 0$. Считая свободными ненулевые параметры A_2, A_3, B_3, b_2, g_2 запишем решение системы (10). Обозначая $k = B_1B_3^{-1}, p = B_2B_3^{-1}, \gamma = 3A_2b_2 + 2kB_3g_2$ имеем:

$$\begin{aligned}
 &A_1 = A_2, \quad a_0 = \eta_0f_2^{-2}, \quad a_1 = -\left[3(2A_2 - A_3)b_2^2 + 2g_2B_3b_2 + 6A_2 - 5A_3\right]g_2^2b_2(\gamma f_2)^{-1}, \\
 &a_2 = -b_2g_2, \quad f_1 = -\frac{g_2}{2\gamma A_2b_2}\left\{3(2A_2 - A_3)A_2b_2^3 + \right. \\
 &\quad \left. + 2(2k(2A_2 - A_3) - A_2)B_3g_2b_2^2 - A_2A_3b_2 + 4k(A_2 - A_3)B_3g_2\right\},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &g_1 = \frac{g_2^2}{\gamma A_2b_2f_2}\left\{3A_2A_3b_2^3 - 2(2k(A_2 - A_3) - A_2)B_3g_2b_2^2 + A_2A_3b_2 - 4k(A_2 - A_3)B_3g_2\right\}, \\
 &g_0 = \eta_1f_2^{-2}, \quad b_1 = (2A_2 - A_3)(b_2^2 + 1)g_2(A_2f_2)^{-1},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &b_0 = \frac{g_2^2(b_2^2 + 1)}{2\gamma(A_2f_2)^2b_2}\left(3(4A_2 - A_3)(2A_2 - A_3)A_2b_2^3 + 2(8k(A_2 - A_3)A_2 + (A_2 + 2kA_3)A_3) \times \right. \\
 &\quad \left. \times B_3g_2b_2^2 + A_2A_3^2b_2 - 4k(A_2 - A_3)A_3B_3g_2\right),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &c_2 = -\frac{g_2^2(b_2^2 + 1)}{f_2^2}, \quad c_1 = -\frac{g_2^3(b_2^2 + 1)}{\gamma A_2b_2f_2^3}\left(9(2A_2 - A_3)A_2b_2^3 + 2(2k(2A_2 - A_3) + A_2) \times \right. \\
 &\quad \left. \times B_3g_2b_2^2 + A_2A_3b_2 - 4k(A_2 - A_3)B_3g_2\right),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &c_0 = \frac{\eta_2}{f_2^4}, \quad \alpha = \frac{A_2}{4\gamma_1g_2^2}\left\{3(4A_2 - 3A_3)A_2b_2^3 + 4(k(A_2 - A_3) - A_2) \times \right. \\
 &\quad \left. \times B_3g_2b_2^2 + ((12A_2 - 5A_3)A_2 - 4kB_3^2g_2^2)b_2 + 4kA_2B_3g_2\right\},
 \end{aligned}$$

$$\beta = -\frac{A_2 b_2 + k B_3 g_2}{g_2^2 b_2}, \quad p = -\frac{A_2}{4 \gamma_1 B_3 g_2 b_2} \left\{ 3 A_2 A_3 b_2^3 - 4 k (3 A_2 - 2 A_3) B_3 g_2 b_2^2 + \right. \\ \left. + (3 A_2 A_3 - 4 k B_3^2 g_2^2) b_2 - 12 k (A_2 - A_3) B_3 g_2 \right\},$$

$$s_1 = -\frac{g_2}{\gamma^2 A_2 f_2^2 b_2} \left(3 (2 A_2 - A_3) b_2^2 + 2 B_3 g_2 b_2 + 6 A_2 - 5 A_3 \right) \left(3 (2 A_2 - A_3) A_2^2 b_2^4 + \right. \\ \left. + (k (11 A_2 - 7 A_3) + A_2) A_2 B_3 g_2 b_2^3 - (A_2^2 A_3 + 2 k^2 (2 A_3 - 3 A_2) B_3^2 g_2^2 + \right. \\ \left. + k (4 A_2 - 5 A_3) A_2 B_3 g_2 b_2 + 4 k^2 (A_2 - A_3) B_3^2 g_2^2) \right), \quad (11)$$

$$s_2 = \frac{1}{f_2} \left(\frac{A_2 g_2 (3 (2 A_2 - A_3) b_2^2 + 2 B_3 g_2 b_2 + 6 A_2 - 5 A_3) b_2}{\gamma f_2} - \right. \\ \left. - (\alpha g_1 + p B_3 b_1) f_1 + (A_3 - A_2) b_1 + B_3 g_1 - (\alpha g_0 + p B_3 b_0) f_2 \right),$$

$$\lambda_1 = -\frac{g_2^2}{4 \gamma^3 (A_2 f_2 b_2)^2} \left(3 (2 A_2 - A_3) b_2^2 + 2 B_3 g_2 b_2 + 6 A_2 - 5 A_3 \right) \left(9 (6 A_2 - A_3) (2 A_2 - A_3) A_2^3 b_2^7 + \right. \\ \left. + 3 [4 A_2 A_3 + k (2 A_2 - A_3) (42 A_2 - 11 A_3)] A_2^2 B_3 g_2 b_2^6 + \right. \\ \left. + 2 [3 (6 A_2^2 - 6 A_2 A_3 + A_3^2) A_2^2 + 2 (A_2^2 + k (2 k (2 A_2 - A_3) (13 A_2 - 5 A_3) - (4 A_2 - 7 A_3) A_2))] \times \right. \\ \left. \times B_3^2 g_2^2 \right) A_2 b_2^5 + 2 \left[\left(k (60 A_2^2 - 76 A_2 A_3 + 19 A_3^2) + 2 A_2 A_3 \right) A_2^2 + \right. \\ \left. + 2 k \left(A_2^2 + 4 k \left(k (2 A_2 - A_3)^2 - (A_2 - A_3) A_2 \right) \right) B_3^2 g_2^2 \right] B_3 g_2 b_2^4 + \\ \left. + \left[(A_2 A_3)^2 + 4 k (4 k (A_2 - A_3) (9 A_2 - 4 A_3) - (4 A_2 - 5 A_3) A_2) B_3^2 g_2^2 \right] A_2 b_2^3 + \right. \\ \left. + k [16 k (A_2 - A_3) (2 k (2 A_2 - A_3) - A_2) B_3^2 g_2^2 - (8 A_2 - 9 A_3) A_2^2 A_3] B_3 g_2 b_2^2 + \right. \\ \left. + 8 k^2 (A_2 - A_3) (2 A_2 - 3 A_3) A_2 B_3^2 g_2^2 b_2 + 16 k^3 (A_2 - A_3)^2 B_3^3 g_2^3 \right),$$

$$\lambda_2 = (A_3 - A_2) b_0 + B_3 g_0 - (\alpha g_0 + p B_3 b_0 + s_2) f_1, \quad f_2 = \sqrt[4]{\eta_2 f_1^2 + \eta_1^2 + \eta_0^2}.$$

Здесь

$$\eta_0 = -\frac{g_2^3}{2 A_2 \gamma^2} \left(3 (2 A_2 - A_3) b_2^2 + 2 B_3 g_2 b_2 + 6 A_2 - 5 A_3 \right) \times \\ \times \left(3 A_2 A_3 b_2^3 - 2 (2 k (A_2 - A_3) - A_2) B_3 g_2 b_2^2 + A_2 A_3 b_2 - 4 k (A_2 - A_3) B_3 g_2 \right),$$

$$\eta_1 = -\frac{g_2^3}{4 \gamma^2 A_2^3 b_2^2} \left\{ 9 (6 A_2 - A_3) (2 A_2 - A_3)^2 A_2^2 b_2^8 + 12 [2 k (3 A_2 - A_3) (2 A_2 - A_3) + A_2 A_3] \times \right. \\ \left. \times (2 A_2 - A_3) A_2 B_3 g_2 b_2^7 + [3 (A_2 - A_3) (48 A_2^2 - 42 A_2 A_3 + 5 A_3^2) A_2^2 + \right. \\ \left. + 4 (2 A_2 - A_3) \left(A_2^2 + 4 k \left(k (2 A_2 - A_3)^2 - (A_2 - A_3) A_2 \right) \right) B_3^2 g_2^2 \right] b_2^6 + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & +8\left[k(2A_2 - A_3)(24A_2^2 - 25A_2A_3 + 7A_3^2) + (A_2 - 2A_3)A_2A_3\right]A_2B_3g_2b_2^5 + \\
 & +\left[\left(72(A_2 - 2A_3)A_2^2 + (74A_2 - 7A_3)A_3^2\right)A_2^2 + 4\left(4k\left(k(2A_2 - A_3)(6A_2^2 - 8A_2A_3 + 3A_3^2)\right) - \right. \right. \\
 & \left. \left. -2(A_2 - A_3)^2A_2 - A_2^2A_3\right)B_3^2g_2^2\right]b_2^4 + 4\left[2k(A_2 - A_3)(12A_2^2 - 14A_2A_3 + 5A_3^2) - A_2A_3^2\right] \times \\
 & \times A_2B_3g_2b_2^3 + \left[16k(A_2 - A_3)(k(4A_2 - 3A_3)(A_2 - A_3) + A_2A_3)B_3^2g_2^2 - A_2^2A_3^3\right]b_2^2 + \\
 & +8k(A_2 - A_3)A_2A_3^2B_3g_2b_2 - 16k^2(A_2 - A_3)^2A_3B_3^2g_2^2\}, \\
 \eta_2 = & -\frac{g_2^4(b_2^2 + 1)}{4A_2^3b_2^2\gamma^2}\{9(2A_2 - A_3)(6A_2^2 + 5A_2A_3 - 2A_3^2)A_2^2b_2^6 + \\
 & +12\left[2k(5A_2 - 2A_3)(2A_2 - A_3)A_3 + (6A_2^2 - 5A_2A_3 + 2A_3^2)A_2\right]A_2B_3g_2b_2^5 + \\
 & +2\left[3(6A_2^2 - 5A_2A_3 + 2A_3^2)A_2^2A_3 - 2\left((A_2 - 2A_3)A_2^2 + 4k(k(A_2 - 2A_3)(2A_2 - A_3)^2 - \right. \right. \\
 & \left. \left. - (4A_2^2 - 5A_2A_3 + 2A_3^2)A_2)\right)B_3^2g_2^2\right]b_2^4 - 4\left[(A_2 - 2A_3)A_2A_3 + \right. \\
 & \left. +2k(18A_2^3 - 37A_2^2A_3 + 26A_2A_3^2 - 8A_3^3)\right]A_2B_3g_2b_2^3 - \\
 & -\left[16k(A_2 - A_3)\left(2k(4A_2^2 - 5A_2A_3 + 2A_3^2) - (A_2 - 2A_3)A_2\right)B_3^2g_2^2 + (A_2 - 2A_3)(A_2A_3)^2\right]b_2^2 + \\
 & +8k(A_2 - A_3)(A_2 - 2A_3)A_2A_3B_3g_2b_2 - 16k^2(A_2 - 2A_3)(A_2 - A_3)^2B_3^2g_2^2\}, \\
 \gamma_1 = & 3(A_2 - A_3)A_2b_2^3 + (k(4A_2 - 3A_3) - A_2)B_3g_2b_2^2 + (3A_2 - 2A_3)A_2b_2 + k(4A_2 - 3A_3)B_3g_2.
 \end{aligned}$$

Параметр k является действительным корнем уравнения

$$\alpha_3k^3 + \alpha_2k^2 + \alpha_1k + \alpha_0 = 0,$$

где

$$\begin{aligned}
 \alpha_3 = & 32\left[(2A_2 - A_3)^3A_2b_2^6 - (A_2 - A_3)\left(2(2A_2 - A_3)\left((2A_2 - A_3)B_3g_2b_2 - 2A_2^2\right)b_2^4 + \right. \right. \\
 & \left. \left. + (A_2 - A_3)(2A_2 - A_3)(4B_3g_2b_2 - A_2)b_2^2 + 2(A_2 - A_3)^2(B_3g_2b_2 - A_2)\right)\right](B_3g_2)^3, \\
 \alpha_2 = & 16\left[(2A_2 - A_3)\left(3(2A_2 - A_3)(3A_2 - A_3)A_2b_2 - 2(18A_2^2 - 23A_2A_3 + 6A_3^2)B_3g_2\right)b_2^5 + \right. \\
 & +\left(4(A_2 - A_3)^2(B_3g_2)^2 + (2A_2 - A_3)\left(6A_2^2 + 12A_2A_3 - 19A_3^2\right)A_2\right)b_2^4 - \\
 & - (A_2 - A_3)\left(\left(2(28A_2^2 - 37A_2A_3 + 10A_3^2)B_3g_2b_2 + (4A_2 - 3A_3)(6A_2 - 5A_3)A_2 - \right. \right. \\
 & \left. \left. - 4(A_2 - A_3)(B_3g_2)^2\right)b_2^2 + (A_2 - A_3)(4(3A_2 - 2A_3)B_3g_2b_2 + 3A_2A_3)\right)\right]A_2(B_3g_2)^2b_2, \\
 \alpha_1 = & 2\left[9(2A_2 - A_3)\left((2A_2 - A_3)(6A_2 - A_3)A_2b_2 - 2(22A_2^2 - 25A_2A_3 + 5A_3^2)B_3g_2\right)b_2^5 + \right. \\
 & \left. +2\left(9(2A_2 - A_3)\left(2A_2^2 + 11A_2A_3 - 14A_3^2\right)A_2 + 2(18A_2^2 - 35A_2A_3 + 18A_3^2)(B_3g_2)^2\right)b_2^4 - \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -\left(4\left(84A_2^3 - 210A_2^2A_3 + 152A_2A_3^2 - 27A_3^3 + 2(A_2 - A_3)(B_3g_2)\right)^2\right)B_3g_2b_2 + \\
 & +\left(144A_2^3 - 480A_2^2A_3 + 498A_2A_3^2 - 163A_3^3\right)A_2 - 8(A_2 - A_3)(9A_2 - 7A_3)(B_3g_2)^2\left)b_2^2 + \right. \\
 & \left. + 2(A_2 - A_3)\left((24A_2 - 13A_3)A_3B_3g_2b_2 + 3A_2A_3^2\right)\right]A_2^2B_3g_2b_2^2, \\
 \alpha_0 = & \left[-18(2A_2 - A_3)(4A_2 - 3A_3)(6A_2 - A_3)B_3g_2b_2^5 + 3(3(2A_2 - A_3)(18A_2 - 23A_3)A_2 - \right. \\
 & \left. - 8(4A_2 - 3A_3)(B_3g_2)^2)A_3b_2^4 - 4\left(72A_2^3 - 144A_2^2A_3 + 87A_2A_3^2 - 9A_3^3 + 2(4A_2 - 3A_3)(B_3g_2)^2\right)\times \right. \\
 & \left. \times B_3g_2b_2^3 + 6\left(\left(12A_2^2 - 24A_2A_3 + 11A_3^2\right)A_2 - 2(3A_2 - 2A_3)(B_3g_2)^2\right)A_3b_2^2 - \right. \\
 & \left. - 6(2A_2 - A_3)A_3^2B_3g_2b_2 - A_2A_3^3\right]A_2^3b_2^3.
 \end{aligned}$$

Решение (9) при условиях (11) будет действительным, например, если

$$c_1^2 - 4c_2c_0 > 0, \quad \eta_2f_1^2 + \eta_1^2 + \eta_0^2 > 0. \quad (12)$$

Зависимость σ от времени t получим из дифференциального уравнения (5), которое примет вид

$$\dot{\sigma} = (2A_1)^{-1} \left(d_2\sigma^2 + d_0\right) \sqrt{c_2\sigma^2 + c_1\sigma + c_0}. \quad (13)$$

Приведем численный пример решения (9), (11)-(13) уравнений (1). Пусть

$$A_2 = \frac{3}{2}a, \quad A_3 = a, \quad B_3 = b, \quad b_2 = -1, \quad g_2 = \frac{a}{b} \quad (a > 0, b > 0).$$

Тогда

$$A_1 = \frac{3}{2}a, \quad B_1 = kb, \quad \gamma_0 = 4k - 9, \quad B_2 = -\frac{3(4k + 3)}{4(4k - 5)}b,$$

$$\alpha = \frac{3(4k - 13)b^2}{4(4k - 5)a}, \quad \beta = \frac{(2k - 3)b^2}{2a},$$

$$\lambda = -\frac{1}{9\gamma_0^3} \left(16(400k^3 - 1944k^2 + 3537k - 2241); (11072k^3 - 49200k^2 + 92412k - 64233)3^{-1}; 0\right) \frac{a^3}{b^2f_2^2}$$

$$s = \frac{1}{3\gamma_0^2} \left(16(28k^2 - 63k + 36); \frac{1856k^3 - 13040k^2 + 40688k - 44325}{3(4k - 5)}; 0\right) \frac{a^2}{bf_2^2},$$

$$\omega_1 = \sigma^2, \quad \omega_2 = -\sigma^2 + \frac{8a}{3bf_2}\sigma - \frac{4(28k - 87)a^2}{9\gamma_0^2b^2f_2^2}; \quad \omega_3 = \sqrt{R(\sigma)}, \quad (14)$$

$$R(\sigma) = -\frac{2a^2}{b^2f_2^2} \left(\sigma^2 - \frac{2(4k - 17)a\sigma}{\gamma_0bf_2} - \frac{(176k^2 + 1704k - 5301)a^2}{27(\gamma_0bf_2)^2} \right),$$

$$v_1 = \frac{a}{b} \left(\sigma^2 + \frac{16a\sigma}{\gamma_0bf_2} + \frac{32(4k + 3)a^2}{3\gamma_0^2b^2f_2^2} \right),$$

$$v_2 = \frac{a}{b} \left(\sigma^2 + \frac{4(4k + 3)a\sigma}{3\gamma_0bf_2} - \frac{4(560k^2 - 2328k + 2691)a^2}{27\gamma_0^2b^2f_2^2} \right),$$

$$v_3 = \left(f_2 \sigma + \frac{(20k-21)a}{3\gamma_0 b} \right) \sqrt{R(\sigma)}, \quad f_2 = \frac{\sqrt{3} \left(\sqrt{34} (400k^2 - 1416k + 1737) \right)^{1/2} a \sqrt{a}}{9\gamma_0 b \sqrt{b}}.$$

Здесь

$$k = -\frac{2\gamma^*}{51529} + \frac{13276}{\gamma^*} + \frac{1283}{908}, \quad \gamma^* = \left(8332089556726 + 927522\sqrt{127215100200151} \right)^{1/3},$$

$$\sigma \in [\sigma_1; \sigma_2], \quad \sigma_1 = \frac{(4k-17-9^{-1}\tilde{\gamma})a}{\gamma_0 b f_2}, \quad \sigma_2 = \frac{(4k-17+9^{-1}\tilde{\gamma})a}{\gamma_0 b f_2},$$

$$\tilde{\gamma} = \sqrt{1824k^2 - 5904k + 7506}.$$

Функцию $\sigma = \sigma(t)$ найдем из (13). Это позволит получить зависимость от времени всех переменных из (14) рассматриваемой задачи.

Таким образом найденное решение можно характеризовать как решение с двумя линейными инвариантными соотношениями вида

$$\alpha_1 \omega_1 + \alpha_2 v_1 + \alpha_3 v_2 + \alpha_4 = 0, \quad \alpha_1 \omega_2 + \beta_1 v_1 + \beta_2 v_2 + \beta_3 = 0,$$

где

$$\alpha_1 = g_2 a_1 - g_1 a_2, \quad \alpha_2 = g_1, \quad \alpha_3 = -a_1, \quad \alpha_4 = a_1 g_0 - a_0 g_1, \\ \beta_1 = b_2 g_1 - b_1 g_2, \quad \beta_2 = b_1 a_2 - b_2 a_1, \quad \beta_3 = b_2 \alpha_4 + b_1 (g_2 a_0 - g_0 a_2) - b_0 \alpha_1.$$

Данное решение не является частным случаем решения [11].

Выводы. В работе изучены условия существования обобщенного класса полиномиальных решений задачи о движении гиростата в магнитном поле с учетом эффекта Барнетта-Лондона. Этот класс решений характеризуется полиномиальной структурой компонент вектора угловой скорости и двух компонент вектора вертикали относительно вспомогательной переменной. В результате исследования построено одно новое частное решение, которое зависит от пяти независимых параметров и описывается элементарными функциями времени. Полученное решение можно характеризовать как решение с двумя линейными инвариантными соотношениями, производная в силу уравнений движения на которых не обращается тождественно в ноль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barnett S.I. Gyromagnetic and Electron-Inertia Effects / S.I. Barnett // Rev. Modern Phys. – 1935. – Vol. 7(2). – P.129–166.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Физматгиз, 1963. – 696 с.
3. Ландау Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1982. – 620 с.
4. Егармин Н.Е. О магнитном поле вращающегося сверхпроводящего тела / Н.Е. Егармин // Аэрофизика и геокосмические исследования. – М.: МОТИ, 1983. – С.95-96.
5. Урман Ю.Н. Динамические эффекты, обусловленные вращательным движением сверхпроводника в магнитном подвесе / Ю.Н. Урман // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 276, № 6. – С. 1402-1404.
6. Самсонов В.А. О вращении твердого тела в магнитном поле / В.А. Самсонов // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 1984. – № 4. – С.32-34.
7. Козлов В.В. К задаче о вращении твердого тела в магнитном поле / В.В. Козлов // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 1985. – № 6. – С. 28-33.
8. Веселова Л.Е. О двух задачах динамики твердого тела / Л.Е. Веселова // Вестник МГУ. Сер. мат. мех. – 1986. – № 5. – С.90-91.
9. Горр Г.В. Динамика гиростата, имеющего неподвижную точку / Г.В. Горр, А.В. Мазнев. – Донецк: Изд-во ДонНУ, 2010. – 364 с.

10. Миронова Е.Н. О решении уравнений движения тела в магнитном поле на основе полиномиальных решений / Е.Н.Миронова // Прикл. механика. – 2001. – Т. 37, вып.2. – С.105-113.
11. Скрыпник С.В. Один класс двух линейных инвариантных соотношений в задаче о движении тела в магнитном поле / С.В.Скрыпник // Тр. ИПММ НАН Украины. – 2002. – Т. 7. – С. 175-180.
12. Данилейко Е.А. Новое частное решение уравнений движения гиростата в магнитном поле / Е.А.Данилейко // Механика твердого тела. – 2003. – Вып. 33. – С.55-60.
13. Зыза А.В. О полиномиальных решениях уравнений движения гиростата в магнитном поле / А.В.Зыза // Механика твердого тела. – 2003. – Вып. 33. – С. 61-70.
14. Зыза А.В. Об одном случае интегрируемости уравнений движения твердого тела в магнитном поле / А.В.Зыза, Т.В.Хомяк // Вісник Донецького національного університету. Сер.А: Природн. науки. – 2012. – Вип. 2. – С. 31-35.
15. Зыза А.В. Условия существования полиномиального решения Докшевича в одной задаче динамики гиростата / А.В. Зыза, Д.Н. Ткаченко // Вісник Донецького національного університету. Сер.А: Природн. науки. – 2013. – Вип. 1. – С. 37-41.
16. Зыза А.В. Случай интегрируемости уравнений движения гиростата в магнитном поле / А.В.Зыза // Тр. ИПММ НАН Украины. – 2012. – Т. 24. – С. 116-123.
17. Зыза А.В. Новые решения уравнений движения гиростата в магнитном поле / А.В. Зыза // Тр. ИПММ МОН ДНР. – 2015. – Т. 29. – С. 51-59.
18. Зыза А.В. Полиномиальные решения в задаче о движении гиростата в магнитном поле / А.В.Зыза, Д.Н.Ткаченко // Механика твердого тела. – 2016. – Вып. 46. – С. 55-64.
19. Горячев Д.Н. Новое частное решение задачи о движении тяжелого твердого тела вокруг неподвижной точки / Д.Н.Горячев // Тр. отд. физ.-мат. наук о-ва любителей естествознания. – 1899. – Т. 10, вып. 1. – С. 23-24.
20. Стеклов В.А. Новое частное решение дифференциальных уравнений движения тяжелого твердого тела, имеющего неподвижную точку / В.А.Стеклов // Тр. отд. физ.-мат. наук о-ва любителей естествознания. – 1899. – Т. 10, вып. 1. – С. 1-3.
21. Kowalewski N. Eine neue partikuläre Lösung der Differenzial Gleichungen der Bewegung eines schweren starren Körpers um einen festen Punkt / N.Kowalewski // Math. Ann. – 1908. – В. 65. – S. 528-537.
22. Чаплыгин С.А. Новое частное решение задачи о вращении тяжелого твердого тела вокруг неподвижной точки / С.А.Чаплыгин // Собр. соч. – М.: Гостехиздат, 1948. – Т. 1. – 484 с.
23. Докшевич А.И. Новое частное решение уравнений движения гиростата, имеющего неподвижную точку / А.И. Докшевич // Механика твердого тела. – 1970. – Вып. 2. – С. 12-15.

Поступила в редакцию 20.04.2017 г.

RESEARCH OF THE GENERALIZED CLASS OF POLYNOMIAL SOLUTIONS OF THE TASK ABOUT THE MOVEMENT OF GYROSTAT IN A MAGNETIC FIELD

A.V. Zyza

The article studies the existence conditions of one generalized class of polynomial solutions of differential equations for the task about the movement of gyrost at in a magnetic field with regard for the effect of Barret-London. A new separate solution of the task under consideration dependent on five independent parameters has been formulated.

Keywords: polynomial solution, gyrost at, Barret-London effect, elementary time functions, invariant correlation.

Зыза Александр Васильевич

кандидат физико-математических наук, доцент;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, доцент кафедры высшей математики и
методики преподавания математики
83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24
E-mail: z9125494@mail.ru
Тел.: 0955457040

Aleksadnr Vasilievich Zyza

Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Docent;
Donetsk National University, Donetsk, Associate
Professor at the Department of higher mathematics and
mathematics teaching techniques

УДК 539.3

ДЕЙСТВИЕ ЛИНЕЙНОГО ПОТОКА ТЕПЛА В ПЬЕЗОПЛАСТИНАХ

© 2017. С.А. Калоеров, Е.С. Глушанков

Предложен подход определения напряженно-деформированного состояния бесконечной пьезопластины с отверстиями при действии на бесконечности линейного потока тепла. Методом суперпозиции решение задачи строится как сумма решений задачи о действии потока тепла в сплошной пластине и задачи определения возмущенного состояния за счет наличия в пластинке отверстий. При построении решения второй задачи используются известные комплексные потенциалы термоэлектромагнитоупругости. Дано точное решение задачи для пластинки с одним эллиптическим отверстием или трещиной. Исследованиями установлено влияние на значения основных характеристик термонапряженного состояния учета электрических и магнитных свойств материала, а также геометрических характеристик отверстия.

Ключевые слова: линейный поток тепла, пьезопластинка, температурные напряжения, напряженности и индукции электромагнитного поля, коэффициенты интенсивности напряжений, напряженностей и индукций.

В современной промышленности в качестве элементов конструкций широко используются пластинки из пьезоматериалов [1, 2], для которых имеют место прямой и обратный пьезоэффекты. Под действием механических сил, тепловых и электромагнитных полей в таких элементах возникают высокие концентрации напряжений, которые необходимо учитывать при проектировании и эксплуатации конструкций. В связи с этим актуальны вопросы разработки методов определения напряженно-деформированного и предельно-равновесного состояния упругих тел из пьезоматериалов при механических, тепловых и электромагнитных воздействиях. В этом направлении к настоящему времени разработаны многие вопросы теории [3–6], решены задачи для различных случаев действия на многосвязные пластинки механических сил [7] и электромагнитных полей [8], а также температурных полей, возникающих от заданных на границе области температурных воздействий [9]. В работе [10, 11] для решения задач термоупругости в случае действия на многосвязную пластинку линейного потока тепла предложен метод суперпозиции, заключающийся в нахождении общего решения как суммы решений для сплошной пластинки под действием линейного потока и возбужденного поля за счет наличия в пластинке отверстий.

В данной статье метод суперпозиции распространен на случай многосвязной пьезопластинки. При этом использованы решения задач о термонапряженном состоянии сплошной пьезопластинки под действием линейного потока [12] и о термонапряженном состоянии многосвязной пьезопластинки под действием заданных на границе температур [9].

1. Постановка задачи. Рассмотрим находящуюся в условиях плоской задачи термоэлектромагнитоупругости бесконечную пьезопластинку, занимающую многосвязную область S , ограниченную контурами эллиптических отверстий L_l ($l = \overline{1, L}$) (рис. 1). Контур L_l располагается произвольно относительно друг друга, причем некоторые из них могут касаться, пересекаться, переходить в прямолинейные разрезы (эллипсы, одна из полуосей которых весьма мала, в пределе равна нулю). В случае отверстий с произвольными криволинейными контурами будем аппроксимировать эти контуры совокупностями дуг эллипсов и берегов

прямолинейных разрезов. На контурах пластинки задана температура или поток тепла, они свободны от усилий или жестко подкреплены, на них равны нулю компоненты индукций электрического и магнитного полей. На бесконечности равны нулю напряжения, индукции электрического и магнитного полей ($\sigma_x^\infty = \sigma_y^\infty = \tau_{xy}^\infty = D_x^\infty = D_y^\infty = B_x^\infty = B_y^\infty = 0$), действует линейный поток тепла плотности q , направленный под углом α к оси Ox так, что в сплошной пластинке потоки тепла на основных площадках равны

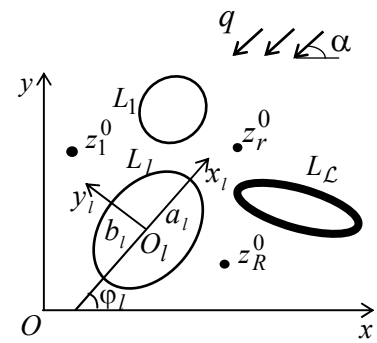


Рис. 1

$$q_x^* = -q \cos \alpha, \quad q_y^* = -q \sin \alpha, \quad (1.1)$$

а на произвольной площадке с нормалью \vec{n}

$$q_n^* = q_x^* \cos nx + q_y^* \cos ny. \quad (1.2)$$

Во внутренних точках пластинки $z_r^0(x_r^0, y_r^0)$ ($r = \overline{1, R}$) действуют сосредоточенные источники тепла с мощностями q_r^0 .

Несвязанную задачу о термоэлектромагнитоупругом состоянии пластинки будем решать методом суперпозиции, используя комплексные потенциалы. Для сплошной пластинки эти функции найдены в [12], для возбужденного и суммарного полей их будем определять здесь. При этом опять будем сначала решать задачу теплопроводности, затем задачу термоэлектромагнитоупругости.

Решение задачи теплопроводности. Определение температурного поля в рассматриваемой пластинке методом суперпозиции сводится к нахождению из соответствующих граничных условий на контурах области аналитической функции $F_5(z_5)$ комплексного переменного [10–12]

$$z_5 = x + \mu_5 y; \quad (1.3)$$

где $\mu_5 = (-k_{12} + i \alpha_T) / k_{22}$ – один из корней характеристического уравнения теплопроводности

$$k_{22} \mu^2 + 2k_{12} \mu + k_{11} = 0; \quad (1.4)$$

$\alpha_T = \sqrt{k_{11} k_{22} - k_{12}^2}$; k_{ij} – коэффициенты теплопроводности материала пластинки.

Если функция $F_5(z_5)$ найдена, то температура и потоки тепла через основные площадки и произвольную площадку с нормалью n в любой точке области вычисляются по формулам [10, 11]:

$$T(x, y) = T^*(x, y) + 2 \operatorname{Re} F_5(z_5); \quad (1.5)$$

$$q_x = q_x^* + 2 \operatorname{Re} [i \mu_5 \alpha_T F_5'(z_5)], \quad q_y = q_y^* - 2 \operatorname{Re} [i \alpha_T F_5'(z_5)]; \quad (1.6)$$

$$q_n = q_n^* - 2 \operatorname{Re} [i \alpha_T \delta_5 F_5'(z_5)]. \quad (1.7)$$

Здесь $\delta_5 = dz_5 / ds$;

$$T^*(x, y) = (t_x x + t_y y) q; \quad (1.8)$$

$$t_x = \frac{k_{22} \cos \alpha - k_{12} \sin \alpha}{\alpha_T^2}, \quad t_y = \frac{k_{11} \sin \alpha - k_{12} \cos \alpha}{\alpha_T^2}, \quad (1.9)$$

причем величины со значком * вверху относятся к сплошной пластинке без отверстий.

Комплексный потенциал $F_5(z_5)$ определен в области S_5 , получаемой из заданной области S аффинным преобразованием (1.3), причем контурам отверстий L_l в области S соответствуют контуры L_{5l} области S_5 . В общем случае многосвязной области эта функция имеет вид [10, 11]

$$F_5(z_5) = c_5 + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} D_l \ln(z_5 - z_{5l}) + \sum_{r=1}^R D_r^0 \ln(z_5 - z_{5r}^0) + F_{50}(z_5), \quad (1.10)$$

где c_5 – вещественная константа, определяемая из условий на контурах отверстий;

$$D_l = -\frac{q_l}{4\pi\alpha_T}, \quad D_r^0 = -\frac{q_r^0}{4\pi\alpha_T}; \quad (1.11)$$

q_l – суммарный поток тепла через контур L_l в область S ; z_{5l} – точка, соответствующая при аффинном преобразовании (1.3) произвольной точке внутри контуров L_l ; q_r^0 – мощность сосредоточенного источника тепла в точке z_r^0 ; $F_{50}(z_5)$ – функция, голоморфная в многосвязной области S_5 . При этом из условий ограниченности $F_5(z_5)$ на бесконечности следует, что $T_\infty = 2c_0$ и

$$\sum_{l=1}^{\mathcal{L}} D_l + \sum_{r=1}^R D_r^0 = 0. \quad (1.12)$$

Функция $F_5(z_5)$ должна удовлетворять граничным условиям на контурах области S [10, 11]. Если на контуре области L_l задана температура T_l , то

$$2 \operatorname{Re} F_5(z_5) = T_l - T^*(x, y), \quad (1.13)$$

в случае задания на L_l плотности потока тепла $q_{ln}(t)$

$$2 \operatorname{Re} [i \alpha_T F_5(t_5)] = \int_0^s (q_n^* - q_{ln}(t)) ds + c, \quad (1.14)$$

если имеет место идеальный тепловой контакт пластинки с включением, то

$$2 \operatorname{Re} \left[F_5(z_5) - F_5^{(l)}(z_5^{(l)}) \right] = -T^*(t),$$

$$2 \operatorname{Re} \left[i \left(\alpha_T F_5(t_5) - \alpha_T^{(l)} F_5^{(l)}(t_5^{(l)}) \right) \right] = \int_0^s q_n^* ds + c. \quad (1.15)$$

Здесь величины со значком (l) вверху относятся к включению с областью $S^{(l)}$.

Решение задачи термоэлектромагнитоупругости. После нахождения функции $F_5(z_5)$ решение задачи термоэлектромагнитоупругости сводится к нахождению из

соответствующих граничных условий комплексных потенциалов $\Phi_k(z_k)$ ($k = \overline{1, 4}$) обобщенных комплексных переменных [9]

$$z_k = x + \mu_k y, \quad (1.16)$$

где μ_k – корни характеристического уравнения электромагнитоупругости

$$\Delta(\mu) = 0; \quad (1.17)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta(\mu) = & l_{4s}(\mu) \left[l_{2\beta}(\mu) l_{2\chi}(\mu) - l_{2v}^2(\mu) \right] - l_{3g}(\mu) \left[l_{3g}(\mu) l_{2\chi}(\mu) - l_{3p}(\mu) l_{2v}(\mu) \right] - \\ & - l_{3p}(\mu) \left[l_{3p}(\mu) l_{2\beta}(\mu) - l_{3g}(\mu) l_{2v}(\mu) \right], \\ l_{4s}(\mu) = & s_{11}\mu^4 - 2s_{16}\mu^3 + (2s_{12} + s_{66})\mu^2 - 2s_{26}\mu + s_{22}, \\ l_{3g}(\mu) = & g_{11}\mu^3 - (g_{21} + g_{16})\mu^2 + (g_{12} + g_{26})\mu - g_{22}, \\ l_{3p}(\mu) = & p_{11}\mu^3 - (p_{21} + p_{16})\mu^2 + (p_{12} + p_{26})\mu - p_{22}, \\ l_{2\beta}(\mu) = & -\beta_{11}\mu^2 + 2\beta_{12}\mu - \beta_{22}, \quad l_{2v}(\mu) = -v_{11}\mu^2 + 2v_{12}\mu - v_{22}, \\ l_{2\chi}(\mu) = & -\chi_{11}\mu^2 + 2\chi_{12}\mu - \chi_{22}. \end{aligned} \quad (1.18)$$

После нахождения комплексных потенциалов $\Phi_k(z_k)$ основные характеристики (напряжения, компоненты векторов индукций и напряженностей, перемещения, индукции и потенциалы электромагнитного поля) вычисляются по формулам [9, 13]

$$\begin{aligned} (\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}) = & 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (\lambda_{1k}, \lambda_{2k}, \lambda_{6k}) \Phi'_k(z_k), \\ (D_x, D_y, B_x, B_y) = & 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (\lambda_{7k}, \lambda_{8k}, \lambda_{9k}, \lambda_{10k}) \Phi'_k(z_k), \\ (E_x, E_y, H_x, H_y) = & (E_x^*, E_y^*, H_x^*, H_y^*) - 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (r_k^0, \mu_k r_k^0, h_k^0, \mu_k h_k^0) \Phi'_k(z_k); \end{aligned} \quad (1.19)$$

$$(u, v, \varphi, \psi) = (u^*, v^*, \varphi^*, \psi^*) + 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (p_k, q_k, r_k^0, h_k^0) \Phi_k(z_k), \quad (1.20)$$

в которых

$$\begin{aligned} \lambda_{1k} = & \mu_k^2, \quad \lambda_{2k} = 1, \quad \lambda_{6k} = -\mu_k, \\ \lambda_{7k} = & v_k \mu_k, \quad \lambda_{8k} = -v_k, \quad \lambda_{9k} = \rho_k \mu_k, \quad \lambda_{10k} = -\rho_k; \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} v_k = & \frac{l_{3p}(\mu_k) l_{2v}(\mu_k) - l_{3g}(\mu_k) l_{2\chi}(\mu_k)}{l_{2\beta}(\mu_k) l_{2\chi}(\mu_k) - l_{2v}^2(\mu_k)}, \\ \rho_k = & \frac{l_{3g}(\mu_k) l_{2v}(\mu_k) - l_{2\beta}(\mu_k) l_{3p}(\mu_k)}{l_{2\beta}(\mu_k) l_{2\chi}(\mu_k) - l_{2v}^2(\mu_k)} \quad (k = \overline{1, 4}), \end{aligned} \quad (1.22)$$

$$\begin{aligned}
 v_5 &= \frac{r_\chi(\mu_5)}{r_5(\mu_5)}, \quad \rho_5 = \frac{r_\omega(\mu_5)}{r_5(\mu_5)}, \quad r_5 = \frac{l_5(\mu_5)}{\Delta(\mu_5)}, \quad r_\chi = \frac{l_\chi(\mu_5)}{\Delta(\mu_5)}, \quad r_\omega = \frac{l_\omega(\mu_5)}{\Delta(\mu_5)}, \\
 l_5(\mu_5) &= \begin{vmatrix} l_{2\alpha}(\mu_5) & l_{3g}(\mu_5) & l_{3p}(\mu_5) \\ l_{1t}(\mu_5) & l_{2\beta}(\mu_5) & l_{2v}(\mu_5) \\ l_{1m}(\mu_5) & l_{2v}(\mu_5) & l_{2\chi}(\mu_5) \end{vmatrix}, \quad l_\chi(\mu_5) = \begin{vmatrix} l_{4s}(\mu_5) & l_{2\alpha}(\mu_5) & l_{3p}(\mu_5) \\ l_{3g}(\mu_5) & l_{1t}(\mu_5) & l_{2v}(\mu_5) \\ l_{3p}(\mu_5) & l_{1m}(\mu_5) & l_{2\chi}(\mu_5) \end{vmatrix}, \\
 l_\omega(\mu_5) &= \begin{vmatrix} l_{4s}(\mu_5) & l_{3g}(\mu_5) & l_{2\alpha}(\mu_5) \\ l_{3g}(\mu_5) & l_{2\beta}(\mu_5) & l_{1t}(\mu_5) \\ l_{3p}(\mu_5) & l_{2v}(\mu_5) & l_{1m}(\mu_5) \end{vmatrix}. \\
 l_{2\alpha}(\mu_5) &= -\alpha_1\mu_5^2 + \alpha_6\mu_5 - \alpha_2, \quad l_{1t}(\mu_5) = t_1^\sigma\mu_5 - t_2^\sigma, \quad l_{1m}(\mu_5) = m_1^\sigma\mu_5 - m_2^\sigma, \\
 r_k^0 &= g_{11}\mu_k^2 - g_{16}\mu_k + g_{12} - (\beta_{11}\mu_k - \beta_{12})v_k - (v_{11}\mu_k - v_{12})\rho_k + \frac{\delta_k^5 t_1^\sigma}{r_5}, \\
 h_k^0 &= p_{11}\mu_k^2 - p_{16}\mu_k + p_{12} - (v_{11}\mu_k - v_{12})v_k - (\chi_{11}\mu_k - \chi_{12})\rho_k + \frac{\delta_k^5 m_1^\sigma}{r_5}; \\
 p_k &= s_{11}\mu_k^2 - s_{16}\mu_k + s_{12} + (g_{11}\mu_k - g_{21})v_k + (p_{11}\mu_k - p_{21})\rho_k + \frac{\delta_k^5 \alpha_1}{r_5}, \\
 q_k &= s_{12}\mu_k - s_{26} + \frac{s_{22}}{\mu_k} + \left(g_{12} - \frac{g_{22}}{\mu_k} \right) v_k + \left(p_{12} - \frac{p_{22}}{\mu_k} \right) \rho_k + \frac{\delta_k^5 \alpha_2}{r_5\mu_5}; \tag{1.23}
 \end{aligned}$$

$$(E_x^*, E_y^*, H_x^*, H_y^*) = (t_1^\sigma, t_2^\sigma, m_1^\sigma, m_2^\sigma) T^*(x, y),$$

$$u^*(x, y) = \frac{\alpha_1 t_x}{2} x^2 - \frac{\alpha_2 t_x - \alpha_6 t_y}{2} y^2 + \alpha_1 t_y xy - \omega y + u_0,$$

$$v^*(x, y) = \frac{\alpha_2 t_y}{2} y^2 - \frac{\alpha_1 t_y - \alpha_6 t_x}{2} x^2 + \alpha_2 t_x xy + \omega x + v_0,$$

$$\varphi^*(x, y) = -\frac{1}{2} t_1^\sigma t_x x^2 - \frac{1}{2} t_2^\sigma t_y y^2 - t_1^\sigma t_x xy + \varphi_0,$$

$$\psi^*(x, y) = -\frac{1}{2} m_1^\sigma t_x x^2 - \frac{1}{2} m_2^\sigma t_y y^2 - m_1^\sigma t_x xy + \psi_0; \tag{1.24}$$

$$\Phi_5(z_5) = r_5 \int F_5(z_5) dz_5; \tag{1.25}$$

t_1^σ, t_2^σ и m_1^σ, m_2^σ – тепловые пирозлектрические и пиромагнитные модули, входящие в уравнения состояния для E_x, E_y и H_x, H_y ; $-\omega y + u_0, \omega x + v_0$ – жесткие перемещения пластинки для начала координат, ω – угол поворота плоскости Oxy против часовой стрелки, u_0, v_0 – компоненты поступательного перемещения; причем эти величины можно принять равными нулю; φ_0 и ψ_0 – нулевой уровень потенциалов электрического и магнитного полей.

Интегрируя функцию (1.10), найдем общий вид функции $\Phi_5(z_5)$ по формуле (1.25). По аналогии с этим видом выберем общие представления всех функций $\Phi_k(z_k)$.

Окончательно имеем, что комплексные потенциалы $\Phi_k(z_k)$ ($k = \overline{1, 5}$), определенные в областях S_k , ограниченных контурами L_{kl} , получаемыми из L_l аффинными преобразованиями (1.16), в общем случае многосвязной области имеют вид [9]

$$\begin{aligned} \Phi_k(z_k) = & \Gamma_k z_k + \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} (A_{kl} z_k + B_{kl}) \ln(z_k - z_{kl}) + \\ & + \sum_{r=1}^R (A_{kr}^0 z_k + B_{kr}^0) \ln(z_k - z_{kr}^0) + \Phi_{0k}(z_k). \end{aligned} \quad (1.26)$$

Здесь Γ_k – постоянные, определяемые из системы

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (1, \mu_k, \mu_k^2, q_k - \mu_k p_k, v_k, \mu_k v_k, \rho_k, \mu_k \rho_k) \Gamma_k = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0), \quad (1.27)$$

$A_{kl}, B_{kl}, A_{kr}^0, B_{kr}^0$ – неизвестные постоянные, определяемые из решения систем

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (1, \mu_k, p_k, q_k, v_k, \rho_k, r_k^0, h_k^0) i A_{kl} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0); \quad (1.28)$$

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (1, \mu_k, p_k, q_k, v_k, \rho_k, r_k^0, h_k^0) i B_{kl} = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0); \quad (1.29)$$

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (1, \mu_k, p_k, q_k, v_k, \rho_k, r_k^0, h_k^0) i A_{kr}^0 = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0); \quad (1.30)$$

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (1, \mu_k, p_k, q_k, v_k, \rho_k, r_k^0, h_k^0) i B_{kr}^0 = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0), \quad (1.31)$$

$$\Gamma_5 = r_5 c_5, \quad A_{5l} = r_5 D_l, \quad B_{5l} = r_5 (b_{5l} - z_{5l} D_l), \quad A_{5r}^0 = r_5 D_r^0, \quad B_{5r}^0 = -r_5 z_{5r}^0 D_r^0; \quad (1.32)$$

b_{5l} – вычет функции $F_{50}(z_5)$ в точке z_{5l} , соответствующей произвольной точке z_l внутри контура L_l области S .

В локальных системах координат $O_l x_l y_l$ с началами в центрах эллипсов L_l и направлениями осей вдоль осей эллипсов их параметрические уравнения будут такими:

$$x_l = a_l \cos \theta, \quad y_l = b_l \sin \theta, \quad (1.33)$$

а в основной системе Oxy имеют вид

$$x = x_{0l} + x_l \cos \varphi_l - y_l \sin \varphi_l, \quad y = y_{0l} + x_l \sin \varphi_l + y_l \cos \varphi_l, \quad (1.34)$$

где φ_l – угол между направлениями осей Ox и $O_l x_l$, отсчитываемый от Ox против часовой стрелки; x_{0l}, y_{0l} – координаты начала координат $O_l x_l y_l$ в основной системе координат Oxy ; θ – параметр параметрического задания эллипса, изменяющийся от 0 до 2π .

Отобразим конформно внешность единичного круга $|\zeta_{kl}| \geq 1$ на внешности эллипсов L_{kl} [14]:

$$z_k = z_{kl} + R_{kl} (\zeta_{kl} + m_{kl} / \zeta_{kl}), \quad (1.35)$$

где

$$\begin{aligned} z_{kl} &= x_{0l} + \mu_k y_{0l}, \\ R_{kl} &= (a_l (\cos \varphi_l + \mu_k \sin \varphi_l) + ib_l (\sin \varphi_l - \mu_k \cos \varphi_l)) / 2, \\ m_{kl} &= (a_l (\cos \varphi_l + \mu_k \sin \varphi_l) - ib_l (\sin \varphi_l - \mu_k \cos \varphi_l)) / 2R_{kl}. \end{aligned}$$

Функции $F_{50}(z_5)$ и $\Phi_{k0}(z_k)$, голоморфные вне контуров отверстий L_{kl} областей S_k в областях переменных ζ_{kl} будут голоморфными вне единичных кругов $|\zeta_{kl}| \geq 1$, включая бесконечно удаленную точку, потому их можно разложить в ряды Лорана вида [9, 14]

$$F_{50}(z_5) = \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_{5ln}}{\zeta_{5l}^n}; \quad (1.36)$$

$$\Phi_{k0}(z_k) = \sum_{l=1}^{\mathcal{L}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{kln}}{\zeta_{kl}^n}, \quad (1.37)$$

в которых c_{5ln} , a_{kln} – постоянные.

Функции $\Phi_k(z_k)$ должны удовлетворять определенным граничным условиям. Учитывая, что на контурах области индукции электрического и магнитного полей равны нулю, они свободны от усилий или жестко подкреплены, эти условия запишем в виде [9] для неподкрепленных контуров L_l

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (1, \mu_k, \nu_k, \rho_k) \Phi_k(z_k) = (c_{l1}, c_{l2}, c_{l3}, c_{l4}) \quad (1.38)$$

и

$$2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (p_k, q_k, \nu_k, \rho_k) \Phi_k(t_k) = (-u^*, -v^*, c_{l3}, c_{l4}), \quad (1.39)$$

если контур L_l жестко подкреплен, причем для жестко подкрепленного контура должно выполняться также условие

$$\sum_{k=1}^5 (\beta_{kl1} - \bar{\beta}_{kl1}) = 0, \quad (1.40)$$

в котором β_{kl1} – вычет функции $\Phi_{k0}(z_k)$ в точке z_{kl} .

Проанализировав уравнение (1.17) можно заметить следующее [15].

1. Так как характеристическое уравнение (1.17) не имеет вещественных корней и его корни из-за вещественности коэффициентов являются комплексными и взаимосопряженными [7, 8, 16], то

$$\mu_k \neq 0. \quad (1.41)$$

2. В случае общей задачи электромагнитоупругости имеют место соотношения

$$l_{2\beta}(\mu_k) l_{2\chi}(\mu_k) - l_{2\nu}^2(\mu_k) \neq 0,$$

$$\begin{aligned} l_{3g}(\mu_k)l_{2\chi}(\mu_k) - l_{3p}(\mu_k)l_{2v}(\mu_k) &\neq 0, \\ l_{3p}(\mu_k)l_{2\beta}(\mu_k) - l_{3g}(\mu_k)l_{2v}(\mu_k) &\neq 0, \end{aligned} \quad (1.42)$$

иначе независимо от значений $l_{4s}(\mu_k)$, $l_{3g}(\mu_k)$, $l_{3p}(\mu_k)$ не все постоянные электромагнитоупругого состояния входили бы в характеристическое уравнение (1.17), и оно не выражало бы полностью и механический, и электромагнитный процессы.

3. Если $l_{3p}(\mu_k) = 0$, $l_{2v}(\mu_k) = 0$, т. е., когда $p_{ij} = 0$, $v_{ij} = 0$, то из (1.17) и (1.22) следует, что

$$\begin{aligned} [l_{4s}(\mu_k)l_{2\beta}(\mu_k) - l_{3g}^2(\mu_k)]l_{2\chi}(\mu_k) &= 0, \\ v_k &= -l_{3g}(\mu_k)/l_{2\beta}(\mu_k), \quad \rho_k = 0. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Из первого равенства (1.43) при $l_{2\chi}(\mu_k) \neq 0$ будем иметь характеристическое уравнение электроупругости [8]. Соотношение $l_{2\chi}(\mu_k) \neq 0$ в численных расчетах лучше всего реализовать, принимая достаточно большими значения коэффициентов полинома $l_{2\chi}(\mu_k)$.

Таким образом, из общей задачи электромагнитоупругости при численных расчетах будут следовать результаты для электроупругости, если одновременно $p_{ij} \rightarrow 0$, $v_{ij} \rightarrow 0$, $\chi_{ij} \rightarrow \infty$.

4. Если $l_{3g}(\mu_k) = 0$, $l_{2v}(\mu_k) = 0$, т. е., когда $g_{ij} = 0$, $v_{ij} = 0$, то из (1.17) и (1.22) следует, что

$$[l_{4s}(\mu_k)l_{2\chi}(\mu_k) - l_{3p}^2(\mu_k)]l_{2\beta}(\mu_k) = 0, \quad v_k = 0, \quad \rho_k = -l_{3p}(\mu_k)/l_{2\chi}(\mu_k). \quad (1.44)$$

Из первого соотношения (1.44) при $l_{2\beta}(\mu_k) \neq 0$ будем иметь характеристическое уравнение магнитоупругости [8]. Соотношение $l_{2\beta}(\mu_k) \neq 0$ в численных расчетах лучше всего реализовать, выбирая достаточно большими значения коэффициентов полинома $l_{2\beta}(\mu_k)$.

Следовательно, из общей задачи электромагнитоупругости при численных расчетах будут следовать результаты для магнитоупругости, если одновременно $g_{ij} \rightarrow 0$, $v_{ij} \rightarrow 0$, $\beta_{ij} \rightarrow \infty$.

5. Если $l_{3g}(\mu_k) = 0$, $l_{3p}(\mu_k) = 0$, $l_{2v}(\mu_k) = 0$ т. е., когда $g_{ij} = 0$, $p_{ij} = 0$, $v_{ij} = 0$, то из соотношений (1.17) и (1.22) следует, что

$$l_{4s}(\mu_k)l_{2\chi}(\mu_k)l_{2\beta}(\mu_k) = 0, \quad v_k = 0, \quad \rho_k = 0. \quad (1.45)$$

Из первого равенства (1.45) при $l_{2\beta}(\mu_k) \neq 0$, $l_{2\chi}(\mu_k) \neq 0$ будем иметь характеристическое уравнение плоской задачи теории упругости [16]. Соотношения $l_{2\beta}(\mu_k) \neq 0$, $l_{2\chi}(\mu_k) \neq 0$ при проведении расчетов лучше всего реализовать, выбирая достаточно большими значения коэффициентов полиномов $l_{2\beta}(\mu_k)$, $l_{2\chi}(\mu_k)$. Следовательно, из общей задачи электромагнитоупругости при численных расчетах будут следовать решения задачи для теории упругости и электромагнитостатики, если одновременно $g_{ij} \rightarrow 0$, $p_{ij} \rightarrow 0$, $v_{ij} \rightarrow \infty$, $\beta_{ij} \rightarrow \infty$, $\chi_{ij} \rightarrow \infty$.

При выборе поведения v_{ij} учтено, что наиболее значительное влияние на поведение тел оказывают коэффициенты восприимчивости β_{ij} и v_{ij} . Поэтому, чтобы сохранять электромагнитные свойства материала, поведение v_{ij} должно быть таким же, как у β_{ij} и v_{ij} .

2. Решение для пластинки с одним эллиптическим отверстием. Пусть бесконечная пластинка имеет одно эллиптическое отверстие с контуром L_1 и полуосями a_1, b_1 . На бесконечности действует линейный тепловой поток с плотностью q , составляющий с осью Ox угол α (рис. 2). На контуре отверстия температура $T_1 = 0$ или он теплоизолирован, т. е. $q_{1n} = 0$.

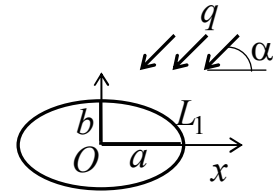


Рис. 2

Исходя из (1.10), (1.12) и (1.36), для комплексного потенциала теплопроводности имеем

$$F_5(z_5) = c_5 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_{51n}}{\zeta_{51}^n}. \quad (2.1)$$

На контуре отверстия $x = a \cos \theta, y = b \sin \theta, \cos \theta + i \sin \theta = e^{i\theta} = \sigma$, т. е.

$$x = \frac{a}{2} \left(\sigma + \frac{1}{\sigma} \right), y = -\frac{ib}{2} \left(\sigma - \frac{1}{\sigma} \right), \zeta_{k1} = \sigma. \quad (2.2)$$

Поэтому, подставив функцию (2.1) в граничные условия (1.13), (1.14) и применив метод рядов, получим

$$c_5 = 0, \quad c_{511} = -\frac{q}{2} (a_1 t_x + ib_1 t_y), \quad c_{51n} = 0 \quad (n > 1)$$

в случае заданной нулевой температуры на контуре и

$$c_5 = 0, \quad c_{511} = \frac{iq}{2\alpha_T} (a_1 \sin \alpha + ib_1 \cos \alpha), \quad c_{51n} = 0 \quad (n > 1),$$

если контур отверстия теплоизолирован.

Следовательно,

$$F_5(z_5) = \frac{c_{511}}{\zeta_{51}}. \quad (2.3)$$

Тогда

$$\Phi_5(z_5) = B_{51} \ln \zeta_{51} + \frac{a_{512}}{\zeta_{51}^2},$$

где

$$B_{51} = r_5 R_{51} c_{511}, \quad a_{512} = \frac{r_5 R_{51} m_{51} c_{511}}{2}.$$

В связи с этим на основе (1.26) и (1.37) для комплексных потенциалов $\Phi_k(z_k)$ имеем

$$\Phi_k(z_k) = B_{k1} \ln \zeta_{k1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{k1n}}{\zeta_{k1}^n}. \quad (2.4)$$

где B_{k1} – постоянные, которые находятся из решения системы уравнений (1.29).

Подставив функции (2.4) в граничные условия (1.38) или (1.39) на контуре L_1 , где имеют место равенства (2.2), и применив метод рядов, найдем, что $a_{k1n} = 0$ при $n \neq 2$, а для определения a_{k12} получим систему

$$\sum_{k=1}^5 (1, \mu_k, \nu_k, \rho_k) a_{k12} = 0. \quad (2.5)$$

в случае неподкрепленного отверстия и

$$\sum_{k=1}^5 (p_k, q_k, \nu_k, \rho_k) a_{k12} = \left(\frac{q}{8} \left[\alpha_1 t_x a^2 + (\alpha_2 t_x - \alpha_6 t_y) b^2 + 2\alpha_1 t_y a b i \right], \right. \\ \left. - \frac{q}{8} \left[\alpha_2 t_y b^2 + (\alpha_1 t_y - \alpha_6 t_x) a^2 - 2\alpha_2 t_x a b i \right], 0, 0 \right). \quad (2.6)$$

Здесь для упрощения записи уравнений в их левые части включены известные члены сумм при $k = 5$. Функции (2.4) примут вид

$$\Phi_k(z_k) = B_{k1} \ln \zeta_{k1} + \frac{a_{k12}}{\zeta_{k1}^2}. \quad (2.7)$$

Если эллипс переходит в разрез $[-a, a]$ вдоль оси Ox , то также можно вычислить КИНН по формулам [17]

$$\left(k_1^\pm, k_2^\pm, k_D^\pm, k_B^\pm, k_E^\pm, k_H^\pm \right) = 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^5 (\lambda_{2k}, \lambda_{6k}, \lambda_{8k}, \lambda_{10k}, -r_k \mu_k, -h_k \mu_k) M_k, \quad (2.8)$$

где

$$M_k = \pm \frac{\sqrt{a_1}}{2R_{k1}} (B_{k1} - 2a_{k12}) \quad (2.9)$$

Численные исследования были проведены для пластинки из материалов: 1) композит на основе $BaTiO_3 - CoFe_2O_4$ (материал М1) [18]; 2) композит, упругие, пьезоэлектрические и электрические постоянные, которого соответствуют селениду кадмия $CdSe$, а пьезомагнитные и магнитные – $BaTiO_3$ (М2) [19]; 3) композит, упругие, пьезоэлектрические и электрические постоянные, которого соответствуют $PZT-4$, а пьезомагнитные и магнитные – $CoFe_2O_4$ (М3) [9]. Физико-механические постоянные этих материалов даны в табл. 1. При этом приняты обозначения

$$s_0 = 10^{-6} \text{ МПа}^{-1}, \quad g_0 = 10^{-2} \text{ МКл}^{-1} \text{ м}^2, \quad p_0 = 10^{-5} \text{ МТл}^{-1}, \\ \beta_0 = 10^3 \text{ МН} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{МКл}^{-2}, \quad \nu_0 = 10^{-1} \text{ МКл} \cdot \text{м} \cdot \text{МА}^{-1}, \quad \chi_0 = 10^{-1} \text{ МПа} \cdot \text{МТл}^{-2}, \\ \alpha_0 = 10^{-6} \text{ К}^{-1}, \quad t_0 = 10^{-3} \text{ МН} (\text{МКл} \cdot \text{К})^{-1}, \quad m_0 = 10^{-3} \text{ МА} (\text{м} \cdot \text{МКл})^{-1}, \\ k_0 = 1 \text{ Вт} (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}, \quad \rho_0 = 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^3, \quad c_0 = 10^{-6} \text{ МДж} (\text{кг} \cdot \text{К})^{-1}.$$

Все указанные материалы относятся к ромбической системе, когда главные направления материальной симметрии совпадают с направлениями осей координат. Корни характеристического уравнения (1.17) для этого случая либо все чисто мнимые, либо $\mu_2 = -\bar{\mu}_1$, а остальные корни опять же чисто мнимые. При этом для соблюдения условий потенциальности создаваемого потоком тепла электромагнитного поля

Таблица 1

Величина	Материалы			Величина	Материалы		
	M1	M2	M3		M1	M2	M3
$s_{11}^{DB,T} / s_0$	7,165	22,260	10,745	$\nu_{11}^{\sigma,T} / \nu_0$	-0,190	213,404	-14,931
$s_{22}^{DB,T} / s_0$	6,797	14,984	7,398	$\nu_{22}^{\sigma,T} / \nu_0$	-0,185	-5,534	-3,740
$s_{66}^{DB,T} / s_0$	19,912	47,481	7,637	$\chi_{11}^{\sigma,T} / \chi_0$	0,336	0,590	0,805
$s_{12}^{DB,T} / s_0$	-2,337	-6,437	-2,542	$\chi_{22}^{\sigma,T} / \chi_0$	0,119	0,575	0,704
$g_{16}^{\sigma,D,T} / g_0$	2,028	109,22	2,054	α_1^{DB} / α_0	8,53	-3,031	-1,578
$g_{21}^{\sigma,D,T} / g_0$	-0,496	-4,333	-1,159	α_2^{DB} / α_0	1,99	-0,608	-0,326
$g_{22}^{\sigma,D,T} / g_0$	1,157	8,016	2,458	t_2^{σ} / t_0	133,0	-40,853	2,405
$p_{16}^{\sigma,B,T} / p_0$	1,850	268,318	98,843	m_2^{σ} / m_0	133,0	0,394	0,207
$p_{21}^{\sigma,B,T} / p_0$	0,576	17,778	12,102	k_{11} / k_0	2,5	9,0	1,2
$p_{22}^{\sigma,B,T} / p_0$	1,186	31,206	22,268	k_{22} / k_0	2,5	9,0	1,5
$\beta_{11}^{\sigma,T} / \beta_0$	0,156	19,612	0,106	ρ / ρ_0	8,53	-3,031	-1,578
$\beta_{22}^{\sigma,T} / \beta_0$	0,137	10,612	0,090	$c_V^{\sigma,DB} / c_0$	500	500	500

$$\frac{t_2^{\sigma}}{t_1^{\sigma}} = \frac{m_2^{\sigma}}{m_1^{\sigma}} = \frac{k_{11} \operatorname{tg} \alpha - k_{12}}{k_{22} - k_{12} \operatorname{tg} \alpha}, \quad (2.10)$$

необходимо, чтобы поток был направлен под углом $\alpha = \pi/2$ к оси Ox , что учитывалось при проведении расчетов.

В табл. 2 для пластинки из материала M1 с круговым отверстием радиуса a_1 ($b_1 = a_1$), на котором температура $T_1 = 0$, с точностью до значения плотности потока q

Таблица 2

θ , рад.	Тип задачи для неподкрепленного контура				Тип задачи для жестко подкрепленного контура			
	ТУ	ТЭУ	ТМУ	ТЭМУ	ТУ	ТЭУ	ТМУ	ТЭМУ
$\pi/12$	0,036	0,018	-0,172	-0,188	0,020	-0,009	-0,188	-0,216
$\pi/6$	0,102	0,069	-0,326	-0,357	0,048	0,004	-0,381	-0,422
$\pi/4$	0,204	0,166	-0,405	-0,448	0,076	0,036	-0,533	-0,578
$\pi/3$	0,327	0,297	-0,279	-0,330	0,090	0,067	-0,515	-0,560
$5\pi/12$	0,433	0,422	0,149	0,120	0,087	0,082	-0,196	-0,221
$\pi/2$	0,476	0,476	0,476	0,476	0,083	0,084	0,083	0,084

как множителя, в зависимости от центрального угла θ , отсчитываемого от положительного направления оси Ox , приведены значения нормальных напряжений σ_s на площадках, перпендикулярных к контуру, для задач термоупругости (ТУ) без учета электрических и магнитных характеристик, термоэлектроупругости (ТЭУ) с учетом электрических характеристик, термомагнитоупругости (ТМУ) с учетом

магнитных свойств и термоэлектромагнитоупругости (ТЭМУ) с учетом всех свойств. Графики распределения этих напряжений для всех указанных материалов приведены на рис. 3, а (для М1) и рис. 3, б (для М2 и М3).

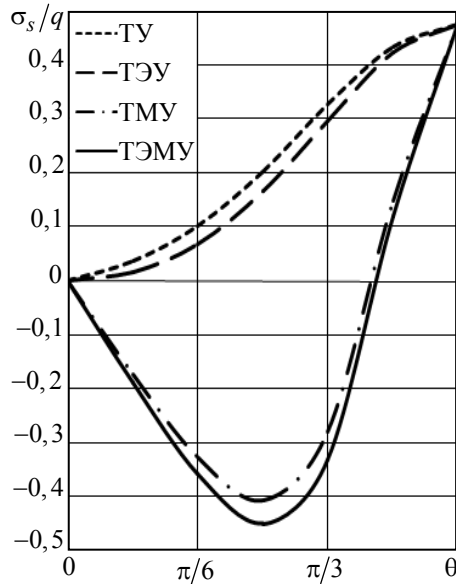


Рис. 3, а

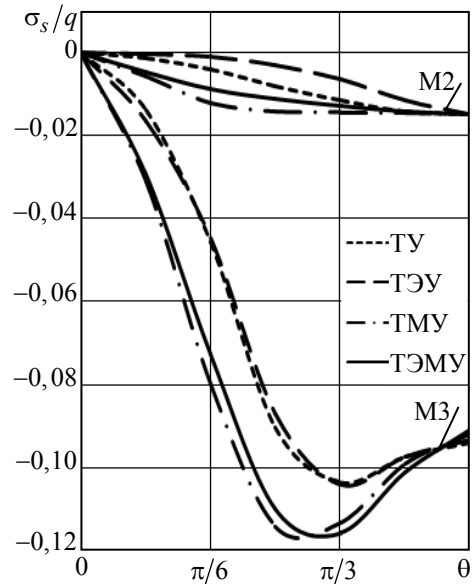


Рис. 3, б

Из данных табл. 2, рис. 3 и других полученных результатов следует, что на значения напряжений существенно влияют электрические, а еще больше магнитные свойства материала и ими при расчетах пренебрегать нельзя, что концентрация напряжений в пластинке из материала М1 значительно больше, чем в пластинке из материалов М2 и М3. Материал М3 обладает наиболее яркими свойствами анизотропного пьезоматериала, материал М1 наиболее близок к «изотропным» материалам.

Как показывают расчеты, при уменьшении отношения полуосей b_1/a_1 значения напряжений в окрестности концов большой оси эллипса $2a_1$ возрастает, стремясь к бесконечности; при $b_1/a_1 < 10^{-3}$ эллиптическое отверстие можно считать разрезом (трещиной или прямолинейным жестким включением) и для него считать КИНИН. В табл. 3 для разных значений угла φ_1 наклона

Таблица 3

оси $2a_1$ к оси абсцисс Ox) приведены значения КИН k_1^-/q , k_2^-/q для нижнего конца трещины. Видно, что, как и в случае отверстия, значения КИН существенно влияют электрические, а еще больше магнитные свойства материала и ими при расчетах пренебрегать

Материал	φ_1 , рад.	КИН k_i^-/q	Тип задачи			
			ТУ	ТЭУ	ТМУ	ТЭМУ
М1	$\pi/6$	$k_1^- \cdot 10^{-2}$	-3,0998	-2,4259	5,9816	6,6847
		$k_2^- \cdot 10^{-2}$	0,9622	1,1501	2,6019	2,7125
	$\pi/3$	$k_1^- \cdot 10^{-2}$	-7,2933	-6,5018	5,1566	6,1531
		$k_2^- \cdot 10^{-2}$	1,6665	1,9919	4,5067	4,6983
	$\pi/2$	$k_1^- \cdot 10^{-2}$	-9,5325	-8,8355	2,9498	3,9728
М2	$\pi/2$	$k_1^- \cdot 10^{-2}$	0,3257	0,2238	0,4295	0,3809
М3	$\pi/2$	$k_1^- \cdot 10^{-2}$	2,5205	2,5056	2,8934	2,8662

нельзя, что значения КИН для трещины в пластинке из материала М1 значительно больше, чем в пластинке из материалов М2 и М3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлинкур Д. Пьезоэлектрические и пьезомагнитные материалы и их применение в преобразователях / Д. Берлинкур, Д. Керран, Г. Жаффе // Физическая акустика. – М.: Мир, 1966. – Т. 1, ч. А. – С. 204–326.
2. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / Дж. Най. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 388 с.
3. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков / И. С. Желудев. – М.: Наука, 1968. – 463 с.
4. Ландау Л. Д. Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М.: Наука, 1982. – 621 с.
5. Можен Ж. Механика электромагнитных сплошных сред / Ж. Можен. – М.: Мир, 1991. – 560 с.
6. Партон В. З. Электромагнитоупругость пьезоэлектрических и электропроводных тел / В. З. Партон, Б. А. Кудрявцев. – М.: Наука, 1988. – 472 с.
7. Калоеров С. А. Двумерные задачи электромагнитоупругости для многосвязных тел / С. А. Калоеров, А. В. Петренко. – Донецк: Юго-Восток, 2011. – 232 с.
8. Калоеров С. А. Двумерные задачи электро- и магнитоупругости для многосвязных сред / С. А. Калоеров, А. И. Баева, О. И. Бороненко. – Донецк: Юго-Восток, 2007. – 270 с.
9. Калоеров С. А. Плоская задача термоэлектромагнитоупругости для многосвязных сред / С. А. Калоеров, О. А. Сорочан // Прикладная механика. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 81–91.
10. Калоеров С. А. Термоупругое состояние анизотропной пластинки с отверстиями и трещинами при действии линейного потока тепла и температуры на контурах / С. А. Калоеров, Ю. С. Антонов // Теорет. и прикладная механика. – 2005. – Вып. 40. – С. 102–116.
11. Калоеров С. А. Термонапряженное состояние анизотропной пластинки с отверстиями и трещинами / С. А. Калоеров, Ю. С. Антонов // Прикладная механика. – 2005. – Т. 41, № 9. – С. 127–136.
12. Уздалев А. И. Некоторые задачи термоупругости анизотропного тела / А. И. Уздалев. – Саратов: Изд-во СГУ, 1967. – 167 с.
13. Калоеров С. А. Потенциальные электромагнитные поля в пьезопластинах при механических, электромагнитных и тепловых воздействиях / С. А. Калоеров // Вестник Донец. нац. ун-та. Сер. А: Естеств. науки. – 2016. – № 4. – С. 19–34.
14. Калоеров С. А. Двумерное напряженно-деформированное состояние многосвязного анизотропного тела / С. А. Калоеров, Е. С. Горянская // Механика композитов: в 12 т., т. 7: Концентрация напряжений. – К.: «А. С. К.», 1998. – С. 10–26.
15. Калоеров С. А. Влияние значения пьезомодулей на пьезоэффект в задачах электромагнитоупругости / С. А. Калоеров, А. А. Самодуров // Теорет. и прикладная механика. – 2013. – Т. 7 (53). – С. 118–130.
16. Лехницкий С. Г. Теория упругости анизотропного тела / С. Г. Лехницкий. – 2-е изд. – М.: Наука, 1977. – 416 с.
17. Калоеров С. А. Определение коэффициентов интенсивности напряжений, индукции и напряженности для многосвязных электроупругих многосвязных сред / С. А. Калоеров // Прикладная механика. – 2007. – Т. 43, № 6. – С. 56–62.
18. Tian W.-Y. Multiple crack interaction problem in magneto-electroelastic solids / W.-Y. Tian, U. Gabbert // Europ. J. Mech. Part A. – 2004. – Vol. 23. – P. 599–614.
19. Hrennikoff A. Solution of problems of elasticity by the framework method / A. Hrennikoff // J. Appl. Mech. – 1941. – Vol. 8. – P. A169-A175.

Поступила в редакцию 03.04.2017 г.

THE LINEAR HEAT FLOW ACTION IN PIEZOPLATES

S. A. Kaloerov, E. S. Glushankov

The approach to determine the stress-strained state of an infinite plate with holes under linear heat flow action is proposed. Using the method of superposition the solution of the problem is constructed as a sum of the solution of the problem of the heat flow action in an infinite plate and the solution of the problem of the determination of the perturbed state due to the presence of the holes. For solving the second one the known thermo-electromagnetoelasticity complex potentials are used. The exact solution of the problem in case of one

elliptic hole or crack is given. The influence of electric and magnetic properties of a material, as well as geometric characteristics of a hole on the main characteristics of thermostress state are investigated with the studies.

Keywords: linear heat flow, piezoplate, thermal stresses, electromagnetic field tensions and inductions, stress, inductions and tensions intensity factors.

Калоеров Стефан Алексеевич

доктор физико-математических наук, профессор;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, профессор кафедры теории упругости и
вычислительной математики
E-mail: kaloerov@mail.ru

Kaloerov Stefan Alekseevich

Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Full Professor
Donetsk National University, Donetsk
Professor at the Department of Elasticity Theory and
Computational Mathematics

Глушанков Евгений Сергеевич

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк, аспирант кафедры теории упругости и
вычислительной математики
E-mail: evgenij.glushankov@gmail.com

Glushankov Eugene Sergeevich

Donetsk National University, Donetsk
Postgraduate at the Department of Elasticity Theory
and Computational Mathematics

УДК 539.3

ИЗГИБ ТРАНСВЕРСАЛЬНО-ИЗОТРОПНЫХ ВЯЗКОУПРУГИХ ПЛИТ В УТОЧНЕННОЙ ПОСТАНОВКЕ

© 2017. Р.Н. Нескородев

В работе построено решение задачи изгиба вязкоупругих трансверсально-изотропных плит в уточненной постановке, которая приводится к системе дифференциальных уравнений шестого порядка. Метод решения основан на преобразовании интегральных уравнений состояния задач вязкоупругости к временным уравнениям закона Р. Гука. В качестве примера рассмотрен изгиб бесконечной плиты с эллиптической полостью.

Ключевые слова: изгиб, плита, уточненная теория, вязкоупругость, эллиптическая полость.

Введение. В работах [1–3] предложен метод решения упругих задач теории изгиба изотропных и трансверсально-изотропных плит с отверстиями в уточненной постановке. Предположения, на основе которых строится эта теория, основаны на сравнении выражений для поперечных усилий, полученных интегрированием касательных напряжений, которые заданы различными соотношениями. Строятся решения бигармонического и метагармонического уравнений уточненной теории изгиба трансверсально-изотропных плит. Решение бигармонического уравнения выражено через произвольные функции обобщенных комплексных переменных. Решение метагармонического уравнения представляется через модифицированные функции Бесселя.

В работах [4–7] предложен метод решения задач теории вязкоупругости для пластин, находящихся в условиях обобщенного плоского напряженного состояния. Метод основан на построении матриц коэффициентов уравнений закона Гука исходя из интегральных уравнений состояния. Элементы этих матриц зависят от времени, что позволяет решать задачи вязкоупругости в любой заданный момент времени как обычные задачи теории упругости.

В настоящей работе указанный метод решения задач вязкоупругости предлагается использовать для решения задач уточненной теории изгиба трансверсально-изотропных плит с полостями при длительном воздействии внешних усилий.

Основные соотношения уточненной теории изгиба трансверсально-изотропных плит. Рассмотрим трансверсально-изотропную плиту, имеющую толщину $2h$ и отнесенную к декартовой системе координат $Oxyz$. Оси Ox и Oy расположены в срединной плоскости плиты, а ось Oz – нормальна к этой плоскости. Приведем представления для перемещений, напряжений, а также систему дифференциальных уравнений теории изгиба плит, построенную по предложенным в работе [8] предположениям. Представление для перемещений выбираются в виде [3]

$$\begin{aligned} u_1 &= p_1(z) [\partial_1 \varphi(x, y) + \partial_2 \psi(x, y)], & u_2 &= p_1(z) [\partial_2 \varphi(x, y) - \partial_1 \psi(x, y)], \\ u_3 &= w_0(x, y) + p_2(z) w(x, y), \end{aligned} \quad (1)$$

где φ , ψ , w_0 и w функции переменных x и y , а $p_i = p_i(z)$; $\partial_1 = \partial / \partial x$, $\partial_2 = \partial / \partial y$, $\partial_3 = \partial / \partial z$.

Выражения для напряжений найдем из уравнений закона Р. Гука. С учетом соотношений (1) получим

$$\sigma_1 = p_1 S_1, \quad \sigma_2 = p_1 S_2, \quad \sigma_3 = p_1 S_3, \quad \sigma_6 = p_1 S_6; \quad (2)$$

$$\sigma_4 = A_{44} [\partial_2 w_0 + p_2 \partial_2 w + p_0 (\partial_2 \varphi - \partial_1 \psi)], \quad \sigma_5 = A_{55} [\partial_1 w_0 + p_2 \partial_1 w + p_0 (\partial_1 \varphi + \partial_2 \psi)]. \quad (3)$$

Здесь принято

$$S_i = (A_{i1} \partial_1^2 + A_{i2} \partial_2^2) \varphi + (A_{i1} - A_{i2}) \partial_1 \partial_2 \psi + A_{i3} w \quad (i = \overline{1, 3}),$$

$$S_6 = A_{66} [2 \partial_1 \partial_2 \varphi + (\partial_2^2 - \partial_1^2) \psi], \quad A_{ij} - \text{модули упругости.} \quad (4)$$

В представлениях (1)–(3) и далее вводится нечетная по переменной z функция $p_1(z)$, характеризующая распределение усилий по толщине плиты, ее производная и интегралы

$$p_0 = \partial_3 p_1, \quad p_2 = \int p_1 dz, \quad p_3 = \int p_2 dz,$$

а также используются обозначения $[\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \sigma_6]$ для $[\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \sigma_{yz}, \sigma_{xz}, \sigma_{xy}]$.

Напряжения σ_3 , σ_4 и σ_5 можно также найти, удовлетворяя уравнениям равновесия

$$\sigma_3 = [p_3(z) - p_2(h)z] S_3^*, \quad \sigma_4 = [p_2(h) - p_2(z)] S_4, \quad \sigma_5 = [p_2(h) - p_2(z)] S_5. \quad (5)$$

Здесь введены обозначения

$$S_3^* = \partial_1 S_5 + \partial_2 S_4, \quad S_4 = \partial_1 S_6 + \partial_2 S_2, \quad S_5 = \partial_1 S_1 + \partial_2 S_6. \quad (6)$$

Представления для напряжений σ_4 и σ_5 в соотношениях (5) удовлетворяют однородным граничным условиям на плоских гранях плиты: $\sigma_4 = \sigma_5 = 0$ когда $z = \pm h$. Однако, эти представления противоречат соотношениям (3). Корректный результат можно получить для поперечных усилий.

Для построения системы дифференциальных уравнений, описывающих изгиб плит, полагаем:

- 1) поперечное нормальное напряжение σ_3 , как и в теории Кирхгофа, равно нулю;
- 2) поперечные усилия, полученные интегрированием соотношений (3) и (5), равны [8].

С помощью этих предположений получим следующие уравнения [2, 3]

$$\Delta \Delta \varphi = 0, \quad (7)$$

$$\Delta \psi - k^2 \psi = 0, \quad (8)$$

$$w_0 = -k_0 \varphi + \alpha_1 \Delta \varphi, \quad w = -\alpha_{13} \Delta \varphi, \quad (9)$$

где принято

$$\Delta = \partial_1^2 + \partial_2^2, \quad k^2 = k_0 / (k_2 \alpha_{65}), \quad \alpha_{65} = A_{66} / A_{55}, \quad \alpha_{13} = A_{13} / A_{33}, \quad \alpha_1 = k_2 B_{11} / A_{55} + k_1 \alpha_{13},$$

$$k_0 = I_0 / (2h), \quad k_1 = I_2 / (2h), \quad k_2 = p_2(h) - k_1, \quad I_0 = \int_{-h}^h p_0 dz, \quad I_2 = \int_{-h}^h p_2 dz.$$

Представления (4) и (6) через функции φ и ψ принимают вид

$$S_i = (B_{i1}\partial_1^2 + B_{i2}\partial_2^2)\varphi + (B_{i1} - B_{i2})\partial_1\partial_2\psi, \quad S_6 = A_{66}\left[2\partial_1\partial_2\varphi + (\partial_2^2 - \partial_1^2)\psi\right],$$

$$S_4 = B_{11}\Delta\partial_2\varphi - A_{66}\Delta\partial_1\psi, \quad S_5 = B_{11}\Delta\partial_1\varphi + A_{66}\Delta\partial_2\psi, \quad B_{ik} = A_{ik} - A_{i3}A_{3k}/A_{33}.$$

Таким образом, получены дифференциальные уравнения изгиба трансверсально-изотропных плит (7) и (8), а также соотношения (9) для вычисления функций w_0 и w . Уравнения в совокупности имеют шестой порядок, что позволяет удовлетворить всем граничным условиям на боковой поверхности плиты.

Общее действительное решение уравнения (7) через произвольные функции обобщенных комплексных переменных можно представить так [9, 10]

$$\varphi = 2 \operatorname{Re}\left[\varphi_1(z_1) + \varphi_2(z_2)\right],$$

где $z_j = x + \mu_j y$, $\mu_1 = (1 + \varepsilon)i$, $\mu_2 = (1 - \varepsilon)i$, ε – малый параметр.

Общее решение уравнения (8) представляется в форме [3]

$$\psi(x, y) = 2 \operatorname{Re} \sum_{n=0}^{\infty} (E_n v_n + F_n w_n). \quad (10)$$

Здесь E_n и F_n – произвольные комплексные постоянные, $v_n = I_n(t)s^n$, $w_n = K_n(t)s^n$, где $t = kr$, $r = (z\bar{z})^{1/2}$, $s = (z/\bar{z})^{1/2}$, $z = x + iy$; $I_n(t)$, $K_n(t)$ – модифицированные функции Бесселя.

При рассмотрении задач для неограниченных областей в представлении (10) следует выбирать убывающие на бесконечности функции w_n . Для конечных областей используются функции v_n .

Точное решение (10) уравнения (8) представляется через модифицированные функции Бесселя и может быть использовано при исследовании краевых задач для областей с границами, близкими к круговым. В работе [3] приведены результаты численных исследований напряженно-деформированного состояния вблизи эллиптической полости для различных трансверсально-изотропных плит разной толщины.

Уравнения состояния. Функции ползучести и релаксации. Для определения перемещений, напряжений и деформаций, возникающих в теле при его длительном нагружении внешними усилиями, используются интегральные уравнения состояния, учитывающие свойства материала деформироваться во времени. Эти уравнения легко преобразовать к виду [7]

$$s_m(t) = \bar{A}_{mn}e_n(t) = A_{mn}(1 - r_{mn}^*)e_n(t), \quad r_{mn}^*e_n(t) = -\int_0^t \frac{dr_{mn}(t-\tau)}{d(t-\tau)} e_n(\tau) d\tau, \quad (11)$$

$$e_m(t) = \bar{a}_{mn}s_n(t) = a_{mn}(1 + p_{mn}^*)s_n(t), \quad p_{mn}^*s_n(t) = \int_0^t \frac{dp_{mn}(t-\tau)}{d(t-\tau)} s_n(\tau) d\tau. \quad (12)$$

Здесь $s_m = [s_1, s_2, s_3, s_4, s_5, s_6] = \mathbf{s}(t)$, $e_n = [e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6] = \mathbf{e}(t)$ – векторы напряжений и деформаций в произвольный момент времени t ; $A_{mn}r_{mn}(t) = R_{mn}(t) = \mathbf{R}(t)$ и $a_{mn}p_{mn}(t) = P_{mn}(t) = \mathbf{P}(t)$ ($m, n = \overline{1, 6}$) – регулярные части

матриц функций релаксации и ползучести. Они характеризуют вязкоупругий материал так же, как их упругие аналоги, матрицы модулей упругости $\mathbf{R}(0) = \mathbf{A} = A_{mn}$ и коэффициентов деформации $\mathbf{P}(0) = \mathbf{a} = a_{mn}$ – характеризуют свойства упругого материала.

Уравнения состояния (11) и (12) имеют такой же вид, что и обычный закон Р. Гука, только матрицы упругих постоянных A_{mn} и a_{mn} заменены упругими операторами \bar{A}_{mn} и \bar{a}_{mn} , которые зависят от времени.

Функции $\mathbf{P}(t) = a_{mn}p_{mn}(t)$ и $\mathbf{R}(t) = A_{mn}r_{mn}(t)$ определяются из эксперимента. Опыты на ползучесть и релаксацию осуществляются при одноосном растяжении, сжатии, изгибе или сдвиге. Они являются базовыми экспериментами, которые необходимы для определения ядер ползучести и релаксации. В одномерном случае при одноосном усилии матричное уравнение распадается на отдельные элементы $p_{mn}(t)$ и $r_{mn}(t)$. В задачу эксперимента входит определение этих элементов.

Отметим, что экспериментально найденные данные задаются таблично, дискретным набором значений, соответствующим некоторым фиксированным моментам времени. При использовании таких данных в вычислениях, для обеспечения точности расчетов необходимо осуществить математическую обработку табличных данных. Такая обработка включает в себя сглаживание кривых ползучести или релаксации и восполнение табличных данных путем увеличения числа точек разбиения временного отрезка $[0, t]$. Эти вопросы рассмотрены в работе [6].

Связь между матрицами $\mathbf{P}(t)$ и $\mathbf{R}(t)$ установлена в работах [4, 5]. Имеют место соотношения

$$\mathbf{R}_k = \left(\mathbf{I} - \sum_{i=1}^k \mathbf{R}_{k-i} (\mathbf{P}_i - \mathbf{P}_{i-1}) \right) \mathbf{A} \quad (k = 0, 1, \dots, N); \quad (13)$$

$$\mathbf{P}_k = \left(\mathbf{I} - \sum_{i=1}^k \mathbf{P}_{k-i} (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1}) \right) \mathbf{a} \quad (k = 0, 1, \dots, N); \quad (14)$$

Отметим, что такие же соотношения имеют место и для отдельных элементов матриц $\mathbf{P}(t)$ и $\mathbf{R}(t)$.

В представлениях (13) и (14) принято: \mathbf{I} – единичная матрица, $\mathbf{P}_i = \mathbf{P}(t_i)$, $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}(t_i)$, $\mathbf{P}_{k-i} = \mathbf{P}(t_k - t_i)$, $\mathbf{R}_{k-i} = \mathbf{R}(t_k - t_i)$ – значения функций ползучести и релаксации в соответствующие моменты времени.

С помощью представлений (13) по экспериментально полученным значениям функции ползучести в точках сетки находим функции релаксации, а с помощью (14) – наоборот.

Опытные данные по ползучести и релаксации, которые позволили бы определить все элементы матриц, входящие в соотношения для $\mathbf{P}(t)$ и $\mathbf{R}(t)$, в литературе отсутствуют. Поэтому, для уменьшения числа параметров, находящихся из экспериментов, при решении конкретных задач применяются различные допущения относительно реологического поведения материала. Симметрия матриц $\mathbf{P}(t)$ и $\mathbf{R}(t)$ показывает, что должны выполняться равенства $P_{ik} = P_{ki}$, $R_{ik} = R_{ki}$. Отсюда следует,

что не все параметры должны определяться из эксперимента. В случае изотропного материала часто используется допущение об упруго сжимаемом материале. Это позволяет, используя соотношение

$$(1 - 2\nu) / E = (1 - 2\bar{\nu}) / \bar{E},$$

по заданному интегральному оператору $\bar{\nu}$ определять оператор \bar{E} и наоборот [11].

Для ортотропного материала, принимаются допущения, аналогичные принятым допущениям для изотропного материала. Считая объемную деформацию упругой, полагаем приведенные ниже слагаемые постоянными [7]

$$\begin{aligned} \frac{1 - 2\nu_{12}}{E_1} + \frac{1 - 2\nu_{21}}{E_2} &= \frac{1 - 2\bar{\nu}_{12}}{\bar{E}_1} + \frac{1 - 2\bar{\nu}_{21}}{\bar{E}_2}, & \frac{1 - 2\nu_{23}}{E_2} + \frac{1 - 2\nu_{32}}{E_3} &= \frac{1 - 2\bar{\nu}_{23}}{\bar{E}_2} + \frac{1 - 2\bar{\nu}_{32}}{\bar{E}_3}, \\ \frac{1 - 2\nu_{13}}{E_1} + \frac{1 - 2\nu_{31}}{E_3} &= \frac{1 - 2\bar{\nu}_{13}}{\bar{E}_1} + \frac{1 - 2\bar{\nu}_{31}}{\bar{E}_3}. \end{aligned} \quad (15)$$

Соотношения (15) позволяют определить величины $\bar{\nu}_{ik}$ по известному значению операторов \bar{E}_i и наоборот.

В работе [7] установлена связь между значениями интегральных операторов p_{mn}^* и r_{mn}^* и функциями ползучести и релаксации $p_{mn}(t)$, $r_{mn}(t)$ соответственно

$$p_{mn}^* = p_{mn}(t) - 1, \quad r_{mn}^* = 1 - r_{mn}(t).$$

Рассмотрим случай, когда из эксперимента на ползучесть определена матрица функций ползучести $P_{mn} = a_{mn}p_{mn}(t)$. Тогда уравнения состояния (12) и (11) принимают вид

$$\begin{aligned} e_m(t) &= \bar{a}_{mn}s_n(t) = a_{mn}(1 + p_{mn}^*)s_n(t) = a_{mn}p_{mn}(t)s_n(t), \\ s_m(t) &= [a_{mn}p_{mn}(t)]^{-1}e_n(t). \end{aligned}$$

Аналогичным образом рассматривается случай, когда из эксперимента на релаксацию определена матрица функций релаксации $R_{mn} = A_{mn}r_{mn}(t)$. В этом случае уравнения состояния (11) и (12) будут такими

$$\begin{aligned} s_m(t) &= \bar{A}_{mn}e_n(t) = A_{mn}(1 - r_{mn}^*)e_n(t) = A_{mn}r_{mn}(t)e_n(t), \\ e_m(t) &= [A_{mn}r_{mn}(t)]^{-1}s_n(t). \end{aligned}$$

Дальнейшее решение задач теории вязкоупругости в любой заданный момент времени ничем не отличается от решения задач теории упругости.

Формирование матриц уравнений состояния, меняющихся во времени. Рассмотрим задачу определения значений интегральных операторов, входящих в уравнения состояния для случая изгиба трансформной плиты. Из упругих постоянных матриц a_{mn} или A_{mn} формируются матрицы интегральных операторов \bar{a}_{mn} или \bar{A}_{mn} . Наиболее предпочтительной для формирования является матрица a_{mn} трансверсально-изотропного материала с элементами, отличными от нуля

$$a_{11} = a_{22} = 1/E_1, \quad a_{12} = a_{21} = -\nu_1/E_1, \quad a_{33} = 1/E_2, \quad a_{13} = a_{31} = a_{23} = a_{32} = -\nu_2/E_2, \\ a_{66} = 1/G_1 = 2(1+\nu_1)/E_1, \quad a_{44} = a_{55} = 1/G_2. \quad (16)$$

Отметим, что из экспериментов на ползучесть или релаксацию определяются операторы именно технических упругих постоянных. Из упругих постоянных матрицы a_{mn} формируется матрица интегральных операторов \bar{a}_{mn} . Это осуществляется путем замены модулей Т. Юнга E_i , коэффициентов С. Пуассона ν_i , модулей сдвига G_i , входящих в соотношения (16), линейными интегральными операторами \bar{E}_i , $\bar{\nu}_i$, и \bar{G}_i .

Элементы обратной матрицы A_{mn} более сложным образом зависят от технических упругих постоянных. Поэтому для определения элементов матрицы \bar{A}_{mn} можно воспользоваться соотношениями (13).

В работе [12] приведены результаты экспериментов на ползучесть трансформного вязкоупругого полимерного композита. Элементы вязкоупругой матрицы $1/\bar{E}_1$, $1/\bar{E}_2$ и $1/\bar{G}_2$ аппроксимировались с помощью операторов

$$\frac{1}{\bar{E}_i} = \frac{1}{E_i} \left[1 + \lambda_i \mathcal{E}_\alpha^*(-\beta_i) \right], \quad \frac{1}{\bar{G}_2} = \frac{1}{G_2} \left[1 + \lambda_{G2} \mathcal{E}_\alpha^*(-\beta_{G2}) \right], \quad (17)$$

где интегральные операторы $\mathcal{E}_\alpha^*(-\beta_i)$ содержат ядро Ю.Н. Работнова.

Упругие и реологические характеристики указанного материала следующие

$$E_1 = 17,4 \cdot 10^3 \text{ МПа}, \quad \lambda_1 = 0,023 c^{-(1+\alpha)}, \quad \beta_1 = 0,095 c^{-(1+\alpha)}, \quad \nu_1 = 0,115, \\ E_2 = 12,3 \cdot 10^3 \text{ МПа}, \quad \lambda_2 = 0,057 c^{-(1+\alpha)}, \quad \beta_2 = 0,115 c^{-(1+\alpha)}, \quad \nu_2 = 0,099, \quad (18) \\ G_2 = 5,99 \cdot 10^3 \text{ МПа}, \quad \lambda_{G2} = 0,112 c^{-(1+\alpha)}, \quad \beta_{G2} = 0,032 c^{-(1+\alpha)}, \quad \alpha = -0,7.$$

На примере этих данных покажем два способа построения матриц уравнений состояния \bar{a}_{mn} . Первый способ основан на использовании интегральных операторов с дробно экспоненциальным ядром Ю.Н. Работнова. Свойства этих функций делает возможным построение резольвенты по заданному ядру. Однако точное описание вязкоупругих свойств реальных материалов приводит к ядрам более сложной природы. Для таких операторов построение резольвенты в аналитической форме наталкивается на непреодолимые трудности. В работе В.Г. Громова [13] показано, что построение алгебры операторов В. Вольтерра не связано с каким либо их специальным видом и может быть осуществлено для любых резольвентных операторов. Это обстоятельство делает возможным реализацию решений граничных задач вязкоупругости во времени проводить алгебраическими методами. Решение может быть осуществлено с использованием произвольных операторов и выражено через значения этих операторов, заданных непосредственно таблицей экспериментальных данных. Использование произвольных операторов и составляет второй способ построения уравнений состояния.

Воспользуемся исходными операторами (17) и реологическими данными (18) для восстановления кривых ползучести $p_{Ei}(t)$ и $p_{G2}(t)$, полученных экспериментальным путем

$$\frac{1}{\bar{E}_i} = \frac{1}{E_i} \left[1 + \lambda_i \mathcal{E}_\alpha^*(-\beta_i) \right] = \frac{1}{E_i} p_{Ei}(t) \quad (i=1,2),$$

$$\frac{1}{\bar{G}_2} = \frac{1}{G_2} \left[1 + \lambda_{G2} \mathcal{E}_\alpha^* (-\beta_{G2}) \right] = \frac{1}{G_2} p_{G2}(t).$$

Кривые ползучести $p_{Ei}(t)$ и $p_{G2}(t)$ являются исходными данными для построения элементов матрицы состояния \bar{a}_{mn} .

Первый способ построения элементов матрицы состояния. Исходные операторы (17) и данные соотношений (18) позволяют вычислить кривые ползучести элементов матрицы

$$\bar{a}_{11} = \bar{a}_{22} = 1 / \bar{E}_1, \quad \bar{a}_{33} = 1 / \bar{E}_2, \quad \bar{a}_{44} = \bar{a}_{55} = 1 / \bar{G}_2.$$

Приведенные в работе [12] экспериментальные данные не содержат информации для определения других операторов соотношений (16). Используем допущение об упруго сжимаемом материале. Тогда из равенств (15), соотношений алгебры операторов и известных зависимостей $1 / \bar{G}_1 = 2(1 + \bar{\nu}_1) / \bar{E}_1$ последовательно найдем

$$\begin{aligned} \bar{a}_{12} = \bar{a}_{21} = -\bar{\nu}_1 / \bar{E}_1 &= -\frac{\nu_1}{E_1} \left[1 + \frac{\lambda_1}{2\nu_1} \mathcal{E}_\alpha^* (-\beta_1) \right], \quad \bar{a}_{66} = 1 / \bar{G}_1 = 2(1 / \bar{E}_1 + \bar{\nu}_1 / \bar{E}_1), \\ \bar{a}_{13} = \bar{a}_{31} = \bar{a}_{23} = \bar{a}_{32} &= -\bar{\nu}_2 / \bar{E}_2 = -\frac{\nu_2}{E_2} \left[1 + \frac{\lambda_1 E_2}{4\nu_2 E_1} \mathcal{E}_\alpha^* (-\beta_1) + \frac{\lambda_2}{4\nu_2} \mathcal{E}_\alpha^* (-\beta_2) \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Таким образом, для приведенного выше материала можно сформировать симметричную матрицу \bar{a}_{mn} уравнений состояния (12).

Второй способ построения элементов матрицы состояния. Вместо интегральных операторов с ядром Ю.Н. Работнова введем произвольные резольвентные операторы p_{Ei}^* и p_{G2}^*

$$\frac{1}{\bar{E}_i} = \frac{1}{E_i} \left[1 + p_{Ei}^* \right] = \frac{1}{E_i} p_{Ei}(t) \quad (i=1,2), \quad \frac{1}{\bar{G}_2} = \frac{1}{G_2} \left[1 + p_{G2}^* \right] = \frac{1}{G_2} p_{G2}(t). \quad (20)$$

Из соотношений (20) находим значения введенных операторов через экспериментальные данные непосредственно

$$p_{Ei}^* = p_{Ei}(t) - 1, \quad p_{G2}^* = p_{G2}(t) - 1. \quad (21)$$

Соотношения (19) в этом случае примут вид

$$\begin{aligned} \bar{a}_{12} = \bar{a}_{21} = -\bar{\nu}_1 / \bar{E}_1 &= -\frac{\nu_1}{E_1} \left[1 + \frac{1}{2\nu_1} p_{E1}^* \right], \quad \bar{a}_{66} = 1 / \bar{G}_1 = 2(1 / \bar{E}_1 + \bar{\nu}_1 / \bar{E}_1), \\ \bar{a}_{13} = \bar{a}_{31} = \bar{a}_{23} = \bar{a}_{32} &= -\bar{\nu}_2 / \bar{E}_2 = -\frac{\nu_2}{E_2} \left[1 + \frac{E_2}{4\nu_2 E_1} p_{E1}^* + \frac{1}{4\nu_2} p_{E2}^* \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

Значения операторов p_{Ei}^* в соотношениях (22) следует заменить правой частью первого равенства (21).

Таким образом, по известным из экспериментов функциям ползучести двумя способами определены значения матрицы состояния \bar{a}_{mn} . При этом, второй способ не требует построения ядер специального вида, а использует непосредственно таблицу

экспериментальных данных. Для определения матрицы \bar{A}_{mn} уравнений состояния (11) следует воспользоваться соотношениями (13), где в качестве исходных данных используется матрица

$$\bar{a}_{mn} = a_{mn} (1 + p_{mn}^*) = a_{mn} p_{mn}(t) = P_{mn}(t) = \mathbf{P}(t).$$

Численные исследования. При численном исследовании напряженно-деформированного состояния плиты с эллиптической полостью будем использовать безразмерные величины. Они получаются делением линейных величин – координат x , y , полуосей эллипса a и b , толщины плиты $2h$, перемещений u_α – на характерный линейный параметр. В качестве такого параметра будем использовать величину $R = \max(a, b)$. Безразмерная толщинная координата получается делением исходной координаты z на полутолщину плиты. Тогда переменная z будет изменяться на отрезке $[-1, 1]$. Деформация осуществляется изгибающими усилиями $\sigma_1^0 = zp$, действующими на бесконечности. Наибольший интерес представляют величины, определяющие концентрацию напряжений на контуре полости

$$\sigma_\theta|_{z=\pm h} = n_2^2 S_1 - 2n_1 n_2 S_6 + n_1^2 S_2, \quad \sigma_{z\theta}|_{z=0} = (n_1 S_4 - n_2 S_5) h / 2.$$

Своего максимального значения величины σ_θ / p достигают на контуре при $\theta = \pi/2$ и $\theta = 3\pi/2$, а минимального при $\theta = 0$ и $\theta = \pi$. Величины $|\sigma_{z\theta} / p|$ для кругового контура максимального значения достигают при $\theta = \pm\pi/4$ и $\theta = \pm 3\pi/4$. Для эллиптического контура этот максимум сдвигается в сторону вершины с большей кривизной.

В таблице приведены результаты численных исследований для плиты с круговой и эллиптическими полостями. Исследования проведены для различных относительных толщин плиты $2h$ в моменты времени $t = 0$ ч (упругое состояние) и $t = 300$ ч, когда установилось стационарное состояние. Для каждого значения времени t приведены две строки данных. В верхней строке отражены максимальные, а в нижней – минимальные значения концентрации напряжений.

Таблица

$2h$	0.1		1		10	
	σ_θ / p	$\sigma_{z\theta} / p$	σ_θ / p	$\sigma_{z\theta} / p$	σ_θ / p	$\sigma_{z\theta} / p$
$a=1, b=0.75$						
$t = 0$	1.558	0.442	1.745	0.376	2.366	0.134
	0.241	-0.442	-0.61	-0.376	-0.829	-0.134
$t = 300$	1.593	0.248	1.886	0.200	2.437	0.050
	0.186	-0.248	-0.241	-0.200	-0.919	-0.050
$a=1, b=1$						
$t = 0$	1.746	0.484	1.991	0.442	2.794	0.173
	0.254	-0.484	0.009	-0.442	-0.794	-0.173
$t = 300$	1.793	0.285	2.164	0.240	2.900	0.066
	0.207	-0.285	-0.164	-0.240	-0.900	-0.066
$a=0.75, b=1$						
$t = 0$	2.012	0.563	2.415	0.501	3.439	0.179
	0.256	-0.563	0.007	-0.501	-0.822	-0.179
$t = 300$	2.086	0.331	2.655	0.267	3.558	0.067
	0.202	-0.331	-0.181	-0.267	-0.916	-0.067

Анализ численных исследований и данных таблицы позволяет сформулировать следующие результаты:

- Значения напряжений σ_θ / p в упругом и стационарном состояниях мало отличаются друг от друга. Наибольшее увеличение максимального напряжения σ_θ / p получается при толщинах плиты соизмеримых с величиной R отверстия и составляет 8–10 % от упругого состояния. При малых и больших толщинах рост напряжений со временем составляет 2–4 %.

- Напряжения σ_{z0} / p с увеличением толщины плиты стремятся к нулю. При длительном нагружении значения максимальных напряжений $|\sigma_{z0} / p|$ в срединной плоскости уменьшаются на 40–60 %.

- Напряжения σ_θ / p , возникающие при изгибе плиты с полостью, в зависимости от толщины плиты лежат в границах между решениями задач изгиба в рамках теории Кирхгофа и решениями соответствующих задач плоской теории упругости.

Выводы. При помощи преобразования интегральных уравнений состояния задач вязкоупругости к временным уравнениям закона Гука в работе получено решение задачи изгиба вязкоупругих трансверсально-изотропных плит в уточненной постановке. Для нахождения решения в произвольный момент времени использована методика получения решений бигармонического и метагармонического уравнений уточненной теории изгиба пластин, учитывающей деформации поперечного сдвига. Проведены численные исследования напряженного состояния бесконечной плиты с эллиптической полостью. Дан анализ полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нескородев Р.Н. Представление решения уточненной теории изгиба изотропных плит / Р.Н. Нескородев // Известия РАН. Механика твердого тела. – 2014. – № 4. – С. 65-73.
2. Шевченко В.П. Об одном варианте уточненной теории изгиба трансверсально-изотропных плит / В.П. Шевченко, Р.Н. Нескородев // Доповіді НАН України. – 2013. – № 3. – С. 50-57.
3. Нескородев Р.Н. Решение задачи изгиба трансверсально-изотропных плит в уточненной постановке / Р.Н. Нескородев // Вісник Донецького національного університету. Сер.А: Природн. науки. – 2013. – Вип. 1. – С. 61-68.
4. Нескородев Р.Н. О новом численно-аналитическом методе решения задач теории вязкоупругости анизотропных сред / Р.Н. Нескородев // Вісник Донецького національного університету. Сер.А: Природн. науки. – 2009. – Вип. 2. – С. 7-15.
5. Шевченко В.П. Новый метод решения задач вязкоупругости анизотропных сред / В.П. Шевченко, Р.Н. Нескородев // Доповіді НАН України. – 2010. – № 11. – С. 51-58.
6. Шевченко В.П. Численно-аналитический метод решения задач линейной теории вязкоупругости / В.П. Шевченко, Р.Н. Нескородев // Прикладная механика. – 2014. – № 3. – С. 42-53.
7. Нескородев Р.Н. Метод переменных коэффициентов упругости решения задач вязкоупругости / Р.Н. Нескородев // Труды ИПММ МОН ДНР. – 2015. – Т. 29. – С. 114-126.
8. Васильев В. В. Классическая теория пластин – история и современный анализ / В.В. Васильев // Известия РАН. Механика твердого тела. – 1998. – № 3. – С. 46-58.
9. Лехницкий С. Г. Анизотропные пластинки / С.Г. Лехницкий. – М.: Гостехиздат, 1957. – 463 с.
10. Космодамианский А.С. Связь уравнений плоской теории упругости для анизотропного и изотропного тел / А.С. Космодамианский, Н.М. Нескородев // Прикладная математика и механика. – 1998. – Т. 62, № 2. – С. 344-346.
11. Работнов Ю.Н. Ползучесть элементов конструкций / Ю.Н. Работнов. – М.: Наука, 1966. – 752 с.
12. Каминский А.А. Длительное разрушение полимерных и композитных материалов с трещинами / А.А. Каминский, Д. А. Гаврилов. – К.: Наук. думка, 1992. – 248 с.
13. Громов В.Г. Алгебра операторов Вольтерра и ее применение в задачах вязко-упругости / В.Г. Громов // Доклады АН СССР. – 1968. – Т. 182, № 1. – С. 56-59.

Поступила в редакцию 21.04.2017 г.

**BENDING OF TRANSVERSAL-ISOTROPIC VISCOELASTIC PLATES
IN THE IMPROVED THEORY**

R.N. Neskorohev

The solution of the problem of bend viscoelastic transversally isotropic plates is constructed in the improved formulation, which has a system of differential equations of the sixth order. The solution method is based on the transformation of the integral equations of the state of viscoelasticity problems to the time equations of Hooke's law. As an example, the bending of an infinite plate with an elliptical cavity is considered.

Keywords: bend, plate, improved theory, viscoelasticity, an elliptical cavity.

Нескороев Роман Николаевич

кандидат физико-математических наук, доцент,
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк.

E-mail: rromn@i.ua

Тел.: +38 (050) 284-87-08

Neskorohev Roman Nikolaevich

Candidate of Physical and Mathematical Sciences,
Docent,

Donetsk national university, Donetsk

Ф И З И К А

УДК 539.213; 530.1

СВЯЗИ КОСМОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И БОЗОНА ХИГГСА
ВО ФРАКТАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ВСЕЛЕННОЙ

© 2017. В.С. Абрамов

Для фрактальных моделей I, II, III установлены связи космологических параметров и бозона Хиггса. Показано, что в модели I угол наклона оси эклиптики к экватору определяется через отношение постоянных Хаббла. Отличие угла наклона оси эклиптики к экватору в модели II связано с наличием параллакса Солнца. Для описания связей параметров реликтового излучения и бозона Хиггса предложена модель III. В рамках этой модели подтвержден эффект ускоренного расширения Вселенной. Выполнены оценки критической плотности, параметров расширения и ускорения Вселенной (постоянной Хаббла и космологического красного смещения); температуры и анизотропии реликтового излучения. Моделирование полей деформации реликтового излучения и взрыва сверхновой выполнено на примере полей деформации фрактальной дислокации (совокупности квантовых точек малого радиуса) и квантовой точки (с мнимым аттрактором).

Ключевые слова: фрактальные дислокации и квантовая точка, стохастические поля деформации и напряжения, бозон Хиггса, космологические параметры, фрактальная модель Вселенной.

Введение. Развитие техники пространственного сканирования позволило определять скорость расширения Вселенной, космические расстояния до далеких Галактик с большой точностью. Это привело к открытию ускоренного расширения Вселенной [1]. Последние достижения исследования Вселенной обсуждались на STARMUS-2016 [2]. На основе анализа взрыва сверхновых типа Ia определено новое значение постоянной Хаббла H_{01} [3]. В [3] обсуждаются возможные причины ускоренного расширения Вселенной из-за наличия: нулевой энергии и давления вакуума (темной энергии); неизвестного динамического поля (возможно поля Хиггса, [4]. Возможные причины анизотропного расширения Вселенной, природы темной энергии, анизотропии реликтового излучения обсуждались в [5]. Крупномасштабные структуры Вселенной (пустоты и сверхскопления Галактик) образуют «космическую паутину» и влияют на температуру реликтового излучения. При этом реликтовые фотоны, проходящие через пустоты, являются более холодными по сравнению с реликтовыми фотонами, которые проходят через сверхскопления Галактик. Информацию о столкновениях сверхмассивных черных дыр на ранних этапах формирования Вселенной может сохранять реликтовое излучение [6]. При этом на карте фонового микроволнового излучения Вселенной возможно появление кольцевых структур. При слиянии двух черных дыр [7] возможно излучение гравитационных волн [8]. Гипотеза иерархического строения Вселенной стала основой для фрактальной космологии. В качестве отдельных элементов крупномасштабных фрактальных структур рассматривают Галактики, скопления и сверхскопления Галактик, наибольшее сверхскопление – Великий Аттрактор, стены, филоменты, войды [9]. Наномасштабные фрактальные структуры (на основе теории дробного исчисления) исследовались в ряде работ [10–14].

В [10, 11] установлены связи параметров бозона Хиггса и пары вихрь-антивихрь во фрактальной квантовой системе. Квантовые точки, аттракторы и поведение поля

деформации связанных фрактальных многослойных наносистем исследованы в [12–14]. При создании фрактальной модели Вселенной указанные модели для фрактальных дислокации, квантовой точки можно использовать как отдельные элементы при моделировании поля деформации реликтового излучения и взрыва сверхновых.

Целью работы является установление связей некоторых космологических параметров и бозона Хиггса, моделирование поля деформации связанной фрактальной системы (дислокация – квантовая точка) в рамках фрактальной модели Вселенной.

Постоянная Хаббла и бозон Хиггса. Одним из основных космологических параметров является постоянная Хаббла H_0 в законе Хаббла [1, 3]

$$v = H_0 r, \quad \text{или} \quad cz = H_0 r, \quad (1)$$

где v – скорость Галактики, r – расстояние до нее, c – скорость света, z – красное смещение. Из этого закона следует явление расширения Вселенной (метрическое расширение пространства), которое экспериментально подтверждается на масштабах скопления Галактик.

В ранних космологических моделях предполагали, что расширение Вселенной замедляется, то есть постоянная Хаббла H_0 уменьшается. Измеренные по Цефеидам (не используя красного смещения z) значения постоянной Хаббла H_{02} и скорости v_{02} принимались равными $H_0 = H_{02} = v_{02} / L_0 = 70.415674 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Мпк}^{-1} = 2.282 \cdot 10^{-18} \text{ Гц}$, $v = v_{02} = 7.0415674 \cdot 10^6 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, где $L_0 = N_a r_0 = 0.30857 \cdot 10^{25} \text{ см}$; $N_a = 6.025438 \cdot 10^{23}$ число Авагадро; $r_0 = 10^6 l_0$, $l_0 = N_a^{-1} \text{ пк} = 51.2112149 \text{ нм}$.

Однако, измерение космических расстояний по взрывам сверхновых типа Ia [1] в расширяющейся Вселенной и согласование этих измерений с данными о красном смещении привело к открытию ускоренного расширения Вселенной.

По последним данным [3] постоянная Хаббла $H_0 = H_{01} = v_{01} / L_0 = 73.2 \text{ км} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Мпк}^{-1} = 2.3722332 \cdot 10^{-18} \text{ Гц}$, скорость $v = v_{01} = 7.32 \cdot 10^6 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

Поскольку $H_{01} > H_{02}$, был сделан вывод о существовании неизвестной энергии с отрицательным давлением (темной энергии), которая отвечает за ускоренное расширение Вселенной. Характерные расстояния $L_{02} = c_0 H_{02}^{-1} = 4.2574359 \text{ Гпк}$ (соответствует горизонту событий), $L_{01} = c_0 H_{01}^{-1} = 4.0954948 \text{ Гпк}$ (расстояние до сверхновой типа Ia), где c_0 – предельная скорость света в вакууме. При этом характерные частоты равны $\nu_{a2} = N_a H_{02} = v_{02} r_0^{-1} = 1.3750050 \text{ МГц}$, $\nu_{a1} = N_a H_{01} = v_{01} r_0^{-1} = 1.4293744 \text{ МГц}$, а разность частот равна $\delta\nu_a = \nu_{a1} - \nu_{a2} = (v_{01} - v_{02}) r_0^{-1} = 54.369458 \text{ кГц}$. Разность скоростей $v_q = v_{01} - v_{02} = 2.784326 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ близка к обычной скорости звука в конденсированной среде. Уравнения связей для параллакс $\varphi_{\eta 2}$, $\varphi_{\eta 1}$ [15] с характерными расстояниями L_{02} , L_{01} имеют вид

$$L_{02} L_0^{-1} = (\sin \varphi_{\eta 2})^{-1} = \eta_{02} = 4257.4359; \quad L_{01} L_0^{-1} = (\sin \varphi_{\eta 1})^{-1} = \eta_{01} = 4095.4948. \quad (2)$$

В нашей модели I основным параметром является параметр Q_{H0} , который определяется выражениями вида

$$Q_{H0} = H_{01} / H_{02} = L_{02} / L_{01} = \eta_{02} / \eta_{01} = \sin \varphi_{\eta 1} / \sin \varphi_{\eta 2}. \quad (3)$$

Используя полученные численные значения, находим $Q_{H0} = 1.039541282$. Угол наклона θ_{H0} оси эклиптики к экватору определим из выражений

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_{H0} &= 4(Q_{H0} - 1); & \cos^2 \theta_{H0} &= 5 - 4Q_{H0} = |\sin \theta_{Ha}|; \\ b_{Ha}^2 &= \operatorname{tg}^2 \theta_{Ha}; & \tau_{2H}^2 - b_{Ha}^2 &= 1; & \tau_{2H} &= 1 + 2|\xi_{Ha}|. \end{aligned} \quad (4)$$

Соотношения для b_{Ha} и τ_{2H} были получены в [1, 3]. Для модели I значения $b_{Ha} = b_{0H} = 1.559718408$; $|\xi_{Ha}|^2 = |\xi_{0H}|^2 = 0.181800122$; $\theta_{H0} = 23.43446018^\circ$. Значение $b_{0H} > 1$ [10, 11] указывает на присутствие конденсатов эффективных атомов и бозонов Хиггса. По аналогии с [10, 11] вводим квазиодномерную решетку с двумя атомами в элементарной ячейке (типа эффективный атом и бозон Хиггса с массами покоя m_H и M_{H0}). Основные соотношения связи параметра $|\xi_{0H}|^2$ с массами покоя m_H и M_{H0} имеют вид

$$\begin{aligned} |\xi_{0H}|^2 &= m_H / M_{H0} = M_H / m_{H0} = E_H / E_{H0} = R_H / R_{H0}; & M_{Ha} &= N_a M_H; \\ M'_{H0} &= N_a m_{H0}; & R_H &= 2GM_{Ha} / c_0^2; & R_{H0} &= 2GM'_{H0} / c_0^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $M_H = N_a m_H = 24.41158758 \text{ г}$, $m_{H0} = N_a M_{H0} = 134.2770693 \text{ г}$ – молярные массы и $E_H = 22.73090194 \text{ ГэВ}$, $E_{H0} = 125.03238 \text{ ГэВ}$ энергии покоя эффективного атома, бозона Хиггса; параметры $R_H = 21.84067257 \text{ мкм}$, $R_{H0} = 120.1356321 \text{ мкм}$ допускают интерпретацию радиусов Шварцшильда черных дыр с массами M_{Ha} , M'_{H0} ; $G = 6.672 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ с}^{-2}$ – гравитационная постоянная Ньютона.

На основе (3)–(5) для расчета частотного (типа $\nu_{Hx} = \nu_{a1} S'_{Hx}$, $\nu'_{Hx} = \nu_{a2} S'_{Hx}$) и массового (типа $N_{Hx} = N_0 S'_{Hx}$, где N_0 – общее число эффективных атомов) спектров, с учетом конденсатов эффективных атомов и бозонов Хиггса по аналогии с [10, 11], находим параметры теории S'_{Hx} ($x = 1, 2, 3, 4$) для модели I по формулам

$$\begin{aligned} |S'_{H1}| &= |S'_{01}| = (\sin^2 \theta_{H0}) / 4 = Q_{H0} - 1; & S'_{03} + |S'_{01}| &= 0.5; \\ S'_{H2} &= S'_{02} = ((2 - \cos^4 \theta_{H0})^{1/2} - 1) / 4; & S'_{04} - S'_{02} &= 0.5. \end{aligned} \quad (6)$$

Численные значения этих параметров равны: $|S'_{01}| = 0.039541282$, $S'_{02} = 0.03409$, $S'_{03} = 0.460458718$, $S'_{04} = 0.53409$. По вычисленному значению $\sigma_H = \sin^4 \theta_{H0} = 0.025016208$ находим плотности функций распределения Бозе (n_{B1} , n'_{B1} , n_{B2} , n'_{B2}), Ферми (n_{F1} , n'_{F1}) типов

$$\begin{aligned} n_{B1} &= 2\sigma_H / (1 - \sigma_H); & n'_{B1} - n_{B1} &= 1; & n_{B2} &= 1/n_{B1}; & n'_{B2} - n_{B2} &= 1; \\ n_{F1} &= 1/(1 + n_{B2}); & n'_{F1} &= 1/(1 + n_{B1}); & n_{F1} + n'_{F1} &= 1. \end{aligned} \quad (7)$$

В модели I значения параметров $n'_{F1} = 0.951188659$, $\Omega_{tH} = Q_{H0} + |S'_{H1}| = 1.079082564$, $\Omega_{b1} = |\xi_{0H}|^2 / 4 = 0.045450031$. Их можно использовать в качестве оценок суммы

($\Omega_{d1} = n'_{F1}$) плотностей (нормированных на критическую плотность) $\Omega_{d1} = \Omega_{\Lambda 1} + \Omega_{c1}$ темной энергии ($\Omega_{\Lambda 1} = 0.725594329$) и холодной темной материи ($\Omega_{c1} = (n'_{F1} - n_{F1}) / 4 = 0.22559433$), общей плотности Вселенной (Ω_{H}), обычной барионной плотности материи (Ω_{b1}).

Для модели II основным параметром является угол наклона θ_{E0} оси эклиптики к экватору. По аналогии с (3), (4) параметр Q_{E0} определяется из уравнений вида

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_{E0} &= 4(Q_{E0} - 1); \quad \cos^2 \theta_{E0} = 5 - 4Q_{E0} = |\sin \theta_{Ea}|; \\ b_{Ea}^2 &= \operatorname{tg}^2 \theta_{Ea}; \quad \tau_{2E}^2 - b_{Ea}^2 = 1; \quad \tau_{2E} = 1 + 2|\xi_{Ea}|; \\ Q_{E0} &= H_{E0} / H_{02} = L_{02} / L_{E0} = \eta_{02} / \eta_{E0} = \sin \varphi_{E0} / \sin \varphi_{\eta 2}. \end{aligned} \quad (8)$$

По известному углу наклона оси эклиптики к экватору $\theta_{E0} = 23.43928108^\circ$ [15] из (8) находим параметры $Q_{E0} = 1.039556635$, $b_{Ea} = 1.559327942$, $|\xi_{Ea}|^2 = 0.18166$, $H_{E0} = 2.372268241 \cdot 10^{-18}$ Гц, $L_{E0} = 4.0954343$ Гпк. При этом характерные частота, скорость, разности частот и скоростей равны

$$\nu_{E0} = N_a H_{Ea} = \nu_{E0} r_0^{-1} = 1.429395521 \text{ МГц}; \quad \nu_{E0} = 7.32010812 \cdot 10^6 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$\delta \nu_E = \nu_{E0} - \nu_{a2} = (\nu_{E0} - \nu_{02}) r_0^{-1} = 75.6454706 \text{ кГц}; \quad \nu_E = \nu_{E0} - \nu_{02} = 2.784326 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Полученные расчетные значения постоянной Хаббла H_{E0} , расстояния L_{E0} до сверхновой типа Ia близки к измеренным H_{01} , L_{01} [3] для ускоренного расширения Вселенной. Значение $b_{Ea} > 1$ вновь указывает на присутствие конденсатов эффективных атомов и бозонов Хиггса. Вводим квазиодномерную решетку с двумя атомами в элементарной ячейке (типа эффективный атом и бозон Хиггса с массами покоя m_{Ea} и M_{H0}). Основные соотношения связи параметра $|\xi_{Ea}|^2$ с массами покоя m_{Ea} и M_{H0} имеют вид

$$\begin{aligned} |\xi_{Ea}|^2 &= m_{Ea} / M_{H0} = M_{Ea} / m_{H0} = E_{Ea} / E_{H0} = R_{Ea} / R_{H0}; \\ R_{Ea} &= 2GM'_{Ea} / c_0^2; \quad M'_{Ea} = N_a M_{Ea} \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь $M_{Ea} = N_a m_{Ea} = 24.3927724$ г и $E_{Ea} = 22.71338215$ ГэВ – молярная масса и энергия покоя эффективного атома в модели II; $R_{Ea} = 21.82383892$ мкм допускает интерпретацию как радиуса Шварцшильда черной дыры с массой M'_{Ea} .

Для расчета частотного (типа $\nu_{Ex} = \nu_{E0} S'_{Ex}$) и массового (типа $N_{Ex} = N_{E0} S'_{Ex}$, где N_{E0} – общее число эффективных атомов) спектров, с учетом конденсатов эффективных атомов и бозонов Хиггса, находим параметры теории S'_{Ex} ($x = 1, 2, 3, 4$) для модели II по формулам

$$|S'_{E1}| = (\sin^2 \theta_{E0}) / 4 = Q_{E0} - 1; \quad S'_{E3} + |S'_{E1}| = 0.5;$$

$$S'_{E2} = ((2 - \cos^4 \theta_{E0})^{1/2} - 1) / 4; \quad S'_{E4} - S'_{E2} = 0.5. \quad (10)$$

Значения этих параметров равны: $|S'_{E1}| = 0.039556635$, $S'_{E2} = 0.034101373$, $S'_{E3} = 0.460443365$, $S'_{E4} = 0.534101373$. По вычисленному значению параметра $\sigma_E = \sin^4 \theta_{E0} = 0.025035638$ находим плотности функций распределения Бозе (n_{B3} , n'_{B3} , n_{B4} , n'_{B4}), Ферми (n_{F2} , n'_{F2}) типов

$$n_{B3} = 2\sigma_H / (1 - \sigma_H); \quad n'_{B3} - n_{B3} = 1; \quad n_{B4} = 1/n_{B3}; \quad n'_{B4} - n_{B4} = 1; \\ n_{F2} = 1/(1 + n_{B4}); \quad n'_{F2} = 1/(1 + n_{B3}); \quad n_{F2} + n'_{F2} = 1. \quad (11)$$

Значения $n'_{F2} = 0.951151673$, $\Omega_{tE} = Q_{E0} + |S'_{E1}| = 1.07911327$, $\Omega_{b2} = |\xi_{Ea}|^2 / 4 = 0.045415$.

По аналогии с **моделью I** параметры $n'_{F2} = \Omega_{d2} = \Omega_{\Lambda 2} + \Omega_{c2}$, Ω_{t2} , Ω_{b2} допускают интерпретацию как суммы плотностей темной энергии ($\Omega_{\Lambda 2} = 0.725575836$) и холодной темной материи ($\Omega_{c2} = (n'_{F2} - n_{F2}) / 4 = 0.225575837$), общей плотности Вселенной, обычной барионной плотности материи. Их можно использовать в качестве оценок указанных параметров в **модели II**.

Разность углов наклона осей эклиптики к экватору из **моделей II** и **I** равна $\delta\theta_0 = \theta_{E0} - \theta_{H0} = 17.35524''$. Это значение близко к значению $2\varphi_0$, где $\varphi_0 = 8.794148''$ – параллакс Солнца [15]. Условие $\delta\theta_0 = 2\varphi_0$ дает возможность объединить **модели I** и **II**.

Параметры реликтового излучения и бозон Хиггса. Для описания параметров реликтового излучения (**модель III**) вводим случайные величины \hat{x}'' , $(\hat{x}'')^+$, \hat{y}'' , $(\hat{y}'')^+$, которые являются суммами N_a независимых случайных величин \hat{n}_{FH1} , \hat{n}_{FH2} , \hat{n}_{FG1} , \hat{n}_{FG2} (с биномиальными законами распределения), соответственно

$$\hat{x}'' = \sum_{i=1}^{N_a} \hat{n}_{FH1}; \quad (\hat{x}'')^+ = \sum_{i=1}^{N_a} \hat{n}_{FH2}; \quad \hat{n}_{FH1} = a_H^+ a_H; \quad \hat{n}_{FH2} = b_H^+ b_H; \\ \hat{y}'' = \sum_{i=1}^{N_a} \hat{n}_{FG1}; \quad (\hat{y}'')^+ = \sum_{i=1}^{N_a} \hat{n}_{FG2}; \quad \hat{n}_{FG1} = a_G^+ a_G; \quad \hat{n}_{FG2} = b_G^+ b_G. \quad (12)$$

Здесь для описания элементарных возбуждений (по аналогии с теорией полупроводников) для операторов чисел заполнения $a_H^+ a_H$, $b_H^+ b_H$, $a_G^+ a_G$, $b_G^+ b_G$ используется «дырочное» представление. Математические ожидания для этих операторов Ферми типа определяются выражениями

$$M(\hat{n}_{FH1}) = 1 - Q_H; \quad M(\hat{n}_{FH2}) = Q_H; \quad M(\hat{n}_{FG1}) = Q_G; \quad M(\hat{n}_{FG2}) = 1 - Q_G, \quad (13)$$

которые выполняются при $Q_H \in [0; 1]$, $Q_G \in [0; 1]$. Символы «+» и «M» означают операции эрмитового сопряжения и математического ожидания.

При $Q_H > 1$ операторы Ферми типа \hat{n}_{FH1} , \hat{n}_{FH2} заменяются на операторы Бозе типа $\hat{n}_{BH1} = c_H^+ c_H$, $\hat{n}_{BH2} = c_H c_H^+$ с математическими ожиданиями

$$M(\hat{n}_{BH1}) = Q_H - 1; \quad M(\hat{n}_{BH2}) = Q_H. \quad (14)$$

С учетом (13), (14) для случайных величин \hat{x}'' , $(\hat{x}'')^+$, \hat{y}'' , $(\hat{y}'')^+$ получим

$$M(\hat{x}'') = N_a |1 - Q_H|; \quad M((\hat{x}'')^+) = N_a Q_H; \quad M(\hat{y}'') = N_a Q_G; \quad M((\hat{y}'')^+) = N_a (1 - Q_G). \quad (15)$$

С другой стороны, случайные величины \hat{x}'' , $(\hat{x}'')^+$, \hat{y}'' , $(\hat{y}'')^+$ связаны с одномерными случайными величинами \hat{x}' , $(\hat{x}')^+$, \hat{y}' , $(\hat{y}')^+$, \hat{x} , \hat{x}^+ , \hat{y} , \hat{y}^+ (каждая из которых имеет два возможных состояния) соотношениями

$$\begin{aligned} \hat{x}'' &= \hat{x}' / 2\nu_G; & \hat{x}' &= \hat{x} - x_0 Q_H; & \hat{y}'' &= \hat{y}' N_a / \nu_{r0}; & \hat{y}' &= \hat{y} - y_0 (1 - Q_G); \\ (\hat{x}'')^+ &= (\hat{x}')^+ / 2\nu_G; & (\hat{y}'')^+ &= (\hat{y}')^+ N_a / \nu_{r0}. \end{aligned} \quad (16)$$

Возможные состояния для \hat{x} и \hat{y} описываются параметрами x_0 , ν_G и y_0 , ν_{r0} , которые связаны с параметрами гравитона и бозона Хиггса [11]

$$E_G = M_G c_0^2 = \hbar 2\pi N_a \nu_G; \quad M_G = N_a m_G; \quad E_{H0} / E_G = M_{H0} / M_G = N_{HG}, \quad (17)$$

где M_G, m_G – молярная масса и масса покоя гравитона; $E_G = 12.11753067 \text{ мкЭВ}$ и $N_a \nu_G = 2.930451529 \text{ ГГц}$, $\nu_G = 4.863466406 \cdot 10^{-15} \text{ Гц}$ – характерные энергия и частоты для гравитона; $N_{HG} = 1.031830522 \cdot 10^{16}$.

Применив операцию математического ожидания к (16), находим

$$\begin{aligned} M(\hat{x}) &= x_0 Q_H + 2\nu_G N_a |1 - Q_H|; & M(\hat{x}') &= 2\nu_G N_a |1 - Q_H|; \\ M(\hat{y}) &= \nu_{r0} Q_G + y_0 (1 - Q_G); & M(\hat{y}') &= \nu_{r0} Q_G. \end{aligned} \quad (18)$$

С учетом условий равенства математических ожиданий $M(\hat{y}') = M(\hat{x}')$ из (18) и дисперсий $D(\hat{y}') = D(\hat{x}')$ находим два уравнения для поиска собственных значений ν_{r0} , ν_G в зависимости от параметров Q_H , Q_G

$$\nu_{r0} Q_G = 2\nu_G N_a |1 - Q_H|; \quad 2\nu_G N_a / (1 - Q_G) = \nu_{r0} Q_H |1 - Q_H|. \quad (19)$$

Из уравнений (19) находим основные нелинейные уравнения для функций Q_G , B_G , зависящие от произвольного аргумента Q_H

$$Q_G = Q_H (1 - Q_H)^2 / (1 + Q_H (1 - Q_H)^2); \quad B_G = 1 - 2Q_G. \quad (20)$$

Зависимости функций Q_G , B_G и производных $V_Q = dQ_G / dQ_H$, $A_Q = dV_Q / dQ_H$ от Q_H даны на рис. 1. Указанные функции Q_G , B_G , V_Q допускают представления

$$\begin{aligned} Q_G &= Q_H (1 - Q_H)^2 / Q_0; & B_G &= (Q_{H7} - Q_H) [(Q_H - Q_{H8})^2 + (Q_{H8}'')^2] / Q_0; \\ V_Q &= 3(Q_H - Q_{H2})(Q_H - Q_{H4}) Q_0^{-2}; & Q_0 &= (Q_H - Q_{H1}) [(Q_H - Q_{H5})^2 + (Q_{H5}'')^2]. \end{aligned} \quad (21)$$

Здесь

$$\begin{aligned} Q_{H1} &= -0.465571232; & Q_{H2} &= 1/3; & Q_{H5}' &= \text{Re } Q_{H5} = 1.232785616; \\ Q_{H5}'' &= \text{Im } Q_{H5} = 0.792551993; & Q_{H4} &= 1; & Q_{H8}' &= \text{Re } Q_{H8} = 0.122561167; \\ Q_{H8}'' &= \text{Im } Q_{H8} = 0.744861767; & Q_{H7} &= 1.754877667 \end{aligned}$$

определяют положения вертикальной асимптоты (рис. 1, а, б, г); локальных максимума (рис. 1, а) или минимума (рис. 1, б); комплексные нули функции Q_0 ; локальных минимума (рис. 1, а) или максимума (рис. 1, б); комплексные и действительные нули функции B_G (рис. 1, б), соответственно. Значения $Q_{H3} = 0.700790572$ и $Q_{H6} = 1.537746366$ определяют положения точек перегиба для Q_G (рис. 1, а); локальных минимума и максимума для V_Q (рис. 1, б); нулей функции A_Q (рис. 1, г). Горизонтальные асимптоты определяются уравнениями $Q_G = 1$ (рис. 1, а), $B_G = -1$ (рис. 1, б). Значения $Q_{H9} = 1.150931347$ и $Q_{H10} = 1.863868407$ определяют положения локальных максимума и минимума для функции A_Q (рис. 1, г). Значения функций $Q_G(Q_H)$, $V_Q(Q_H)$, $A_Q(Q_H)$, $\nu_{r0}(Q_H)$ при некоторых значениях Q_H ($Q_H < 1$ и $Q_H > 1$) для **моделей I и II** даны в таблице 1.

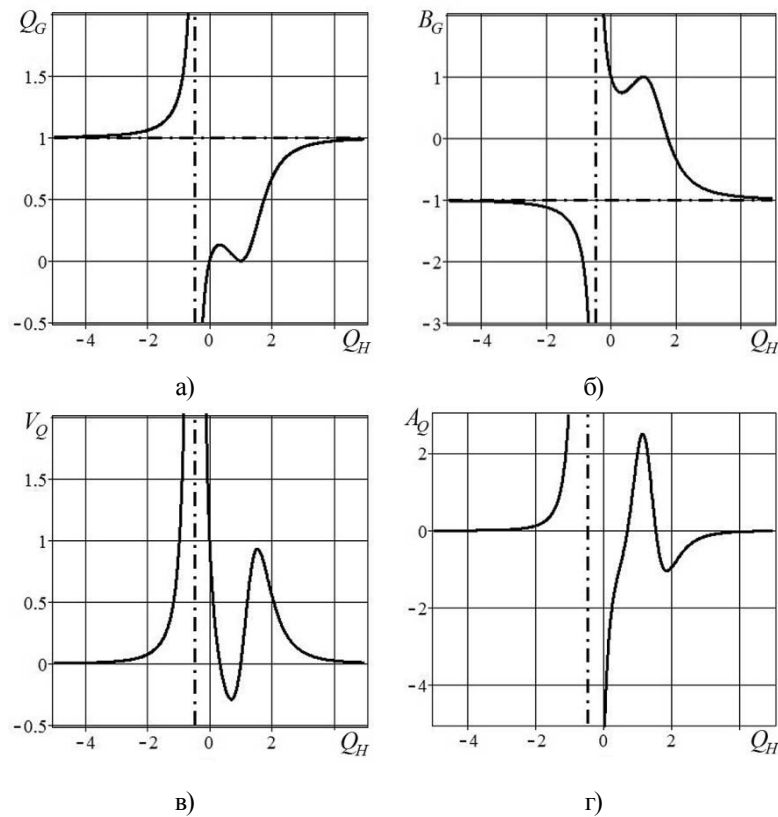


Рис. 1. Поведение функций Q_G (а), B_G (б), V_Q (в), A_Q (г) от Q_H .
Вертикальные и горизонтальные асимптоты – штрих-пунктирные линии

При переходе через значение $Q_H = 1$ функция V_Q меняет знак в обеих моделях (рис. 1, в, табл. 1), а функция A_Q остается положительной и возрастает (рис. 1, г, табл. 1).

Вариант $V_Q > 0$ и $A_Q > 0$ соответствует ускоренному расширению Вселенной. При этом для **модели I** расчетное значение частоты $\nu_{r0}(Q_{H0}^{-1})$ находится вблизи максимума реликтового излучения на частоте 160.4 ГГц, а значение $\nu_{r0}(Q_{H0})$ сдвинуто

в длинноволновую область (эффект красного смещения). Аналогичный эффект красного смещения наблюдается и для модели II со сдвинутыми значениями частот $\nu_{r0}(Q_{E0}^{-1})$ и $\nu_{r0}(Q_{E0})$.

Таблица 1

Численные значения параметров для моделей I и II.

Параметры	Модель I		Модель II	
	$1/Q_{H0}$	Q_{H0}	$1/Q_{E0}$	Q_{E0}
Q_G	0.001389864	0.001622699	0.001390880	0.001623981
V_Q	-0.071534724	0.083501447	-0.071559680	0.083535470
A_Q	1.756606245	2.216025177	1.756510478	2.216099863
$\nu_{r0}, \text{ГГц}$	160.3988698	142.8161605	160.3415137	142.7588046

Для описания анизотропии реликтового излучения на основе [10, 11] запишем выражения (при $\delta N'_0 \neq 0, \Delta'_0 \neq 0$), связывающие температуры T_A, T'_A [16] с температурами реликтового излучения $T_r = 2.72548 \text{ К}$, фазового перехода T_{cH} [10, 11] и другими спектральными параметрами

$$\begin{aligned}
 T_A &= 2T_{cH}N_{H2}; \quad N_{H2} = N'_{02}S'_{H2} = N_0S'_{02} = N_{E0}S'_{E2}; \quad 2\varepsilon_{01}/2\varepsilon_{02} = (\xi'_0)^2; \\
 N'_{02} &= [(N'_0)^2 - (\delta N'_0)^2]^{1/2}; \quad N'_{01} = [(N'_0)^2 + (\delta N'_0)^2]^{1/2}; \quad N_{ra} = T_r / T_A; \\
 2\varepsilon_{01} &= 2[E_{H0}^2 + (\Delta'_0)^2]^{1/2}; \quad 2\varepsilon_{02} = 2[E_{H0}^2 - (\Delta'_0)^2]^{1/2}; \quad T'_A = T_r / z'_{A2}; \\
 z'_{A2} &= T_r / (T_A + \delta T_A); \quad z'_\mu + z'_\mu = N_{ra}; \quad \delta T_A = T'_A - T_A; \quad 2\delta T_r = N_{ra}Q_{H3}\delta T_A. \quad (22)
 \end{aligned}$$

На основе (22), исходных параметров $T_{cH} = 100.06602 \text{ нК}$, $S'_{H2} = 0.034978505$, $N'_0 = 3.73846796 \cdot 10^5$ [10, 11] при $\delta N'_0 = 0, \Delta'_0 = 0$ находим значения $N_{H2} = 1.307835827 \cdot 10^4$, $T_A = 2.61739852 \text{ мК}$ [10, 11]; $T'_A = 2.635582153 \text{ мК}$; среднеквадратичное отклонение температуры $\delta T_A = 18.183633 \text{ мК}$; число реликтовых фотонов $N_{ra}/2 = 520.6467375$; обычное красное смещение $z'_{A2} = 1034.109294$; космологическое красное смещение $z'_\mu = 7.184181$; разница температур между горячей и холодной областями реликтового излучения (из-за наличия при $Q_{H3} \neq 0$ дипольной анизотропии) $\delta T_r = 6.634559017 \text{ мК}$; поле Хиггса $2\varepsilon_{02} = 2E_{H0} = 2\varepsilon_{01}$. При $\delta N'_0 \neq 0, \Delta'_0 \neq 0$ находим параметры (таблица 2) и значение $N_{H2} = 1.293903061 \cdot 10^4$. Температуры $T_A = 2.589514592 \text{ мК}$, $T'_A = 2.607698225 \text{ мК}$ сдвигаются вниз при практически неизменном δT_A . Число реликтовых фотонов $N_{ra}/2 = 526.2530685$, обычное красное смещение $z'_{A2} = 1045.16695$, космологическое красное смещение $z'_\mu = 7.339187$, разница температур $\delta T_r = 6.706 \text{ мК}$ увеличиваются. Поле Хиггса $2\varepsilon_{02}$ уменьшается, а энергия двух связанных бозонов Хиггса $2\varepsilon_{01}$ увеличивается и при $\delta N'_0 = \delta N_0$ становятся равными $2\varepsilon_{02} = 246.1873393 \text{ ГэВ}$, $2\varepsilon_{01} = 253.8829698 \text{ ГэВ}$.

Таблица 2

Численные значения спектральных параметров

$\delta N'_0$	$\delta N'_0 = \delta N'_0$	$\delta N'_0 = \delta N_{E0}$	$\delta N'_0 = \delta N_0$
Параметры	$5.40854003 \cdot 10^4$	$6.48421997 \cdot 10^4$	$6.55788523 \cdot 10^4$
N'_{01}	$3.777388746 \cdot 10^5$	$3.794284356 \cdot 10^5$	$3.795550194 \cdot 10^5$
N'_{02}	$3.699137688 \cdot 10^5$	$3.681805481 \cdot 10^5$	$3.680500523 \cdot 10^5$
$\psi'_0 = \delta N'_0 / N'_0$	0.144672633	0.173445915	0.175416382
$(\xi'_0)^2 = N'_{01} / N'_{02}$	1.021153865	1.030549923	1.031259246
$\Delta'_0 = \psi'_0 E_{H0}, \text{ГэВ}$	18.08876362	21.68635559	21.93272771
$2\varepsilon_{01}, \text{ГэВ}$	252.6681572	253.7982984	253.8829698
$2\varepsilon_{02}, \text{ГэВ}$	247.4339724	246.2746274	246.1873393

Моделирование поля деформации связанной системы: дислокация – квантовая точка. Функция $B_G(Q_H)$ из (20) и рис. 1, б нелинейным образом связана с безразмерной функцией смещения поля деформации u во фрактальной модели Вселенной. Поведение таких полей деформации и напряжения является существенно стохастическим. Поля деформации реликтового излучения и взрыва сверхновой моделируем полями деформации фрактальной дислокации (совокупностью квантовых точек малого радиуса) и квантовой точки (с мнимым аттрактором), соответственно.

По аналогии с [10, 11] поведение функции u для связанной системы (фрактальная дислокация – фрактальная квантовая точка) сначала моделируем (рис. 2) выражениями при постоянных модулях $k_i = 0.5$ эллиптических функций

$$u = \sum_{i=1}^2 R_i (1 - \alpha_i) B_{Gi} / Q_i; \quad B_{Gi} = 1 - 2sn^2(u - u_{0i}, k_i);$$

$$Q_1 = p'_{11}n + p'_{21}m; \quad Q_2 = p'_{02} - b_{12}(n - n_{02})^2 / n_{c2}^2 - b_{22}(m - m_{02})^2 / m_{c2}^2. \quad (23)$$

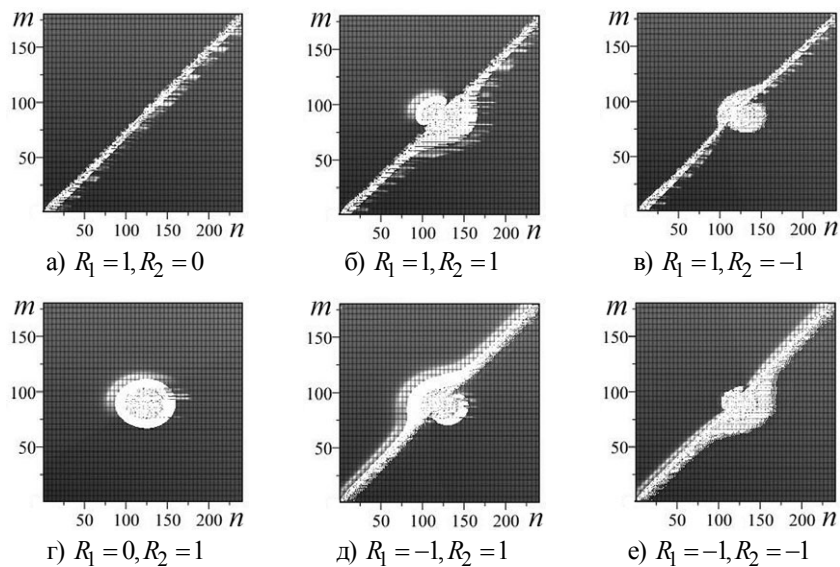


Рис. 2. Сечения $u \in [-0.5; 0.5]$ (вид сверху) для дислокации (а), квантовой точки (г), связанной системы (б, в, д, е) с постоянными модулями k_i

Моделирование выполняется на дискретной решетке $N_1 \times N_2 \times N_3$, узлы которой задаются целыми числами n, m, j ($n = \overline{1, N_1}$; $m = \overline{1, N_2}$; $j = \overline{1, N_3}$), $N_1 = 240$, $N_2 = 180$. Здесь $\alpha_i = 0.5$ – фрактальные размерности поля деформации u вдоль оси Oz ($\alpha_i \in [0, 1]$); $u_{0i} = 29.537$ – постоянные (критические) смещения. Фрактальная дислокация ($i = 1$) описывается параметрами $p'_{11} = -0.0739$; $p'_{21} = 0.0975$. Фрактальная квантовая точка ($i = 2$) описывается параметрами $p'_{02} = -3.457 \cdot 10^{-11}$; $b_2 = b_{22} = 1$; $n_{02} = 119.1471$; $m_{02} = 89.3267$; $n_{c2} = 44.4793$; $m_{c2} = 25.7295$. Параметры R_i определяют ориентацию полей деформации отдельных структур в связанной системе. Функции смещения являются действительными. Вблизи области локализации фрактальной квантовой точки наблюдается искривление ядра фрактальной дислокации (рис. 2, б, в, д, е). Характер этого искривления зависит от взаимной ориентации полей деформации отдельных структур (рис. 2, а, г) в связанной системе. При разной ориентации (рис. 2, в, д) форма этого искривления является выпуклой; при одинаковой ориентации (рис. 2, б, е) – вогнутой. При моделировании ранних этапов формирования Вселенной или переходных эффектов после взрыва сверхновой типа Ia мы полагаем, что модули k_i являются функциями от индексов n, m, j объемной дискретной решетки. Наличие переменных модулей k_i приводит к двум ветвям u_1, u_2 решений нелинейных уравнений

$$u_1 = \sum_{i=1}^2 R_i k_i^2 B_{G1i}; \quad B_{G1i} = 1 - 2sn^2(u_1 - u_{0i}, k_i); \quad k_i^2 = (1 - \alpha_i) / Q_i;$$

$$u_2 = \sum_{i=1}^2 R_i k_i^2 B_{G2i}; \quad B_{G2i} = 1 - 2sn^2(u_2 - u_{0i}, k_i'); \quad k_i' = (1 - k_i^2)^{1/2}. \quad (24)$$

Функции смещения u_1 (рис. 3, 4) и u_2 (рис. 5, 6) становятся комплексными. При этом волновое поведение, характер эффективного затухания для u_1 и u_2 различны.

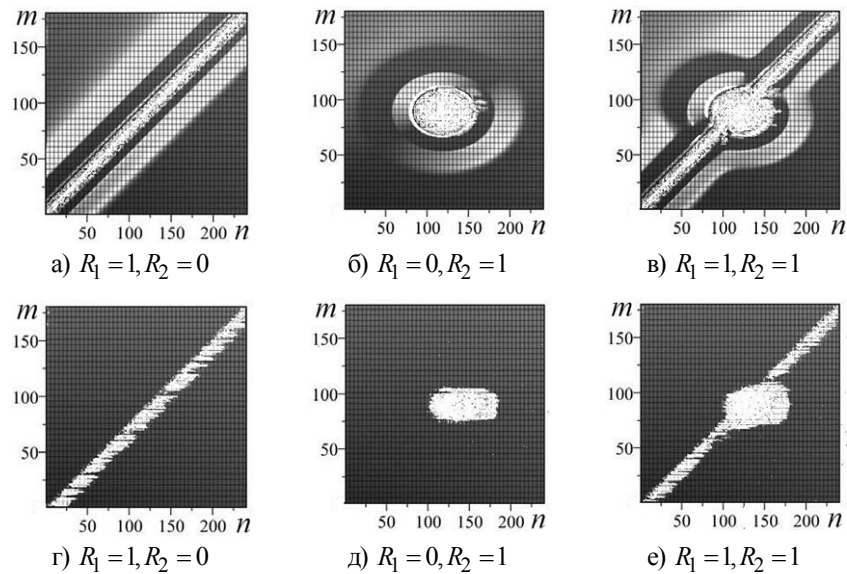


Рис. 3. Сечения $\text{Re}(u_1) \in [-0.5; 0.5]$ (а,б,в), $\text{Im}(u_1) \in [-10^{-10}; 10^{-10}]$ (г,д,е) (вид сверху) для дислокации (а,г), квантовой точки (б,д), связанной системы (в,е) с переменными модулями k_i для ветви u_1

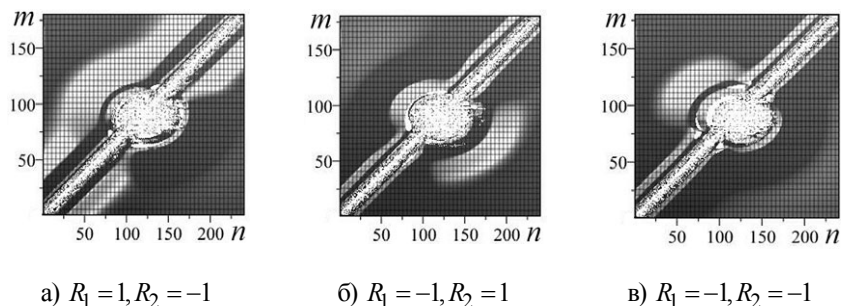


Рис. 4. Поведение сечения $\text{Re}(u_1) \in [-0.5; 0.5]$ (вид сверху) для ветви u_1 связанной системы с переменными модулями k_i при изменении знаков R_1, R_2

Наличие переменных параметров приводит к появлению эффективных затуханий (рис. 3, г–е; рис. 5, г–е), волновому поведению (рис. 3, а–в; рис. 5, а–в) функции смещения как отдельных дислокации, квантовой точки, так и всей связанной системы.

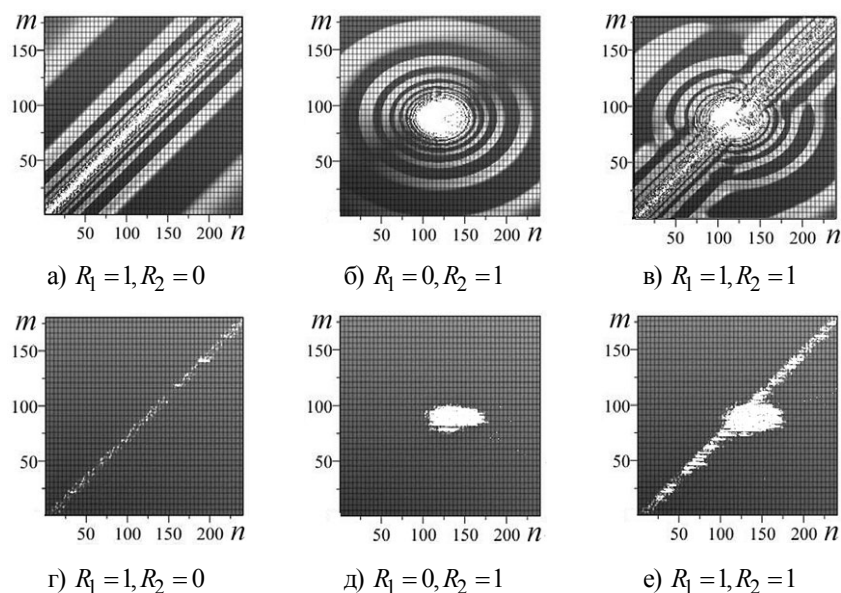


Рис. 5. Сечения $\text{Re}(u_2) \in [-0.5; 0.5]$ (а,б,в), $\text{Im}(u_2) \in [-10^{-10}; 10^{-10}]$ (г,д,е) (вид сверху) для дислокации (а,г), квантовой точки (б,д), связанной системы (в,е) с переменными модулями k_i для ветви u_2

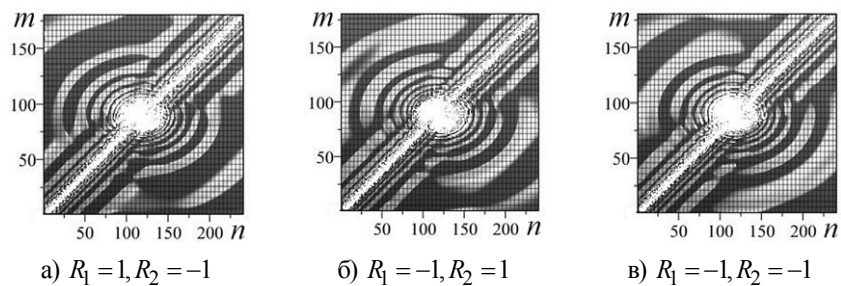


Рис. 6. Поведение сечения $\text{Re}(u_2) \in [-0.5; 0.5]$ (вид сверху) для ветви u_2 связанной системы с переменными модулями k_i при изменении знаков R_1, R_2

Изменение знаков у параметров R_1 приводит к смене ориентации полей деформации отдельных структур в связанной системе (рис. 4, 6). При этом поведения для первой u_1 (рис. 4) и второй u_2 (рис. 6) ветвей функции смещения существенно различаются: наблюдаются изменения волнового поведения, количества ям и гребней, характера выпуклостей и вогнутостей вблизи квантовой точки.

Поведение поля деформации связанной системы существенно зависит от соотношений между характерными размерами $N_1 \times N_2$ исследуемой области и значениями полюсов n_{c2} , m_{c2} у квантовой точки (рис. 7). Функция u_2 вновь является комплексной с ярко выраженным стохастическим поведением.

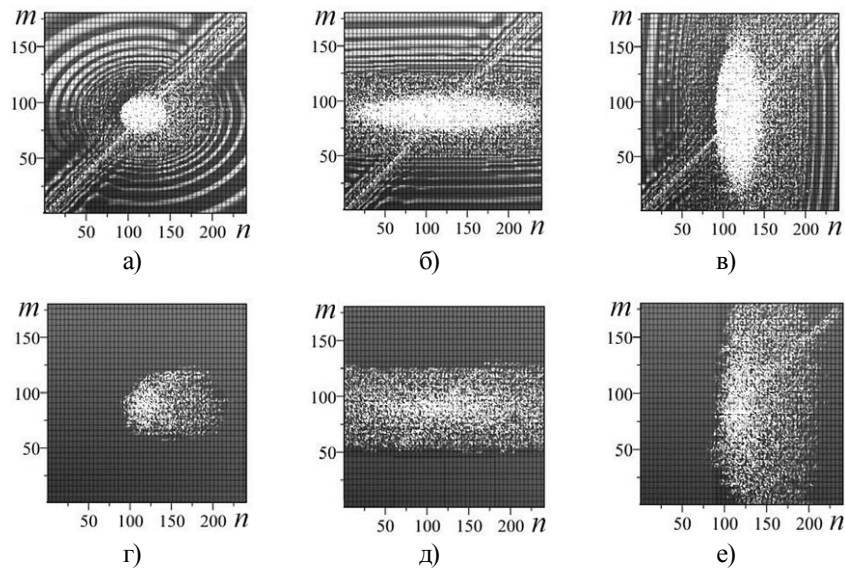


Рис. 7. Сечения $\text{Re}(u_2) \in [-10; 10]$ (а,б,в), $\text{Im}(u_2) \in [-10; 10]$ (г,д,е) (вид сверху) связанной системы с переменными модулями k_1 для u_2 и полюсами для квантовой точки:

(а, г) $3n_{c2}$; $3m_{c2}$; (б, д) $12n_{c2}$; $3m_{c2}$; (в, е) $3n_{c2}$; $12m_{c2}$

Внутри области волнового поведения (рис. 7, а–в) наблюдаются фрактальные дыры с пропорциональными полюсами (рис. 7, а), вытянутой вдоль оси On (рис. 7, б) и вдоль оси Om (рис. 7, в) эллиптическими структурами. При этом возникает ярко выраженное явление анизотропии фрактальной дыры. Характер анизотропии для эффективного затухания (рис. 7, г–е) согласуется с анизотропией фрактальной дыры.

Выводы. В рамках **моделей I и II** описаны связи постоянной Хаббла с параметрами бозона Хиггса. Показано, что угол наклона θ_{H0} оси эклиптики к экватору в **модели I** определяется через отношение постоянных Хаббла H_{01} и H_{02} . Отличие угла наклона θ_{E0} в **модели II** от θ_{H0} связано с наличием параллакса Солнца φ_0 .

Для описания связей параметров реликтового излучения и бозона Хиггса предложена **модель III**. В рамках этой модели для варианта $V_Q > 0$, $A_Q > 0$ подтвержден эффект ускоренного расширения Вселенной. Выполнены оценки ряда параметров реликтового излучения. Показано, что дипольная анизотропия возникает при $Q_{H3} \neq 0$ (наличие точки перегиба у функций Q_G , B_Q).

Поведение поля деформации связанной системы (дислокация – квантовая точка) исследуется в рамках фрактальной модели Вселенной. Показано, что наличие фрактальной квантовой точки приводит к искривлению ядра фрактальной дислокации. Переменные параметры приводят к появлению комплексных функций смещения u . Для $\text{Re}(u)$ характерно волновое поведение, а $\text{Im}(u)$ приводит к эффективному затуханию. Изменение размеров квантовой точки приводит к ярко выраженной анизотропии поля деформации, изменению структуры фрактальных дыр.

Полученные результаты могут быть использованы при описании параметров отдельных элементов крупномасштабных фрактальных структур Вселенной (например, стен, войдов), при построении динамических моделей отдельных этапов формирования Вселенной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Observational Evidence from Supernovae for an Accelerating Universe and a Cosmological Constant / A. Riess et al. // *Astronomical Journal*. – 1998. – N 116. – P. 1009-1038.
2. STARMUS-2016 (<http://www.starmus.com/tag/starmus-2016-en>).
3. Рисс А. Взрывы звезд и расширение вселенной / А. Рисс // *Международный научно-популярный журнал по астрономии и космонавтике. Вселенная, пространство, время*. – 2016. – № 9 (146). – С. 4-9.
4. Higgs P.W. Broken Symmetries and the Masses of Gauge Bosons / P.W. Higgs // *Phys. Rev. Lett.* – 1964. – N 13. – P.508-509.
5. Грин Б. Теория струн и природа реальности / Б. Грин // *Международный научно-популярный журнал по астрономии и космонавтике. Вселенная, пространство, время*. – 2016. – № 10 (147). – С. 5-13.
6. Пенроуз Р. Мода, вера и фантазия в новой физике Вселенной / Р. Пенроуз // *Международный научно-популярный журнал по астрономии и космонавтике. Вселенная, пространство, время*. – 2016. – № 11 (148). – С. 4-10.
7. Hawking S. Black Holes and Baby Universes / S. Hawking. – Transworld Publishers, 1994. – 192 p.
8. Abbott B.P. Observation of Gravitational Waves from a Binary Black Hole Merger / B.P. Abbott et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – N 116 (061102). – P.1-16.
9. Новосядлый Б. Войды – «Пустыни» Вселенной / Б. Новосядлый // *Международный научно-популярный журнал по астрономии и космонавтике. Вселенная, пространство, время*. – 2016. – № 6 (143). – С. 4-11.
10. Абрамов В.С. Бозон Хиггса во фрактальных квантовых системах с активными наноэлементами / В.С. Абрамов // *Известия РАН. Сер. физическая*. – 2016. – Т. 80. – № 7. – С. 938-944.
11. Abramov V.S. Pairs of Vortex-Antivortex and Higgs Boson in a Fractal Quantum System / V.S. Abramov // *CMSIM Journal*. – 2017. – N 1. – P. 3-15.
12. Абрамов В.С. Квантовые точки во фрактальной многослойной наносистеме / В.С. Абрамов // *Известия РАН. Сер. физическая*. – 2017. – Т. 81. – № 5. – С. 625-632.
13. Abramova O.P. Attractors and Deformation Field in the Coupled Fractal Multilayer Nanosystem / O.P. Abramova, A.V. Abramov // *CMSIM Journal*. – 2017. – N 1. – P. 16-26.
14. Abramova O.P. Governance of Alteration of the Deformation Field of Fractal Quasi-two-dimensional Structures in Nanosystems / O.P. Abramova, S.V. Abramov // *CMSIM Journal*. – 2013. – N 3. – P. 367-375.
15. Климишин И.А. Элементарная астрономия / И.А. Климишин. – М.: Наука, 1991. – 464 с.
16. Сверхтекучесть гелия-3: сборник статей. – М.: Мир, 1977. – 288 с

Поступила в редакцию 25.04.2017 г.

RELATIONS OF COSMOLOGICAL PARAMETERS AND THE HIGGS BOSON IN A FRACTAL MODEL OF THE UNIVERSE

V.S. Abramov

Within the framework of models I, II, III the relations of cosmological parameters and the Higgs boson are established. It is shown, that the inclination angle of the ecliptic axis to the equator in model I is determined through the ratio of the Hubble constant. The difference of the inclination angle of the ecliptic axis to the equator in model II is due to the presence of the parallax of the Sun. To describe the relationships between the

parameters of the CMB radiation and the Higgs boson model III is proposed. Within the framework of this model the effect of the accelerated expansion of the Universe is confirmed. Estimates of the critical density, the expansion and speed-up parameters of the Universe (the Hubble constant and the cosmological redshift); temperature and anisotropy of the cosmic microwave background radiation were performed. The deformation fields of the relic radiation and supernova bust are modeled by deformation fields of the fractal dislocation (the set of quantum dots with small radius) and the quantum dot (with an imaginary attractor).

Keywords: fractal dislocation and quantum dot, stochastic deformation and stress fields, Higgs boson, cosmological parameters, fractal model of the Universe.

Абрамов Валерий Сергеевич

кандидат физико-математических наук, старший
научный сотрудник,
Донецкий физико-технический институт имени
А.А. Галкина, г. Донецк,
ул. Р. Люксембург 72, Донецк, 83114
E-mail: vsabramov@mail.ru

Abramov Valeriy Sergeevich

Candidate of Physics and Mathematical Sciences,
Senior Research Officer
Donetsk Institute for Physics and Engineering named
after A.A. Galkin,
72 R. Luxemburg st., Donetsk, 83114

УДК 539:519.517.3

ВЗАИМОВЛИЯНИЕ АТТРАКТОРОВ И ОТДЕЛЬНЫХ СТОХАСТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СВЯЗАННЫХ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ

© 2017. *О.П. Абрамова*

Исследовано поведение аттракторов (реальных и мнимых), поля деформации и типов отдельных стохастических процессов в связанных фрактальных структурах. На примере связанных фрактальных поверхностей (эллиптического и гиперболического типов) показано, что поведение поля деформации определяется взаимовлиянием стохастических процессов друг на друга. Поведение поля деформации связанных фрактальных структур можно контролировать выбором управляющих параметров (значений полюсов, положений центров тяжести). При изменении управляющих параметров возможны эффекты перестройки и движения фрактальных структур относительно друг друга.

Ключевые слова: фрактальные объемные структуры, аттракторы, поле деформации, стохастические процессы, связанные фрактальные системы.

Введение. В последнее время активно исследуются различные нелинейности в периодических структурах и метаматериалах [1]. Дальнейшее развитие получили нанофизика, физика конденсированных сред [2, 3], нейронные сети [4], которые используют в качестве активных объектов нанобъекты. Важнейшей задачей является изучение взаимовлияния, коллективных взаимодействий, динамики таких нанобъектов [5, 6]. При этом возможны эффекты различных топологических фазовых переходов, связанных с формой и размерностью нанобъектов, образованием новых связанных структур (кластеров). Одним из примеров подобного рода могут быть модельные многослойные наносистемы и появляющиеся там объемные фрактальные структуры [7–12].

Актуальность таких исследований подтверждается присуждением Нобелевской премии по физике за 2016 год М. Костерлицу, Д. Таулессу, Д. Холдейну за теоретические открытия топологических фазовых переходов и топологических фаз материи.

В данной работе эффекты, связанные с формой объектов исследуются с помощью аттракторов как отдельных, так и связанных структур. При моделировании фрактальных объемных структур в многослойной наносистеме в качестве активных элементов могут выступать узлы объемной решетки, которые являются аттракторами [13]. Эти аттракторы образуют поверхность активных элементов поля деформации (поля смещений). Чтобы определить положение особых точек (аттракторов) поля смещений в отдельном активном слое необходимо пересечь эту поверхность плоскостью. В результате можно найти изолинии особых точек в отдельном слое. Динамика взаимодействий как отдельных, так и связанных структур моделируется организацией отдельных стохастических процессов в связанной системе. При этом многие физические свойства (например, поле деформации [7–12] в связанных фрактальных структурах отличаются от свойств отдельных фрактальных объектов.

Целью данной работы является исследование взаимовлияния структур и их аттракторов, отдельных стохастических процессов друг на друга в связанной фрактальной структуре.

Взаимовлияние структур эллиптического типа и их аттракторов в связанной фрактальной системе. Рассматривается связанная фрактальная структура, состоящая из

двух отдельных фрактальных структур ($i=1,2$). Эта связанная структура находится в объемной дискретной решетке $N_1 \times N_2 \times N_3$, узлы которой задаются целыми числами n, m, j . Нелинейное уравнение для безразмерной функции смещения u узла решетки такой связанной фрактальной структуры задается в виде [8]

$$u = \sum_{i=1}^2 R_i (1-\alpha)(1-2sn^2(u-u_0, k)) / Q_i; \quad p_{0i} = p'_{0i} + p'_{1i}n + p'_{2i}m + p'_{3i}j; \quad (1)$$

$$Q_i = p_{0i} - b_{1i}(n-n_{0i})^2 / n_{ci}^2 - b_{2i}(m-m_{0i})^2 / m_{ci}^2 - b_{3i}(j-j_{0i})^2 / j_{ci}^2. \quad (2)$$

В выражениях (1), (2) индекс i соответствует номеру отдельной фрактальной структуры, α – фрактальная размерность поля деформации u вдоль оси Oz ($\alpha \in [0,1]$); u_0 – постоянное (критическое) смещение; k – модуль функции эллиптического синуса; параметры $p'_{0i}, p'_{1i}, p'_{2i}, p'_{3i}, b_{1i}, b_{2i}, b_{3i}, n_{0i}, n_{ci}, m_{0i}, m_{ci}, j_{0i}, j_{ci}$ характеризуют различные фрактальные структуры. Параметры R_i определяют ориентацию полей деформации отдельных структур в связанной системе.

В общем случае все параметры могут зависеть от индекса слоя j и безразмерного времени t . Функции Q_i учитывают взаимодействие узлов, как в плоскости основной прямоугольной дискретной решетки, так и межплоскостные взаимодействия.

Особые точки (аттракторы) поля деформации многослойной наносистемы располагаются на поверхности, ядро которой определяется из условия

$$Q_1 \cdot Q_2 = 0. \quad (3)$$

Если поверхность (3) пересечь плоскостью $j = j_k$, то получим уравнение изолиний. Нелинейные уравнения (1), (2) можно решать методом итераций по любому из индексов n, m, j . Если один из этих индексов считать фиксированным, то результатом итерации будет функция смещения, представляющая собой стохастическую поверхность, зависящую от двух других индексов.

В данной работе итерационная процедура по индексу n моделирует стохастический процесс на прямоугольной дискретной решетке с размерами $N_1 \times N_2$.

Отдельные фрактальные объемные структуры (ФОС) выбраны в виде: реального фрактального эллиптического цилиндра (ФЭЦ) и мнимого фрактального эллиптического цилиндра, структура которого допускает интерпретацию как фрактальной квантовой точки (ФКТ).

На основе этих отдельных структур образуем связанные системы ФЭЦ1–ФЭЦ2, ФКТ1–ФЭЦ2 и ФЭЦ1–ФКТ2. Прямоугольная дискретная решетка задавалась параметрами: $N_1 = 240, N_2 = 180$ ($n = \overline{1, N_1}; m = \overline{1, N_2}$). Уравнения поверхностей рассматриваемых структур не зависят от индекса j , поэтому в функциях Q_i параметры $b_{3i} = 0$.

Основные параметры для ФОС были следующими: $\alpha = 0.5; u_0 = 29.537; k = 0.5$. Для первого (ФЭЦ1) и второго (ФЭЦ2) фрактальных эллиптических цилиндров параметр $p'_{0i} = 1.0123$; для первой (ФКТ1) и второй (ФКТ2) фрактальных квантовых точек параметр $p'_{0i} = -1.0123$. Для этих структур следующие параметры выбирались

одинаковыми $p'_{1i} = p'_{2i} = p'_{3i} = 0$; $b_{1i} = b_{2i} = 1$; $j_{0i} = 31.5279$; $j_{ci} = 11.8247$; $i=1,2$; параметры, описывающие полуоси были различными $n_{c1} = 44.4793$; $m_{c1} = 25.7295$; $n_{c2} = 94.4793$; $m_{c2} = 65.7295$. Параметры (n_{0i}, m_{0i}) , определяющие фиксированные положения центров тяжести отдельных структур в связанной фрактальной системе были одинаковыми или различными. Ориентация полей деформации отдельных структур в связанной системе задавалась выбором параметров R_i .

На рис. 1 приведены аттракторы (изолинии ядер особых точек) таких связанных фрактальных эллиптических цилиндров с совпадающими ($n_{01} = n_{02} = 119.1471$; $m_{01} = m_{02} = 89.3267$; рис. 1, в) и сдвинутыми (рис. 1, г-и) центрами тяжести. Для отдельных структур ФЭЦ1 (при $R_1 = 1, R_2 = 0$), ФЭЦ2 (при $R_1 = 0, R_2 = 1$) аттракторы (рис. 1, а, б) расположены на кривых эллиптического типа.

Для связанной фрактальной структуры ФЭЦ1–ФЭЦ2 центры тяжести ФЭЦ1 и ФЭЦ2 совпадают, а для полуосей выполняются неравенства ($n_{c1} < n_{c2}, m_{c1} < m_{c2}$), поэтому структура аттрактора ФЭЦ1 находится внутри структуры аттрактора ФЭЦ2 (рис. 1, в).

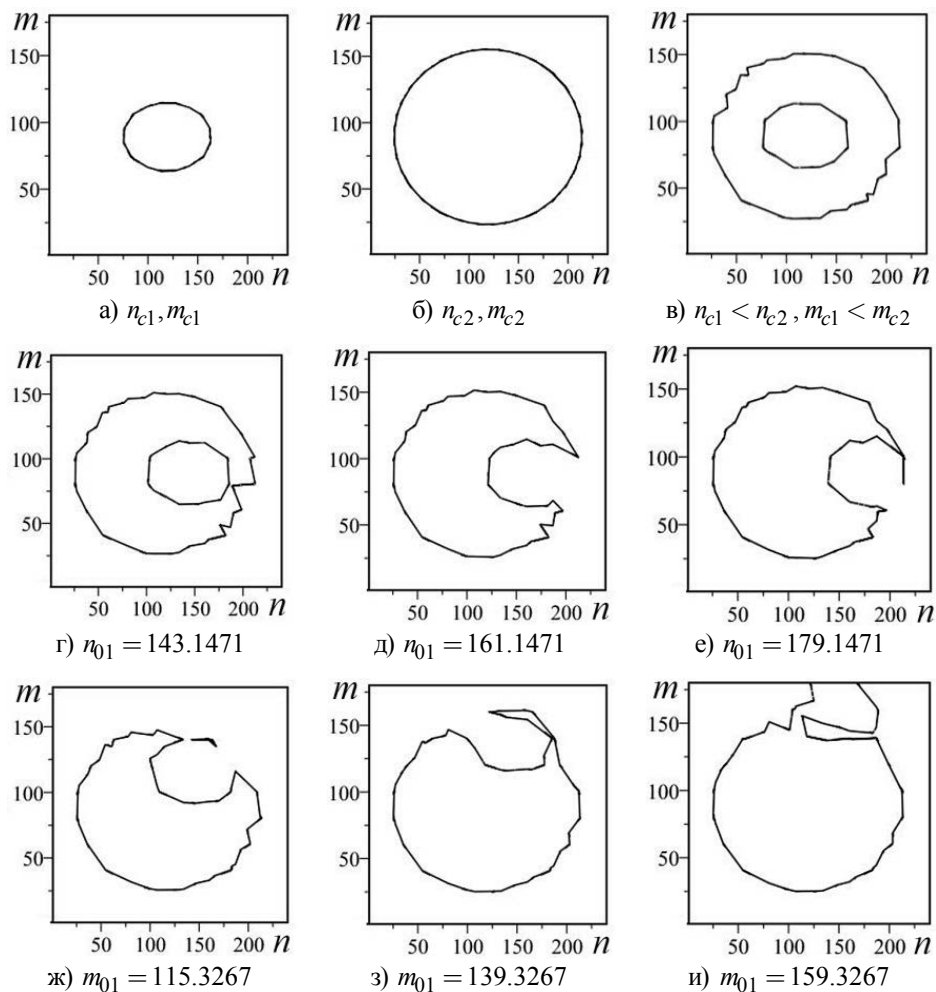


Рис. 1. Аттракторы отдельных ФЭЦ1 (а), ФЭЦ2 (б) и связанных ФЭЦ1–ФЭЦ2 (в-и) структур с совпадающими (в) и сдвинутыми (г-и) центрами тяжести.

При этом наблюдается влияние аттракторов друг на друга: на кривых эллиптического типа появляются искажения по сравнению с гладкими кривыми из рис. 1, а, б. Сдвиг центра тяжести у внутренней структуры ФЭЦ1 при неподвижном центре тяжести у внешней структуры ФЭЦ2 приводит к существенной перестройке структуры аттракторов связанной системы (рис. 1, г–и).

Для рис. 1, г–е параметры m_{0i} , n_{02} остаются прежними, а параметр n_{01} изменяется, таким образом ФЭЦ1 перемещается внутри ФЭЦ2 вдоль оси On . Для аттракторов на рис. 1, ж–и параметр $n_{01} = 145.1471$ не изменяется, а параметр m_{01} изменяется, таким образом ФЭЦ1 перемещается внутри ФЭЦ2 вдоль оси Om .

На рис. 2 приведены сечения поля деформации $u \in [0;1]$ (вид сверху) фрактальных эллиптических структур, аттракторы которых приведены на рис. 1. Поля деформации как отдельных (рис. 2, а, б), так и связанных (рис. 2, в–и) структур представляют собой стохастические поверхности с ярко выраженными особенностями поведения вблизи аттракторов из рис. 1. Для отдельной структуры ФЭЦ1 (рис. 2, а) был реализован первый стохастический процесс при $R_1 = 1, R_2 = 0$.

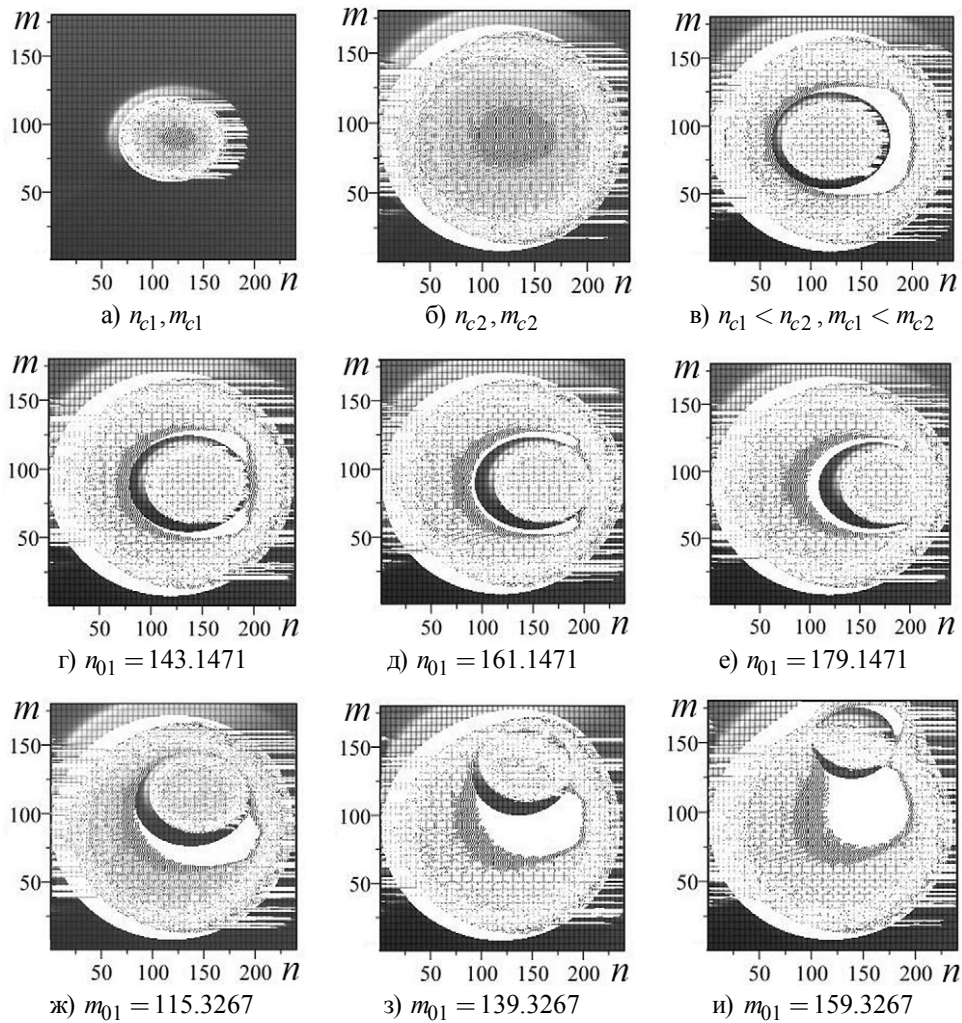


Рис. 2. Сечения $u \in [0;1]$ (вид сверху) отдельных ФЭЦ1 (а), ФЭЦ2 (б) и связанных ФЭЦ1–ФЭЦ2 (в–и) структур с совпадающими (в) и сдвинутыми (г–и) центрами тяжести для $R_1 = 1, R_2 = 1$

Для отдельной структуры ФЭЦ2 (рис. 2, б) был реализован второй стохастический процесс при $R_1 = 0, R_2 = 1$.

Для связанной системы были реализованы оба процесса вместе при $R_1 = 1, R_2 = 1$ (рис. 2, в–и). Реализация первого и второго стохастических процессов определяется выбором значений полуосей n_{c1}, m_{c1} отдельных структур в связанной системе. Эти значения полуосей связаны с характерными корреляционными длинами стохастических процессов. Внутри областей эллиптического типа (ФЭЦ) наблюдается ярко выраженное стохастическое поведение поля деформации (рис. 2, а, б). Наличие «хвостов» справа от ФЭЦ1 (рис. 2, а), слева и справа от ФЭЦ2 (рис. 2, б) обусловлено итерационным процессом по переменной n . Появление «хвостов» слева от ФЭЦ2 (рис. 2, б) связано с большей корреляционной длиной второго стохастического процесса ($n_{c2} > n_{c1}, m_{c2} > m_{c1}$). При этом для связанных структур (рис. 2, в–и) наблюдается ярко выраженное влияние стохастических процессов друг на друга, сдвиг внутреннего ФЭЦ1 относительно внешнего ФЭЦ2.

Изменение ориентации поля деформации отдельных структур (знаков у параметров R_1, R_2) для связанной структуры из рис. 2, в с совпадающими центрами тяжести приводит к существенной перестройке поля деформации связанной структуры (рис. 3). При этом возможно появление внутренней области с регулярным поведением поля деформации (рис. 3, а, б). Отметим, что поведение аттрактора из рис. 1, в сохраняется и не зависит от изменения знаков R_1, R_2 .

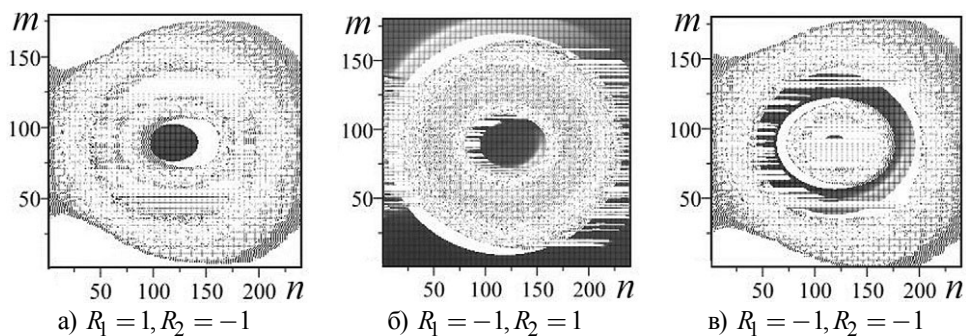


Рис. 3. Сечения $u \in [0;1]$ (вид сверху) связанных структур ФЭЦ1-ФЭЦ2 с совпадающими центрами тяжести для разных знаков R_1, R_2

Далее рассмотрим связанные структуры ФКТ1-ФЭЦ2, ФЭЦ1-ФКТ2, у которых один из аттракторов является реальным, а другой – мнимым. Примером отдельных структур с мнимым аттрактором являются квантовые точки ФКТ1, ФКТ2, а с реальным аттрактором – ФЭЦ2, ФЭЦ1.

Наличие мнимого аттрактора у ФКТ1 влияет на поведение реального аттрактора ФЭЦ2 всей связанной структуры ФКТ1–ФЭЦ2 (рис. 4, а). При этом для связанной структуры на кривой эллиптического типа появляются искажения по сравнению с гладкими кривыми из рис. 1, а, б, внутренняя кривая (рис. 1, в) исчезает.

Сечения поля деформации $u \in [0;1]$ (вид сверху) рассматриваемой структуры ФКТ1–ФЭЦ2 при разных знаках параметров R_1, R_2 приведены на рис. 4, б, в, г, д. Наблюдается появление внутренних областей с регулярным (рис. 4, б, д) и структурированным

(рис. 4, в, г) поведением поля деформации. Сечения поля деформации $u \in [0;1]$ другой структуры ФЭЦ1–ФКТ2 при разных знаках параметров R_1, R_2 приведены на рис. 4, е, ж, з, и.

Основные особенности поведения поля деформации (наличие внутренних областей с регулярным (рис. 4, е, и) и структурированным (рис. 4, ж, з) поведением) сохраняются. Однако появляются внешние области с регулярным поведением (рис. 4, е, ж, з, и), появление «наплыва» (искажение регулярного поведения) вблизи структуры ФЭЦ1–ФКТ2 (рис. 4, е). Это связано с наличием мнимого аттрактора и влиянием стохастического процесса от ФКТ2 на ФЭЦ1.

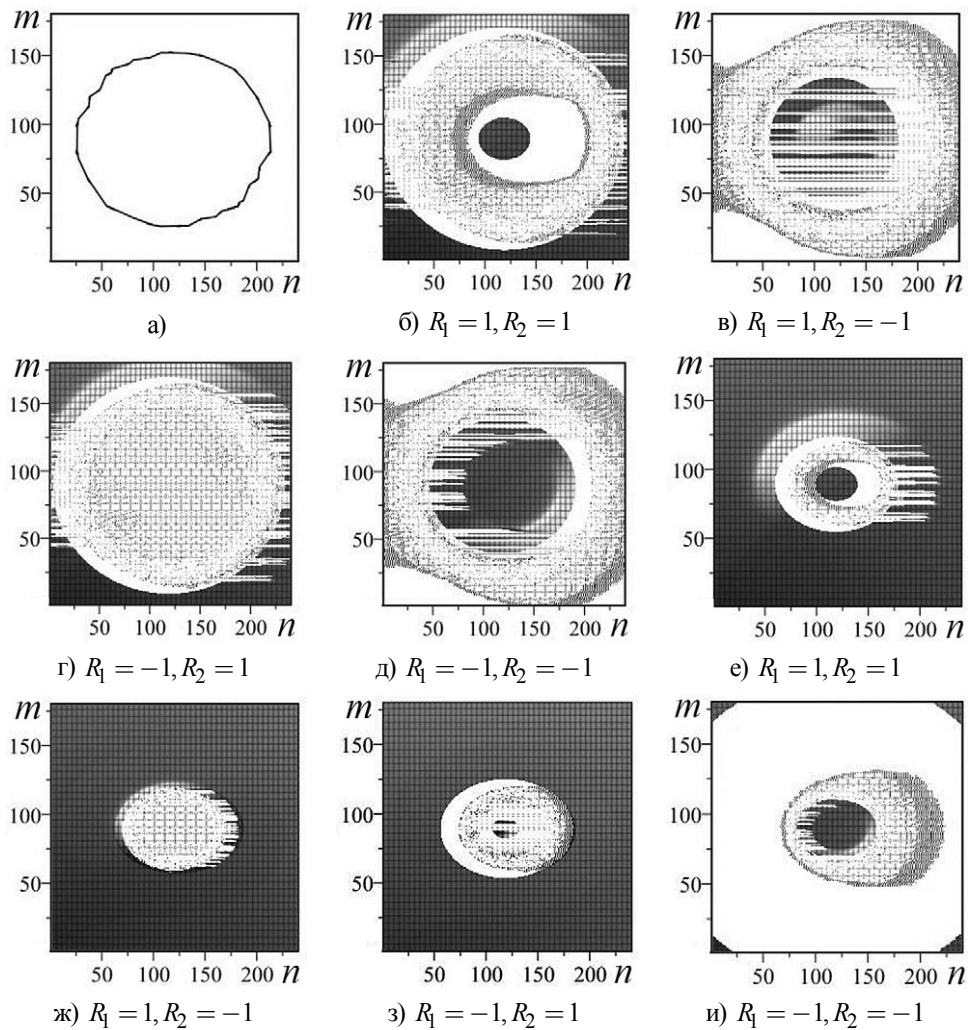


Рис. 4. Сечения $u \in [0;1]$ (вид сверху) связанных ФКТ1-ФЭЦ2 (б,в,г,д), ФЭЦ1-ФКТ2 (е,к,з,и) структур с совпадающими центрами тяжести для разных R_1, R_2 . Аттрактор (а) связанной ФКТ1-ФЭЦ2 структуры

Поведение связанных структур эллиптического и гиперболического типов.

Далее исследуем поведение связанных фрактальных структур на основе отдельных структур эллиптического (ФЭЦ) и гиперболического (ФГЦ) типов: ФЭЦ3-ФГЦ1 и ФЭЦ4-ФГЦ2 с переменными центрами тяжести. Поведение аттракторов (рис. 5) и поля деформации (рис. 6–8) таких структур имеет свои особенности по сравнению со структурами только эллиптического типа.

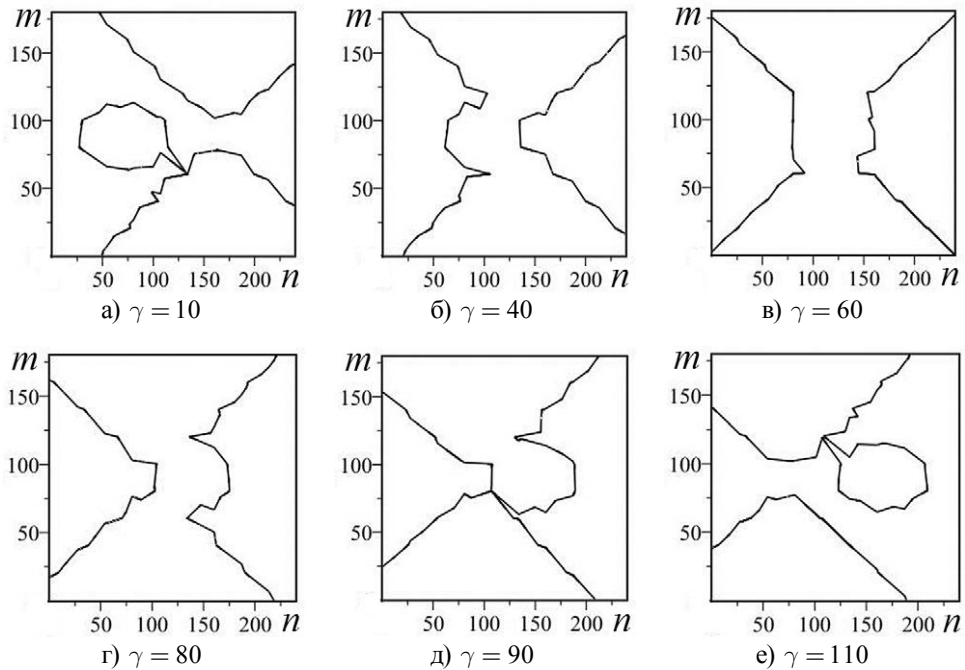


Рис. 5. Аттракторы связанных ФЭЦЗ-ФГЦЦ структур с переменными центрами тяжести.

Для ФЭЦЗ параметры следующие: $p'_{01} = 1.0123$; $b_1 = b_{21} = 1$; $n_{01} = 59.1471 + \gamma$; $n_{c1} = 44.4793$; $m_{c1} = 25.7295$.

Для ФГЦЦ параметры следующие: $p'_{02} = 1.0123$; $b_2 = -1$; $b_{22} = 1$; $n_{02} = 179.1471 - \gamma$; $n_{c2} = 17.4793$; $m_{c2} = 12.7295$.

Остальные параметры для этих структур одинаковые: $p'_{1i} = p'_{2i} = p'_{3i} = 0$; $b_{3i} = 0$; $m_{0i} = 89.3267$; $j_{0i} = 31.5279$; $j_{ci} = 11.8247$ ($i=1,2$).

Переменный параметр γ описывает смещение центров тяжести связанных структур вдоль оси On . Изменяя этот параметр от 0 до 120, осуществляем сближение структур ФЭЦЗ и ФГЦЦ (перемещение центров тяжести вдоль оси On , рис. 5–7). При значении $\gamma = 60$ положение центров тяжести ФЭЦЗ и ФГЦЦ совпадают (рис. 5, в).

Изменение знаков у параметров R_i задает различную ориентацию полей деформации отдельных структур, что приводит к существенной перестройке поля деформации связанной структуры (рис. 6–7).

При фиксированном значении центров тяжести отдельных структур (например $\gamma = 10$) структура аттрактора связанной системы (рис. 5, а) не меняется (не зависит от изменения знаков R_i).

Однако структура поля деформации при этом существенно изменяется (рис. 6, а, г, ж, к), что связано с влиянием различных стохастических процессов друг на друга различной ориентации.

Если знаки параметров R_i не меняются (например, $R_1 = 1, R_2 = 1$, взаимная ориентация стохастических процессов сохраняется, рис. 6, а-в, 7, а-в), а параметр γ принимает различные значения, то существенно изменяется структура аттракторов (рис. 5).

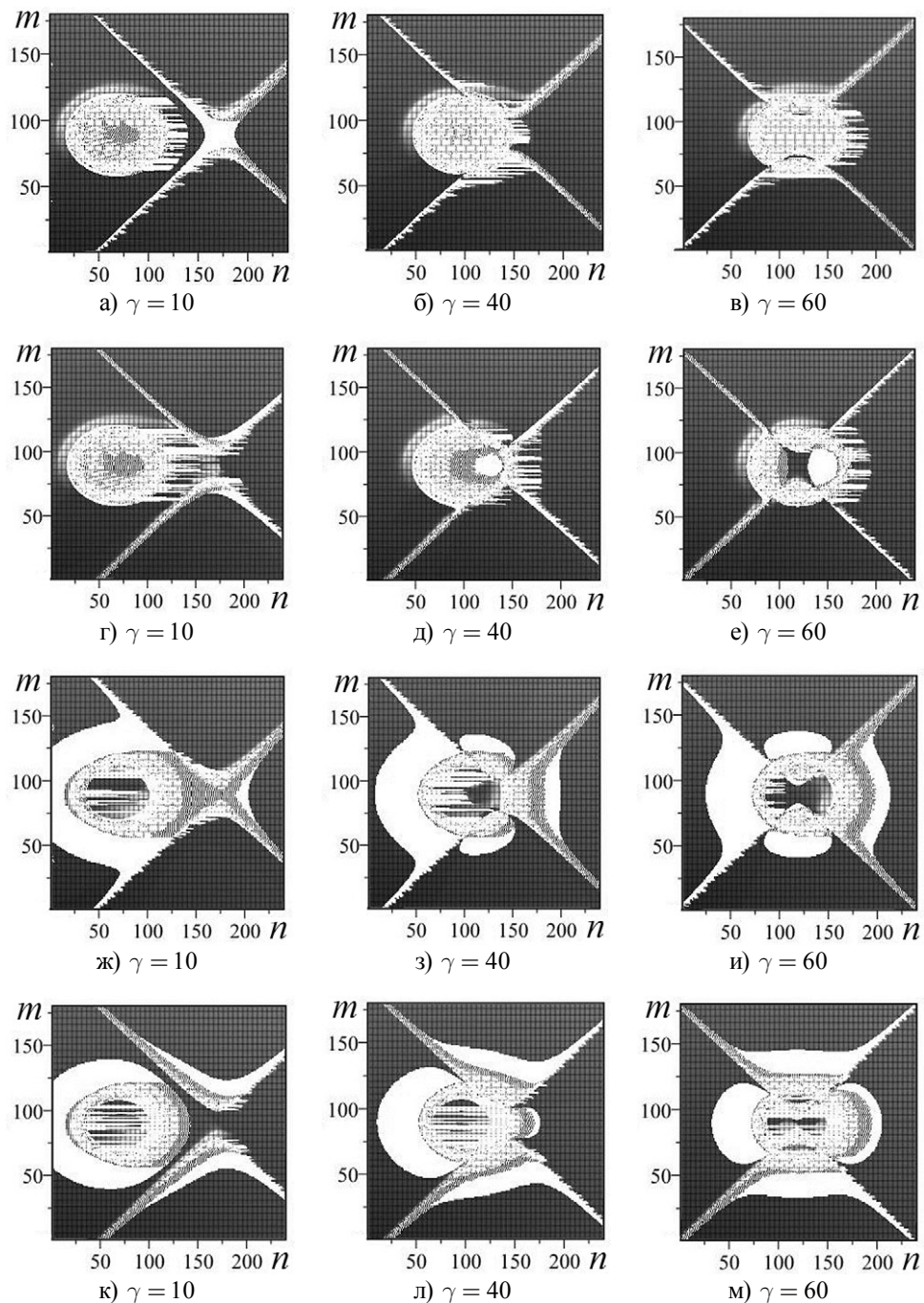


Рис. 6. Сечения $u \in [0;1]$ (вид сверху) связанных ФЭЦЗ-ФГЦ1 структур с переменными центрами тяжести:
 (а,б,в) - $R_1 = 1, R_2 = 1$; (г,д,е) - $R_1 = 1, R_2 = -1$; (ж,з,и) - $R_1 = -1, R_2 = 1$; (к,л,м) - $R_1 = -1, R_2 = -1$.

При этом изменяется поле деформации (рис. 6, а-в, 7, а-в), что связано с появлением другого типа нелинейности стохастических процессов из-за смещения центров тяжести отдельных структур.

При выборе другого (вдоль диагонали) закона изменения центров тяжести связанной структуры ФЭЦ4–ФГЦ2 наблюдаются существенные отличия в поведении аттракторов и сечений функции смещения по сравнению со связанной структурой ФЭЦЗ–ФГЦ1.

Сближение структур ФЭЦ4 и ФГЦ2 по диагонали (рис. 8) описывалось параметрами $n_{01} = 19.1471 + \gamma$; $m_{01} = 14.3267 + \gamma$; $n_{02} = 219.1471 - \gamma$; $m_{01} = 157.3267 - \gamma$. Переменный параметр γ изменялся от 0 до 140. Изменения структуры аттракторов (рис. 8, а–в) и особенности поведения функции смещения (рис. 8, г–е) подтверждают существенно нелинейный тип стохастических процессов в связанной системе.

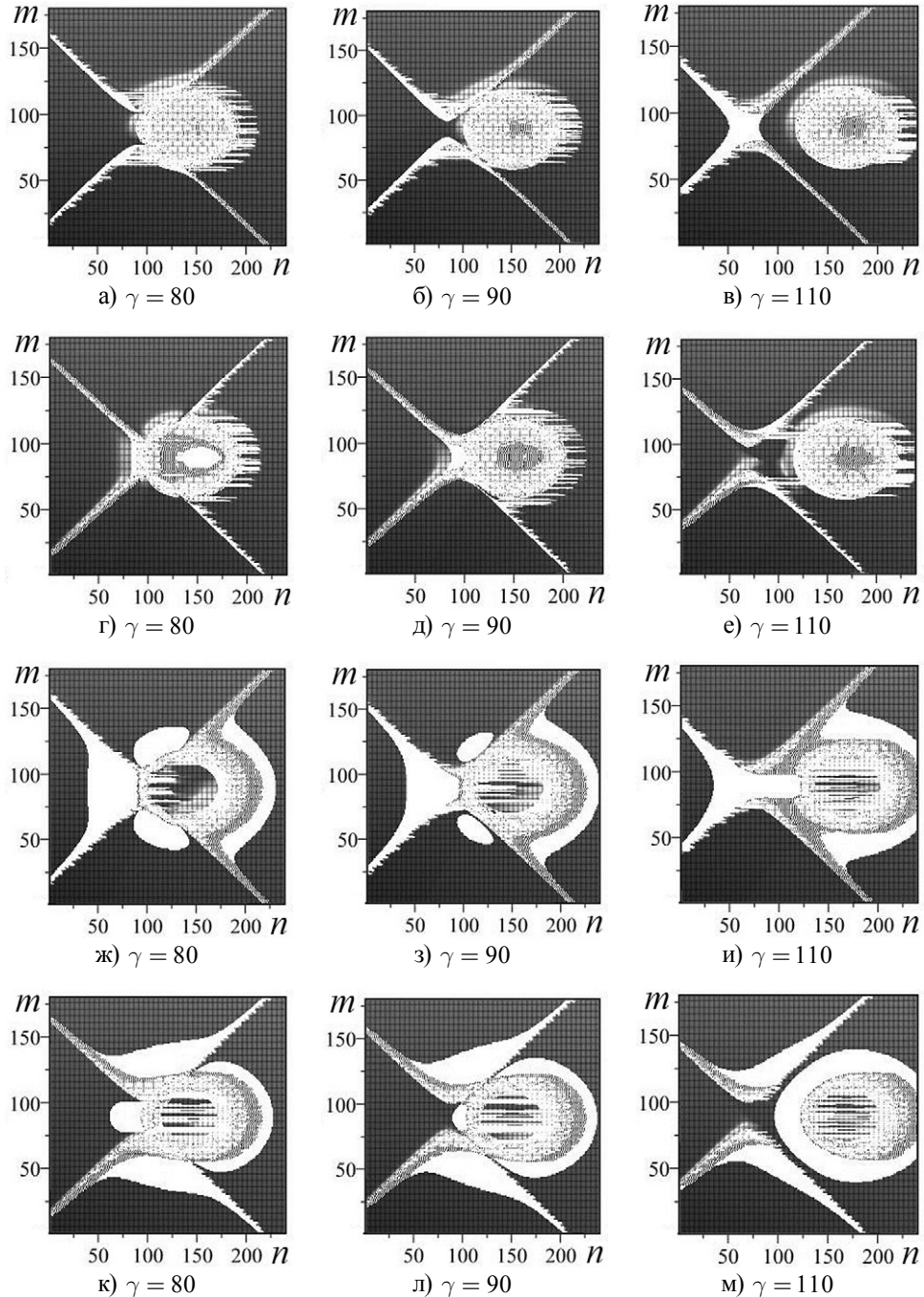


Рис. 7. Сечения $u \in [0;1]$ (вид сверху) связанных ФЭЦ3-ФГЦ1 структур с переменными центрами тяжести:
 (а,б,в) - $R_1 = 1, R_2 = 1$; (г,д,е) - $R_1 = 1, R_2 = -1$; (ж,з,и) - $R_1 = -1, R_2 = 1$; (к,л,м) - $R_1 = -1, R_2 = -1$

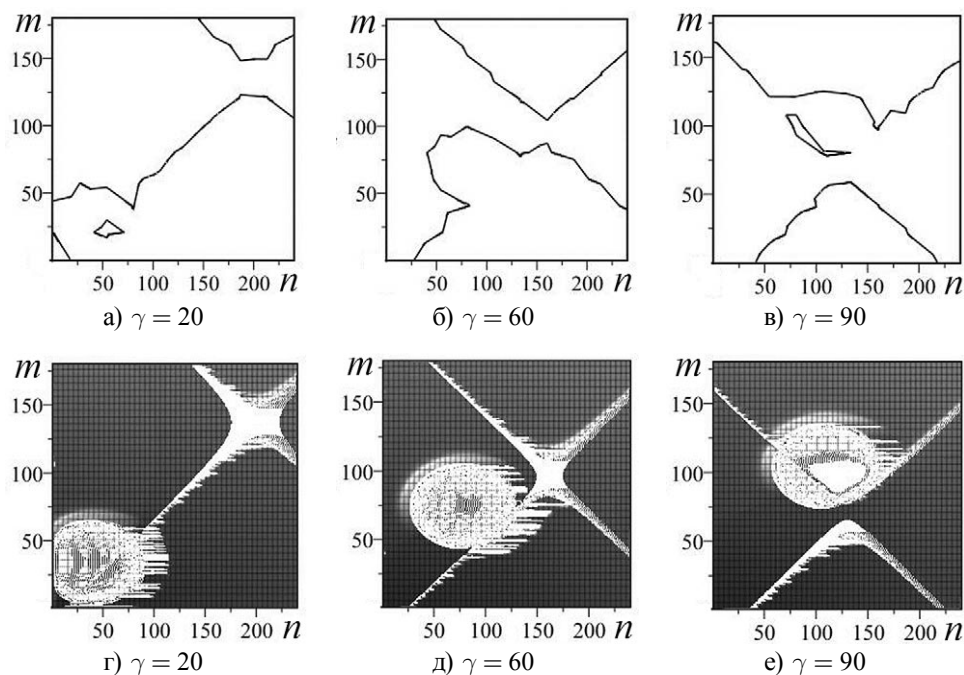


Рис. 8. Аттракторы и сечения $u \in [0;1]$ (вид сверху) связанных ФЭЦ4-ФГЦ2 структур с переменными центрами тяжести для $R_1 = 1, R_2 = 1$

Выводы. Показано, что в модельной наносистеме возможно образование связанных структур на основе отдельных фрактальных структур. Поведение аттракторов (реальных и мнимых), поля деформации, типа стохастического процесса для отдельной фрактальной структуры можно контролировать выбором управляющих параметров (значений полуосей, положений центров тяжести).

В связанной фрактальной структуре дополнительно появляется возможность управления с помощью взаимной ориентации полей деформации отдельных структур. Для связанной структуры показано взаимовлияние аттракторов и отдельных стохастических процессов друг на друга; возможны эффекты перестройки и движения фрактальных структур относительно друг друга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нелинейности в периодических структурах и метаматериалах / под ред. Ю.С. Кившаря и Н.Н. Розанова. – М.: Физматлит, 2014. – 384 с.
2. Tosi G. Sculpting oscillators with light within a nonlinear quantum fluid / G. Tosi, G. Christmann, N.G. Berloff et al. // Nature physics. – 2012. – V. 8. – N 3. – P. 190-194.
3. Schneider U. Fermionic transport and out-of-equilibrium dynamics in a homogeneous Hubbard model with ultracold atoms / U. Schneider, L. Hackermüller, J.Ph. Ronzheimer et al. // Nature physics. – 2012. – Vol. 8. – N 3. – P. 213-218.
4. Heyman K. The Map in the Brain: Grid Cells May Help Us Navigate / K. Heyman // Science. – 2006. – N 312. – P. 680-681.
5. Абрамов В.С. Бозон Хиггса во фрактальных квантовых системах с активными наноэлементами / В.С. Абрамов // Известия РАН. Сер. физическая. – 2016. – Т. 80. – № 7. – С. 938-944.
6. Abramov V.S. Pairs of Vortex-Antivortex and Higgs Boson in a Fractal Quantum System / V.S. Abramov // CMSIM Journal. – 2017. – N 1. – P. 3-15.
7. Abramov V.S. Transient Processes in a Model Multilayer Nanosystem with Nonlinear Fractal Oscillator / V.S. Abramov // CMSIM Journal. – 2015. – N 1. – P. 3-15.

8. Abramova O.P. Attractors and Deformation Field in the Coupled Fractal Multilayer Nanosystem / O.P. Abramova, A.V. Abramov // CMSIM Journal. – 2017. – N 1. – P. 16-26.
9. Abramova O.P. Governance of Alteration of the Deformation Field of Fractal Quasi-two-dimensional Structures in Nanosystems / O.P. Abramova, S.V. Abramov // CMSIM Journal. – 2013. – N 3. – P. 367-375.
10. Abramova O.P. Coupled Fractal Nanosystem: Trap – Quasi-two-dimensional Structure / O.P. Abramova, S.V. Abramov // Nonlinear Dynamics and Systems Theory. – 2015. – Vol. 15. – N 1. – P. 4-13.
11. Абрамов В.С. Вихри во фрактальной многослойной наносистеме / В.С. Абрамов // Вестник Донецк. нац. ун-та. Сер. А. – 2016. – № 2. – С. 44-54.
12. Абрамова О.П. Фрактальные объемные структуры и аттракторы в многослойной наносистеме // Вестник Донецк. нац. ун-та. Сер. А. – 2016. – № 2. – С. 55-64.
13. Skiadas C.H. Chaotic Modeling and Simulation: Analysis of Chaotic Models, Attractors and Forms / C.H. Skiadas and C. Skiadas. – Taylor and Francis/CRC, London, 2009. – 364 p.

Поступила в редакцию 25.04.2017 г.

MUTUAL INFLUENCE OF ATTRACTORS AND SEPARATE STOCHASTIC PROCESSES IN A COUPLED FRACTAL STRUCTURES

O.P. Abramova

The behavior of attractors (real and imaginary), deformation field and types of the separate stochastic processes in the coupled fractal structures is investigated. On the example of coupled fractal surfaces (elliptic and hyperbolic type) it is shown that the behavior of the deformation field is determined by mutual influence of stochastic processes on each other. The behavior of the deformation field of the coupled fractal structures can be controlled by the choice of governing parameters (values of semi-axis, positions of the centres of gravity). When changing the governing parameters, there are possible effects of alteration and moving of the fractal structures relative to each other.

Keywords: fractal bulk structures, attractors, deformation field, stochastic processes, coupled fractal systems.

Абрамова Ольга Петровна

кандидат физико-математических наук, доцент;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
г. Донецк
ул. Университетская 24, Донецк, 83001
E-mail: oabramova@ua.fm

Abramova Olga Petrovna

Candidate of Physics and Mathematical Sciences,
Docent
Donetsk National University,
24 University st., Donetsk, 83001

ИНФОРМАТИКА, ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА И УПРАВЛЕНИЕ

УДК 004.67

ОПТИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. НЕУПРАВЛЯЕМЫЕ МОДУЛЯТОРЫ

© 2016. В.В. Данилов, Т.В. Белик, А.П. Ефимович, И.А. Третьяков

В настоящей работе рассмотрены модуляторы оптических информационных технологий как основа элементной базы оптических вычислителей, в частности неуправляемые устройства ввода информации. Описан подход к описанию линзы и призмы как фазовых модуляторов.

Ключевые слова: модуляция; двулучепреломление; поляризатор; анализатор; призма; линза.

Введение. Решение актуальных задач науки и промышленности требует применения новейших оптических измерительных систем и оптических информационных технологий. Достоинствами оптических информационных технологий являются:

- параллельность процесса обработки двумерных операндов, поступающих на вход вычислителя в виде изображений;

- скорость математических операций обработки сигналов определяется временем прохождения электромагнитной волны света от входа до выхода оптического вычислителя;

- возможность выполнения за один такт работы оптического вычислителя таких интегральных преобразований, как преобразование Фурье, Френеля, Лапласа, Гильберта, корреляции, свертки.

- возможность применения оптических запоминающих устройств большой емкости с высоким быстродействием. Такие запоминающие устройства обладают возможностью параллельной записи и воспроизведения двумерных массивов информации [1, 2].

Известны попытки использовать отмеченные достоинства в оптических цифровых вычислительных устройствах [3, 4]. Однако практическое применение подобных устройств в настоящее время затруднено, так как необходимая элементная база находится в стадии своего развития.

Поэтому возникает задача рассмотрения неуправляемых модуляторов оптических информационных технологий, которые могут найти применение в качестве элементной базы, например, оптических вычислителей, в частности, анализатор, поляризатор, призма и линза, реализующих поляризационную, амплитудную и фазовую модуляции.

Целью работы является исследование характеристик распространения электромагнитных волн через неуправляемые модуляторы.

Распространение электромагнитных волн через анализатор и поляризатор. Электромагнитная волна плоско-поляризована или линейно-поляризована, если направления колебаний вектора электрической напряженности в разных точках фронта волны, характеризуемого координатами x, y, z совпадают. Иначе говоря, векторы \vec{E}_i , имея разные амплитудные значения в разных точках волны x, y, z , в любой момент

времени либо параллельны, либо антипараллельны в зависимости от координат сравниваемых точек. Однако при мысленном линейном переносе векторы \vec{E}_i , соответствующие любым точкам, могут быть расположены в одной и той же плоскости или вдоль одной линии. Отсюда и названия: плоско-поляризованный свет, линейно-поляризованный свет.

Неполяризованная электромагнитная волна может быть поляризована с помощью специального устройства, поляризатора [5]. Поляризаторами служат, например, пластинки из кристаллов (турмалин, испанский шпат и др.) или поляризационная призма.

Турмалиновая пластинка пропускает только те лучи неполяризованного света, у которых колебания вектора происходят в одном выделенном направлении, в направлении оптической оси кристалла. Лучи с колебаниями вектора \vec{E} в перпендикулярной плоскости не проходят. При падении на пластинку линейно-поляризованной электромагнитной волны, при совпадении направления поляризации с оптической осью кристалла турмалина волна проходит через пластинку. Если направление поляризации перпендикулярно к оптической оси, то волна не проходит. При угле $0 < \varphi < 90^\circ$ между направлением поляризации и оптической осью, пластинка выделяет только составляющую вектора \vec{E} или, что то же самое, составляющую вектора \vec{a} , которая параллельна оптической оси. Амплитуда напряженности электрического поля на выходе пластинки равна $a \cos \varphi$, а интенсивность – $a^2 \cos^2 \varphi$. В рассматриваемом случае пластинка турмалина *оказывается анализатором поляризованной электромагнитной волны*. С ее помощью можно установить направление поляризации в падающем свете. Допустим, что в разных участках фронта электромагнитной волны несущей информацию, поляризация разная. Тогда после анализатора амплитуда прошедшей волны будет изменяться от участка к участку в плоскости x, y . Это означает, что анализатор производит трансформацию модуляции поляризации в модуляцию амплитуды. В качестве примера использования анизотропного кристалла в качестве модулятора – поляризатора, рассмотрим кристалл исландского шпата.

Под углом к направлению его оптической оси падает электромагнитная волна (луч света). В кристалле вместо одного луча образуются два, которые распространяются в разных направлениях, явление обусловлено *двойным лучепреломлением* [6–8]. Один из лучей (обыкновенный) подчиняется обычным законам преломления, характерным для изотропных сред. Он лежит в плоскости падения, т. е. в плоскости, проходящей через нормаль к поверхности кристалла и направлению падающего луча, при этом угол преломления θ' связан с углом падения θ известным законом Снеллиуса $\sin \theta = n_0 \sin \theta'$, где n_0 – показатель преломления для обыкновенного луча. Направление распространения другого луча, называемого необыкновенным, подчиняется совсем другим правилам. Необыкновенный луч не лежит в плоскости падения. Показатель преломления n_e для необыкновенного луча зависит от его ориентации относительно оптической оси кристалла. В направлении оптической оси показатели преломления n_0 и n_e равны друг другу и двойного лучепреломления не наблюдается (имеются в виду одноосные кристаллы). Отметим два свойства такого модулятора-поляризатора. Во-первых, обыкновенный и необыкновенный лучи линейно поляризованы, причем направления их поляризации взаимно перпендикулярны. Во-вторых, если поверхность кристалла параллельна оптической оси, то в направлении,

перпендикулярном к поверхности, оба луча распространяются в одном направлении, имея разные скорости ($v_0 = c/n_0$, $v_e = c/n_e$).

Кристаллическая пластинка из турмалина пропускает лишь один луч (необыкновенный). Обыкновенный луч из-за особого свойства кристалла (дихроизма) полностью поглощается. В других кристаллах, например в исландском шпате, дихроизм отсутствует, поэтому оба луча могут быть выведены из кристалла и разделены в пространстве (рис. 1, а). При конструировании модуляторов поляризаторов обычно устраняют один из лучей, как это сделано с использованием поляризационной призмы на основе исландского шпата (рис. 1, б). Данный представитель элементной базы оптических систем, состоит фактически из двух призм, вырезанных из отдельных кристаллов и склеенных оптическим клеем (бальзамом) по линии AA' . Оптические оси OO' склеенных призм параллельны передней грани. Показатель преломления обыкновенного луча $n_0=1,658$ больше показателя преломления бальзама $n_б=1,53$. При выбранном наклоне плоскости склейки обыкновенный луч испытывает полное внутреннее отражение от слоя бальзама и поглощается зачерненной верхней гранью призмы. Необыкновенный луч, показатель преломления которого n_e меньше показателя преломления бальзама $n_б$, беспрепятственно проходит через призму. Благодаря этому на выходе обеспечивается линейно-поляризованный свет с направлением колебаний вектора $\vec{E}(a)$, перпендикулярным направлению распространения волны.

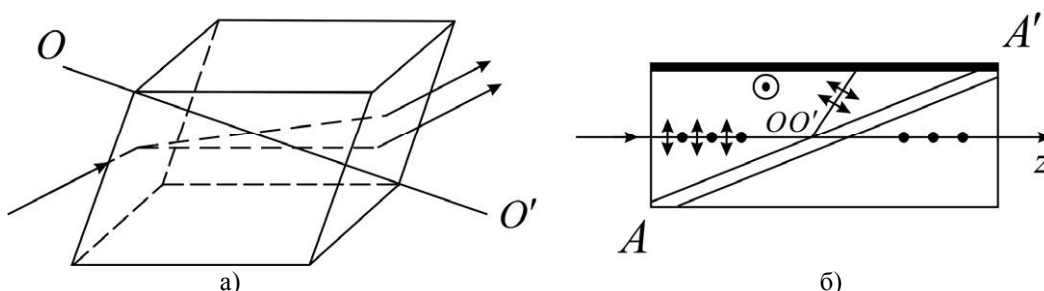


Рис. 1. Двойное лучепреломление в кристалле исландского шпата (а) и в поляризационной призме (б), OO' — оптическая ось кристалла

Пусть поверхность пластинки параллельна оптической оси, а свет падает нормально к поверхности. Из-за разности показателей преломления обыкновенный и необыкновенный лучи на расстоянии l приобретают разность фаз $\Delta\varphi = k(n_0 - n_e)l = (n_0 - n_e)l2\pi / \lambda$. Эти волны когерентны и распространяются в одном и том же направлении, однако они не могут интерферировать, так как поляризованы во взаимно перпендикулярных направлениях. На выходе в результате наложения этих волн в общем случае возникает эллиптически-поляризованный свет, отличающийся тем, что результирующий вектор \vec{E} описывает эллипс с периодом T . В зависимости от $\Delta\varphi$ эллипс имеет разную форму и ориентацию. В предельных случаях он может превратиться в круг или в линию, а свет становится циркулярно-поляризованным или линейно-поляризованным.

Если предположить, что в пределах пластинки искусственно изменяется разность $(n_0 - n_e)$ (можно добиться в некоторых кристаллах за счет вариации электрического поля, приложенного между гранями), тогда свет после пластинки будет иметь в разных

участках различную эллиптическую поляризацию. Подобная пластинка является *модулятором поляризации света*. Свет после пластинки с модулированной поляризацией может быть превращен в свет с амплитудной модуляцией, если на его пути расположить поляризационную призму. Призма будет играть роль анализатора. Ось призмы должна быть повернута на некоторый угол относительно оптической оси модулятора. После призмы проекции обыкновенного и необыкновенного лучей на оптическую ось призмы сложатся, т. е. произойдет интерференция когерентных волн с одинаковым направлением векторов напряженности. Поэтому каждому эллипсоиду в том или ином месте плоскости x, y будет соответствовать определенная амплитуда выходящего из анализатора света, а сам свет окажется линейно-поляризованным.

Прохождение электромагнитных волн через призму. Если на призму падает монохроматический пучок света, наблюдают отклонение этого пучка к основанию призмы.

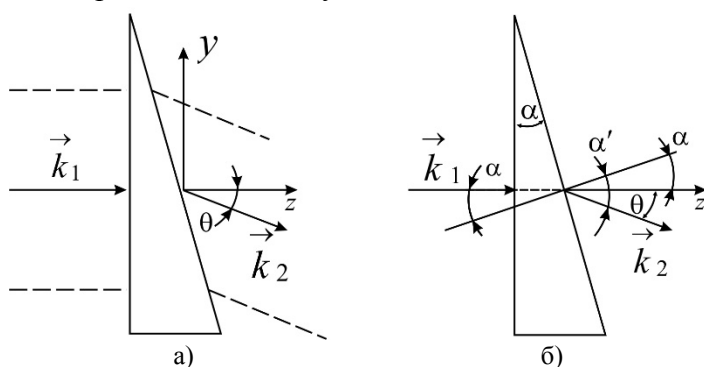


Рис. 2. Действие призмы на плоскую световую волну

призму, не имеет модуляции фазы в плоскости x, y поскольку ее комплексная амплитуда равна

$$A(x, y, z) = a \exp(ikz). \quad (1)$$

Волна после призмы имеет другую комплексную амплитуду, так как она распространяется наклонно к оси z . Волновой вектор имеет составляющие: $k_y = -k \sin \theta$, $k_z = k \sin \theta$, где θ – угол между вектором \vec{k}_2 и осью z . Фаза будет равна $k_y y + k_z z = -k \sin \theta y + k \cos \theta z$. При малом угле θ , когда угол α при вершине призмы мал, прошедшая плоская волна описывается выражением

$$A'(x, y, z) \cong a \exp(i(-k \sin \theta y + k \cos \theta z)) \cong a \exp(ikz) \exp(-ik \theta y). \quad (2)$$

Сравнивая (1) и (2), можно сделать вывод, что *призма является фазовым модулятором*, вносящим в комплексную амплитуду следующий множитель

$$t_{np} = \exp(-ik \theta y).$$

Выразим θ через угол α и показатель преломления n материала, из которого изготовлена призма. Угол падения пучка на правую грань призмы равен α (рис. 2, б). Согласно закону Снеллиуса ($n \sin \alpha = \alpha'$), угол выхода пучка α' относительно нормали к поверхности будет равен $\alpha' = n \alpha$. Учитывая, что $\alpha' = \alpha + \theta$, получаем $\theta = \alpha' - \alpha = \alpha(n - 1)$. При рассмотрении частного случая, действия призмы на плоскую волну можно прийти к выводу, что модулирующее действие призмы описывается фазовым множителем

призмы. На рис. 2, а схематически изображена призма, а также указаны направления распространения плоских волн до и после призмы, характеризуемые волновыми векторами \vec{k}_1 и \vec{k}_2 . Заметим, что $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2| = k = \omega / c = 2\pi / \lambda$. В

выбранной системе координат плоская волна, падающая на

$$t_{np} = \exp[-ik\alpha(n-1)y]. \quad (3)$$

Существует другой подход к описанию призмы как фазового модулятора. На рис. 3 выделим четыре плоскости, перпендикулярные оси z . В слое между плоскостями AA' и BB' изменение фазы волны не зависит от x, y ; фазовый сдвиг постоянен и равен knL , где L – расстояние между плоскостями AA' и BB' , n – показатель преломления. На участке между плоскостями BB' и DD' при $y = 0$ фазовый сдвиг составит $\varphi(0)$, причем $\varphi(0) = knl + kl_1$, где первое слагаемое соответствует фазовому сдвигу внутри среды, второе – в воздухе ($n=1$). При $y \neq 0$ фазовый сдвиг между плоскостями BB' и DD' отличается на $\varphi(0)$.

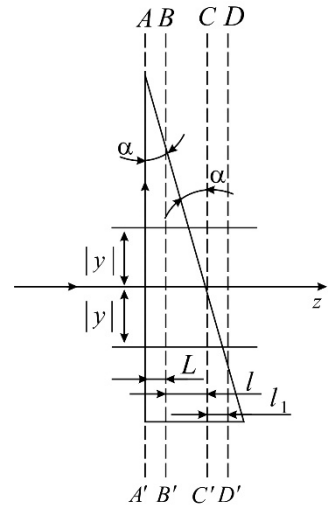


Рис. 3

Из рис. 3. следует, что при $y > 0$:

$$\varphi(y) = kl_1 + ky \operatorname{tg} \alpha + kn(l - y \operatorname{tg} \alpha) \approx kl_1 + k\alpha y + knl - kn\alpha y.$$

А при $y < 0$: $\varphi(-y) = knl + kn|y| \operatorname{tg} \alpha + k(l_1 - |y| \operatorname{tg} \alpha) \approx knl + kn\alpha|y| + kl_1 - k\alpha|y|$.

Разности фаз, приобретаемые волной при $y \neq 0$ и $y = 0$ равны:

$$\varphi(y) - \varphi(0) = k\alpha(1 - n)y;$$

$$\varphi(-y) - \varphi(0) = k\alpha(n - 1)|y|.$$

В выбранной системе координат эти два выражения обобщаются в виде одной формулы, а именно:

$$\varphi(y) - \varphi(0) = -k\alpha(n - 1)y,$$

где y может принимать как положительные, так и отрицательные значения. Полученное изменение фазы в точности совпадает с выражением (3).

Итак, если падающая волна имеет комплексную амплитуду $a(x, y) \exp[i\varphi_0(x, y)]$, то непосредственно за призмой комплексная амплитуда будет равна

$$A'(x, y) = a(x, y) \exp(i\varphi_0(x, y)) \exp(-ik\alpha(n - 1)y), \quad (4)$$

с точностью до постоянного фазового множителя, соответствующего фазовому сдвигу при $y = 0$. Этот множитель в (4) не учитывается, поскольку интересует лишь модуляция фазы и амплитуды в плоскости x, y .

Можно утверждать, что выражение (4) справедливо и для случая, когда ни одна из граней призмы не перпендикулярна оси z .

Прохождение электромагнитных волн через линзу. Свойство собирающей или положительной линзы фокусировать (собрать свет) иллюстрируется на рис. 4. Падающая на линзу плоская волна фокусируется в точку, находящуюся на оси линзы и удаленную от центра линзы на расстояние f , называемое фокусным расстоянием.

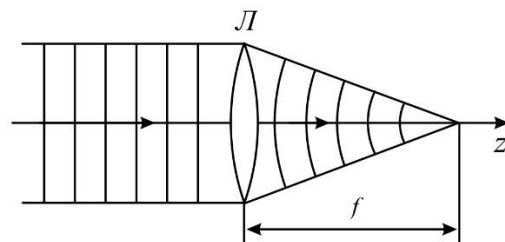


Рис. 4. Действие линзы на плоскую волну

Если на расстоянии f перед линзой расположен точечный источник сферической волны (рис. 5), то после линзы образуется плоская волна. В первом случае линза превращает плоскую волну в сходящуюся, во втором случае – расходящуюся сферическую в плоскую.

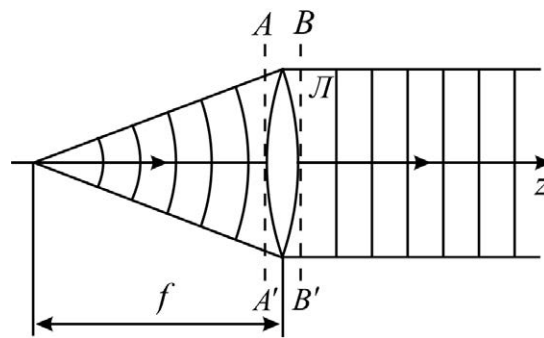


Рис. 5. Действие линзы на сферическую волну

Комплексная амплитуда расходящейся сферической волны в плоскости, примыкающей к линзе слева и перпендикулярную оси z , равна

$$A(x, y, f) = \left(\frac{a'_0}{f} \right) \exp \left[ik \left(f + \frac{x^2 + y^2}{2f} \right) \right]. \quad (5)$$

Линза считается достаточно тонкой, т. е. полагается, что плоскость AA' (рис. 5) примерно совпадает с центральной плоскостью линзы ($z = f$) и плоскостью BB' .

В плоскости BB' , примыкающей к линзе справа, обозначим амплитуду плоской волны через a . Так как в линзе отсутствует поглощение света, то $a = af$.

Комплексную амплитуду плоской волны после линзы представим в виде:

$$A'(x, y, z) = a \exp(ik(z - f)) = a_0' f^{-1} \exp(ik(z - f)).$$

Введение величины $z - f$ в показатель экспоненты обусловлено тем, что плоская волна распространяется только в области $z > f$. Итак, при $z \approx f$ комплексная амплитуда плоской волны равна

$$A'(x, y, f) = a \exp(ik(z - f)) = a_0' f^{-1}. \quad (6)$$

Сравнивая (5) и (6) можно убедиться, что в результате действия линзы ликвидировался фазовый множитель. Это означает, что линза как фазовый модулятор вносит в комплексную амплитуду падающей волны фазовый множитель

$$t_\varphi = \exp(-ikf) \exp - ik \frac{x^2 + y^2}{2f}.$$

Сомножитель $\exp(-ikf)$ определяет постоянный фазовый сдвиг. Сомножитель $t_n = \exp(-ik \frac{x^2 + y^2}{2f})$ характеризует модулирующее действие линзы. Его называют фазовым множителем линзы.

Введение фазового множителя t_n в комплексную амплитуду плоской волны (рис. 4) приводит к превращению плоской волны в сходящуюся сферическую, модуляция фазы которой в параксиальном приближении сразу после линзы описывается множителем $\exp(-ik \frac{x^2 + y^2}{2f})$. Это означает, что линза всегда оказывает влияние (фазовое искажение), независимо от типа падающей на нее волны.

Для более строгого рассмотрения процесса модуляции линзы воспользуемся множителем [9]

$$t_{\varphi}(x, y) = \exp(ik(n-1)l(x, y)). \quad (7)$$

Для определения зависимости $l(x, y)$, зададим форму поверхности линзы в виде двух полусфер, радиусы которых равны R_1 и R_2 (рис. 6, а), тогда: $l(x, y) = l_1(x, y) + l_2(x, y)$. Часть линзы, с которой связано расстояние $l_1(x, y)$, изображена на рис. 6, б.

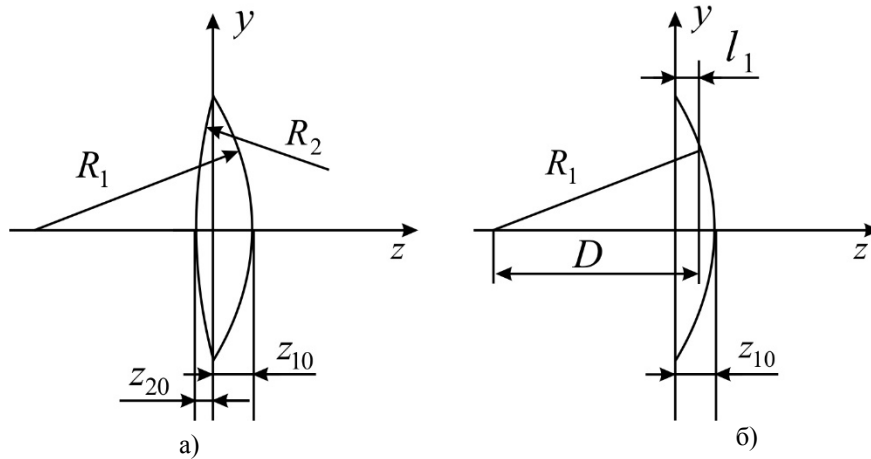


Рис. 6. Линзы с поверхностями, заданными в виде сфер с радиусами R_1 и R_2 (а) и R_1 и ∞ (б)

Из рис. 6 ясно, что

$$R_1^2 = x^2 + y^2 + D^2, \quad (8)$$

где

$$D = R_1 - z_{10} + l_1. \quad (9)$$

Здесь через z_{10} обозначена толщина при $x = y = 0$. Подставляя (9) в (8), получаем

$$x^2 + y^2 + 2R_1(l_1 - z_{10}) + (l_1 - z_{10})^2 = 0.$$

Так как линза считается тонкой, то последним слагаемым можно пренебречь. Тогда

$$l_1(x, y) = z_{01} - \frac{x^2 + y^2}{2R_1}; \quad l_2(x, y) = z_{20} - \frac{x^2 + y^2}{2R_2}.$$

На основании (7) фазовый множитель t_{φ} равен

$$t_{\varphi} = \exp\{ik(n-1)[l_1(x, y) + l_2(x, y)]\} = \exp\{ik(n-1)[z_{10} + z_{20} - \frac{x^2 + y^2}{2}(n-1)(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})]\},$$

где $(n-1)(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})] = \frac{1}{f}$.

Отсюда следует, что модулирующий фазовый множитель линзы определяется следующим выражением:

$$t_n = \exp\left[-ik \frac{x^2 + y^2}{2f}\right].$$

Итак, если комплексная амплитуда световой волны непосредственно перед линзой равна $a(x, y) \exp[i\varphi(x, y)]$, то после прохождения через линзу она будет равна

$$a(x, y) \exp[i\varphi(x, y)] t_n = a(x, y) \exp\left\{i[\varphi(x, y) - k \frac{x^2 + y^2}{2f}]\right\}.$$

Выводы.

- рассмотренный анализатор электромагнитной волны производит трансформацию модуляции поляризации в модуляцию амплитуды;

- рассмотренный модулятор-поляризатор имеет следующие свойства: обыкновенный и необыкновенный лучи линейно поляризованы, а направления их поляризации взаимно перпендикулярны; если поверхность кристалла параллельна оптической оси, то в направлении, перпендикулярном к поверхности, оба луча распространяются в одном направлении с разными скоростями;

- свет после пластинки с модулированной поляризацией может быть превращен в свет с амплитудной модуляцией, если на его пути расположить поляризационную призму, играющую роль анализатора;

- линза как фазовый модулятор вносит в комплексную амплитуду падающей волны фазовый множитель, характеризующий моделирующее действие линзы.

Управляемые модуляторы оптических информационных технологий – предмет рассмотрения авторов в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беляк Е.В. Проблемы и пути создания объемных оптических голографических носителей информации/ Е.В. Беляк // Регистрация, хранение и обработка данных. – 2004. – Т. 6, № 1. – С. 5-19.
2. Демехин В.В. Метод записи k – бит ($k > 2$) в одном элементе сигналаграммы нелинейного носителя информации при «одноцветном» считывании / В.В. Демехин // Регистрация, хранение и обработка данных. – 2000. – Т. 2, № 4. – С. 7-11.
3. Липинский А.Ю. Оптоэлектронные акустооптические устройства обработки дискретной информации/ А.Ю. Липинский, А.Н. Рудякова, В.В. Данилов // Вестник государственного университета информационно-коммуникационных технологий. – 2007. – Т. 5, № 4. – С. 51–59.
4. Lipinskii A.Y. Acousto-optic binary coding based on space – time integration and its application to ultrafast high-resolution digital-analog conversion / A.Y. Lipinskii, A.N. Rudiakova, V.V. Danilov // IEEE Technology Letters. – 2008. – Vol. 20, N 24. – P. 2087–2089.
5. Данилов В.В. Исследование физической реализуемости структурных элементов акустооптических устройств / В.В. Данилов, С.В. Иванов // Вестник Донецкого университета. Серия А: Естественные науки. – 2003. – № 1. – С. 214-223.
6. Кингсеп А.С. Основы Физики / А.С. Кингсеп, Г.Р. Локшин, О.А. Ольхов // Т. I: Механика, электричество и магнетизм, колебания и волны, волновая оптика. – М.: Физ-мат.лит, 2001. – 560 с.
7. Сивухин Д.В. Общий курс физики / Д.В. Сивухин // Т. IV: Оптика. – М.: Наука, 1980. – 752 с.
8. Ландсберг Г.С. Оптика / Г.С. Ландсберг. – М.: Наука, 2004. – 848 с.
9. Оптические информационные технологии. Элементная база / В.В. Данилов, Т.В. Белик, А.П. Ефимович, И.А. Третьяков // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – 2016. – № 4. – С. 72-79.

Поступила в редакцию 13.02.2017 г.

OPTICAL INFORMATION TECHNOLOGIES. UNCONTROLLABLE MODULATORS

V. Danilov, T. Belik, A. Yefymovych, I. Tretyakov

In this work modulators of optical information technologies as a basis of element base of optical calculators, in particular uncontrollable data input devices are considered. Approach to the description of a lens and prism as phase modulators is described.

Keywords: modulation; birefringence; polarizer; analyzer; prism; lens.

Данилов Владимир Васильевич

доктор технических наук, профессор;
проректор по научной и инновационной деятельности ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк;
E-mail: ut5iv@mail.ru

Danilov Vladimir

Doctor of Engineering Sciences, Full Professor,
Vice-Rector of Research and Innovation Activity of
Donetsk National University, Donetsk

Белик Татьяна Владимировна

ст. преподаватель ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк;
E-mail: tblom@mail.ru

Belik Tatyana

Senior Lecturer of Donetsk National University,
Donetsk

Ефимович Андрей Павлович

ассистент ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк;
E-mail: yefymovych@gmail.com

Yefymovych Andrii

Assistant Lecturer of Donetsk National University,
Donetsk

Третьяков Игорь Александрович

ассистент ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк;
E-mail: es75i@mail.ru

Tretyakov Igor

Assistant Lecturer of Donetsk National University,
Donetsk

Контактный тел.: +38 066 605 67 62

УДК 004.67

ИНФОРМАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СБОРА ИНФОРМАЦИИ О СОСТОЯНИИ ОПОРНО-ДВИГАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ЧЕЛОВЕКА

© 2017. *Е.С. Нестругина, Е.Ю. Ларина, Н.И. Чичикало*

В статье предложено использование информационной технологии сбора информации о положении позвоночника и нижних конечностей человека путем виртуального проектирования с целью контроля состояния опорно-двигательной системы человека. Предложен метод автоматизированного сбора, обработки и передачи информации. Показано, что разработанная информационная технология позволяет в реальном времени определять текущие параметры движения составных частей, состояние опорно-двигательной системы человека с целью принятия решений при проведении лечебно-методических мероприятий.

Ключевые слова: информационная технология; сбор, обработка информации; передача данных; автоматизированный контроль.

Введение. Одной из причин функциональных нарушений опорно-двигательной системы человека являются последствия травмы. Проблемы травматологии и ортопедии – одни из самых острых в мировой медицине. По данным ВОЗ 16 % инвалидности является последствиями травмы. Ежегодно от 4 % до 6 % населения получают повреждения опорно-двигательной системы.

Особенно актуальным в настоящее время являются диагностика нарушений двигательной функции человека и определение динамики её развития. Это весьма существенная проблема медицинской реабилитации органов опоры и движения после травмы. Оценка функционального состояния опорно-двигательной системы является сложной задачей. Обычно выполняется визуальный осмотр и оценка вида ходьбы и состояния пациента [1]. Такая оценка является субъективной характеристикой, зависящей от опыта и знаний специалиста. В травматологии – ортопедии дополнительно производятся измерения длины и объемов конечностей (антропометрия) [2]; регистрация электрической активности мышц (электромиография) [3]; определение активного и пассивного объема движений в суставах (гониометрия) [4]; мышечной силы (динамометрия) [5]. Клинический анализ движений человека является необходимым звеном, позволяющим получить функциональные данные, практически не поддающиеся чувственному восприятию или оценке простыми клиническими способами.

Двигательная симптоматика является ранним индикатором ряда заболеваний. Процесс ходьбы стал важным предметом исследования в развитии мировой биомеханики. Несмотря на активное развитие клинических биомеханических исследований, двигательная патология практически не может быть объективно определена без применения специальной аппаратуры [5]. Однако применение высокотехнологических методов помощи пациентам с патологией движений должно быть оптимальным по цене и эффективности. Это требование в настоящее время невозможно выполнить без подробного биомеханического анализа структуры двигательных нарушений у конкретного пациента.

Последние тридцать лет в области исследования двигательных функций человека применяют новые информационные технологии, использующие достижения биомеханики, широкий спектр теоретических и прикладных наук. Неоспоримые успехи в развитии восстановительной медицины тесно связаны с внедрением в повседневную клиническую практику медицинской компьютерной техники с применением аппаратных методов

коррекции движений и технических средств реабилитации. В данной области известны работы [5, 6] и других авторов.

Но, несмотря на активное развитие клинических биомеханических исследований, их диагностические возможности остаются неопределёнными. В реабилитационном периоде после травмы возникает необходимость наблюдения за эволюцией двигательной функции, которая не может быть объективно оценена с помощью органов чувств, что не позволяет раскрыть картину имеющейся двигательной патологии и определить возможности предлагаемых методов в её диагностике. В медицинской практике отсутствуют объективно измеряемые показатели, позволяющие оценивать эффективность процесса лечения в реабилитационном периоде. Проблемой является отсутствие адекватных средств диагностики двигательной патологии. Имеющиеся в распоряжении врача клинические средства определения нарушений двигательных функций человека не позволяют получить точную количественную и качественную информацию, а имеющиеся современные технологии восстановления или изменения двигательной функции не соответствуют средствам диагностики ее изменений. К сожалению, в настоящее время среди существующих методов нет такого универсального метода оценки параметров опорно-двигательной системы, который бы широко применялся в клинической практике [5].

Высокий уровень травматизма, необходимость мониторинга состояния опорно-двигательной системы в процессе реабилитации, отсутствие унифицированной объективной оценки изменений этого состояния обуславливают актуальность разработки информационной технологии мониторинга и контроля на основе объективной оценки состояния позвоночника, динамики параметров движения пациентов в реабилитационном периоде после травмы для повышения эффективности процесса реабилитации.

Поэтому необходимы разработки высокоэффективных информационных технологий определения состояния опорно-двигательной системы человека, которые обеспечат врача информацией для определения текущих параметров движения отдельных, в том числе травмированных, составных частей опорно-двигательной системы.

Учитывая важность проведения диагностики состояния опорно-двигательной системы человека, необходимость наблюдения за эволюцией двигательной функции в процессе реабилитации, в связи с высоким уровнем травматизма в настоящее время, а также отсутствие широко применяемого в клинической практике универсального метода оценки параметров опорно-двигательной системы, очевидна целесообразность разработки метода автоматизированного сбора данных о положении позвоночника и нижних конечностей человека.

В современной жизни стало незаменимым применение информационных технологий. Для ускорения решения исследовательских и проектных задач в различных отраслях науки и техники используют пакеты прикладных программ [7]. Компьютерное трёхмерное моделирование, анимация позволяют человеку создавать приборы и системы со 100-процентной сходимостью с реальными устройствами. Вместе с тем, для решения этих задач необходимо наличие инженерных знаний и интуиции.

Целью работы является разработка метода автоматизированного сбора, обработки и передачи информации о положении позвоночника и нижних конечностей человека с целью контроля состояния опорно-двигательной системы человека путем использования технологии виртуального проектирования.

Методика эксперимента. Разработка концепции моделирования и идентификации состояния опорно-двигательной системы человека произведена с использованием автоматизированной системы научных исследований. Предлагаемый метод основан на исследовании функционального состояния опорно-двигательной системы на основании изменений формы позвоночника, в том числе отклонений

физиологических изгибов от первоначального положения, когда ось позвоночника расположена перпендикулярно к поверхности земли [8].

Для контроля состояния опорно-двигательной системы человека необходимо собрать достаточное количество данных о состоянии позвоночника и нижних конечностей в пространстве в реальном времени. От правильности установки интеллектуальных устройств на 95 % зависит работоспособность измерительных технических средств. Конкретные точки крепления устройств определяет врач, выполняющий исследования [9].

Смоделируем информационную технологию сбора информации о состоянии опорно-двигательной системы человека.

Для оценки состояния позвоночника человека предлагается на позвоночнике установить семь устройств местоположения: первое – на уровне пятого шейного сегмента (С5), второе – на уровне седьмого шейного сегмента (С7), третье – на уровне третьего грудного сегмента (th3), четвертое – на уровне одиннадцатого грудного сегмента (th11), пятое – на уровне второго поясничного сегмента (L2), шестое – на уровне пятого поясничного сегмента (L5), седьмое – на уровне второго-третьего крестцового позвонка (рис. 1). Это достаточное количество устройств местоположения, по которым можно контролировать возможные индивидуальные изменения формы позвоночника. С помощью этих устройств определяют положение позвоночника относительно осей x , y , z , чем обеспечивают контроль отклонений позвоночника от вертикального положения. Таким образом, можно получить фиксированные по времени положения контролируемых точек позвоночника [9].

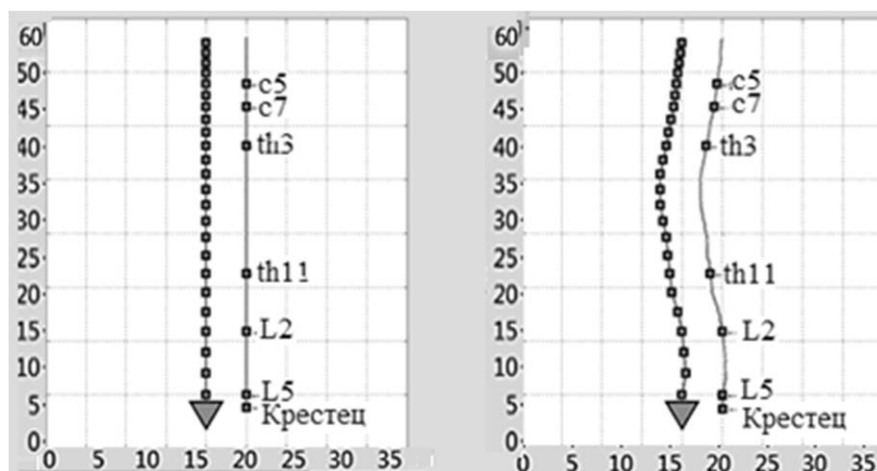


Рис. 1. Расположение семи устройств местоположения на позвоночнике человека

Информативными параметрами информационной технологии опорно-двигательной системы человека в трехкоординатной системе должны быть: контрольные сегменты позвоночника и расстояния в контрольных точках. Пределы S-образной изогнутости определяются от исходной точки до условно максимального значения для каждого конкретного случая. Кроме того, все измерительные элементы снабжают передающими устройствами, которые передают информацию расположенным извне приемникам об изменении положения устройств местоположения относительно осей x , y , z , а затем в вычислительное устройство, чем обеспечивают визуализацию для анализа и принятия решений [10].

Результаты контроля и оценки текущего состояния позвонков являются основой для принятия решения о возможности дальнейших лечебных мероприятий.

В реальности же конкретное воплощение решаемой задачи является сугубо индивидуальным. Если информация получена своевременно, то она может быть учтена, а возможные негативные последствия сведены к минимуму.

При проектировании необходимо разработать подсистему контроля состояния позвоночника, позволяющую отслеживать любые отклонения в реальном времени. В качестве предварительной разработки информационной технологии для контроля отклонений формы позвоночника человека относительно вертикальной оси используются технологии виртуального проектирования [9].

Устройство местоположения определяет координаты в трехмерном пространстве относительно некоторой системы отсчета. С устройств снимается информация, которая представляет собой численные значения координат. Далее эти данные поступают в систему обработки по трем подканалам, каждый из которых представляет собой массив одноименных координат устройств. Таким образом, для трехмерного пространства имеются три независимых подканала. Подканалы группируются попарно, образуя тем самым проекции трехмерного расположения объекта на горизонтальную, фронтальную и профильную плоскости соответственно [9]. На основе автоматизированной системы научных исследований, смоделирована структурная схема виртуальной системы контроля состояния позвоночника человека (рис. 2).

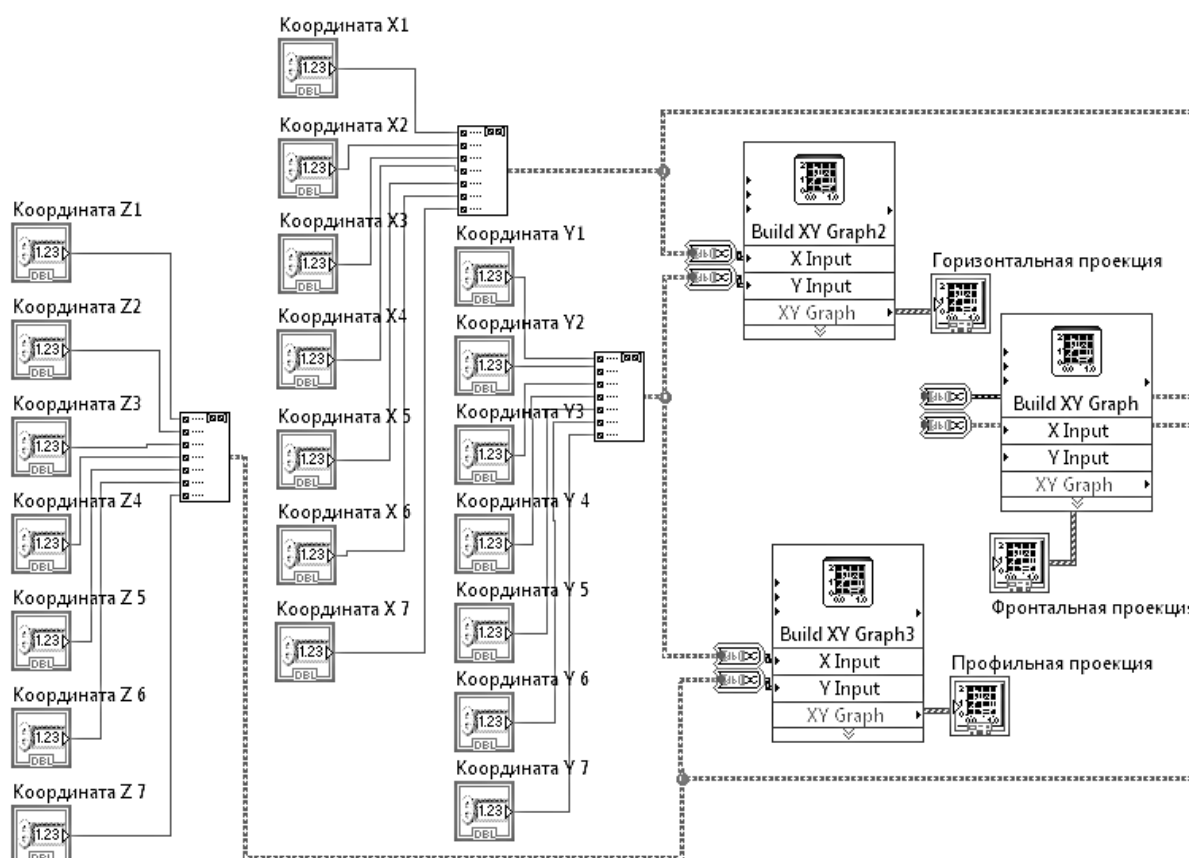


Рис.2. Структурная схема контроля состояния позвоночника человека

Результаты моделирования S-изогнутого состояния позвоночника человека (7 контролируемых сегментов) приведены на рис. 3. В идеальном случае, для получения целостной картины возможна установка устройства на каждом позвонке (сегменте), что позволит в процессе реабилитации после травмы с помощью компьютеризированной системы контроля данной технологии получить более точную

форму позвоночника в системе трех координат за счет моделирования этих изменений [9].

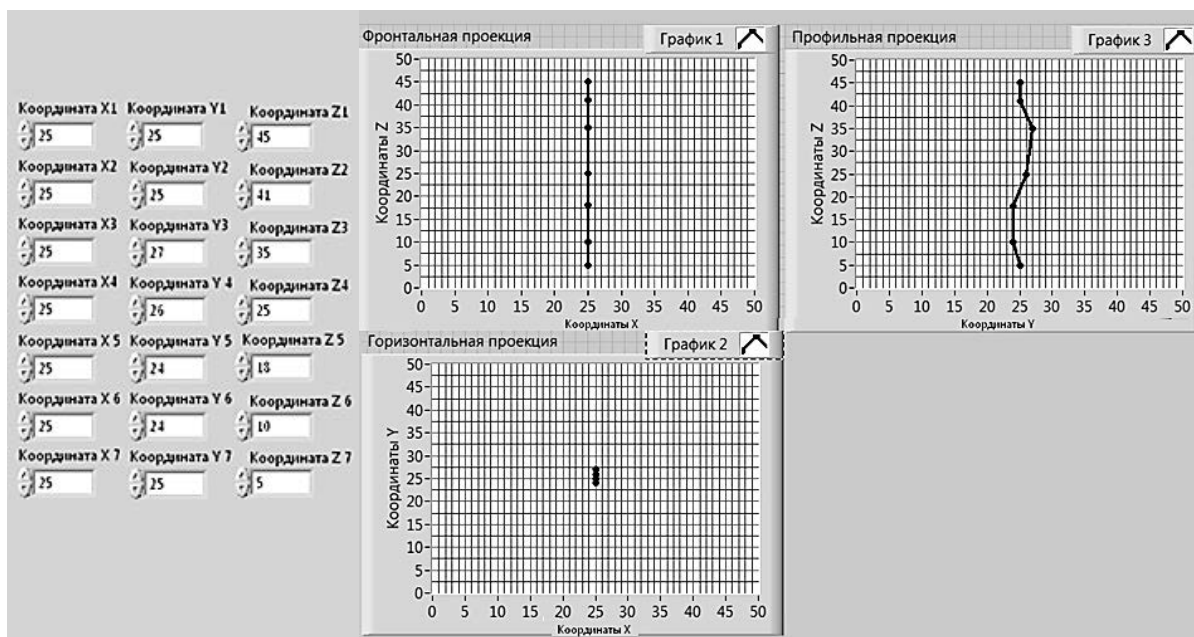


Рис. 3. Результаты моделирования состояния позвоночника человека

Установив восьмой и девятый датчики на каждой ноге на верхних концах бедренной кости, десятый и одиннадцатый – на каждой ноге на уровне колена, двенадцатый и тринадцатый – на каждой ноге на уровне голеностопного сустава, можно проследить асимметрию любого участка опорно-двигательной системы человека [11].

Результаты моделирования состояния опорно-двигательной системы человека показаны на рис. 4, а система моделирования состояния опорно-двигательной системы человека приведена на рис. 5.

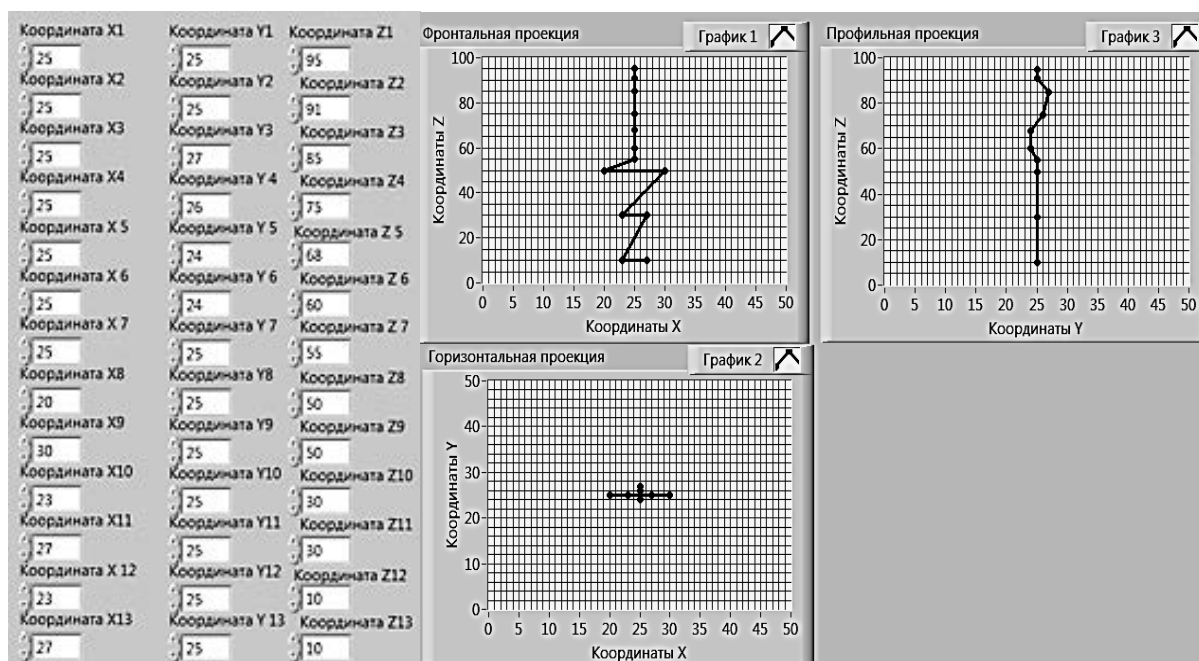


Рис. 4. Результаты моделирования состояния опорно-двигательной системы человека

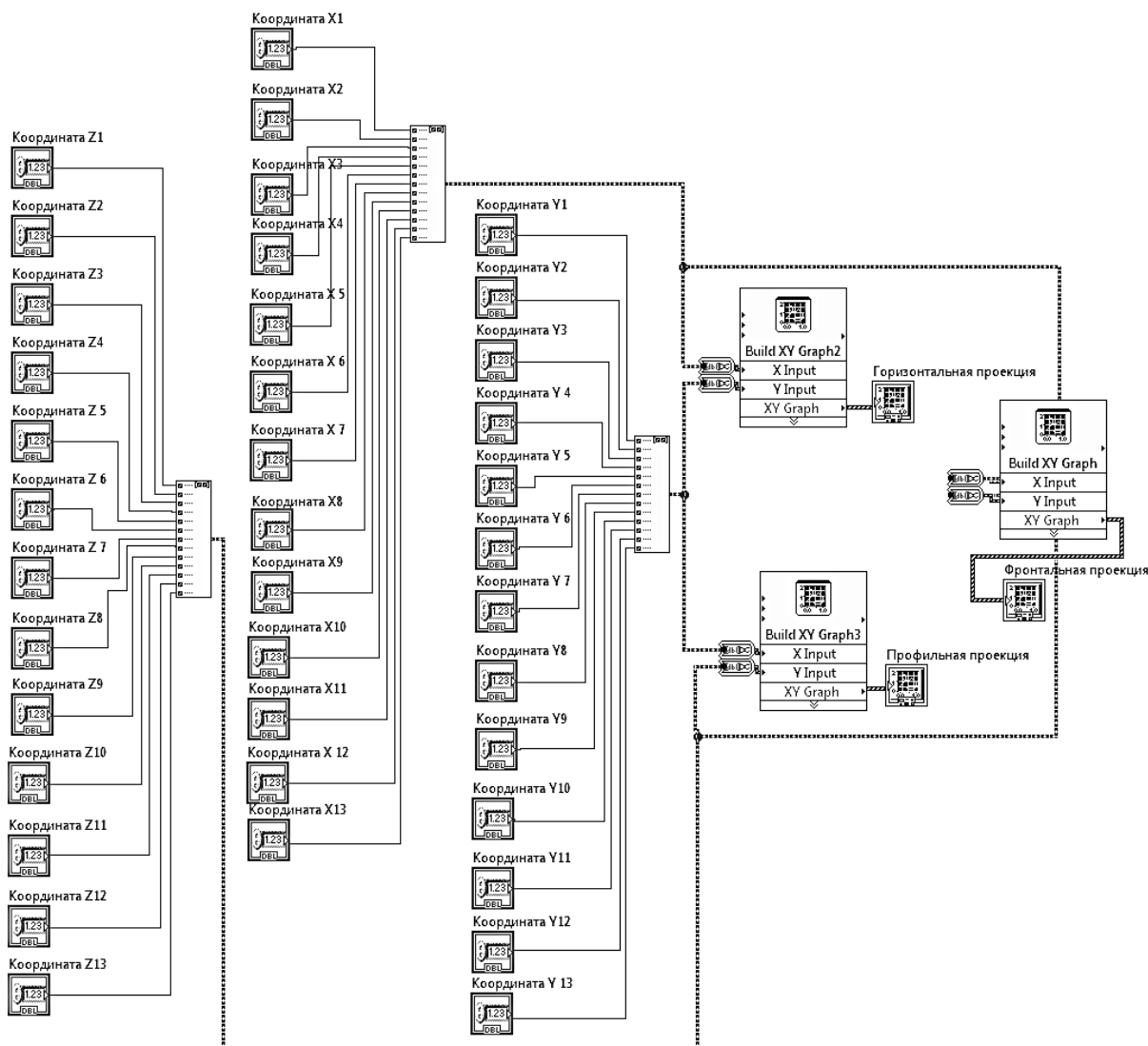


Рис. 5. Структурная схема контроля состояния опорно-двигательной системы человека

Результаты исследования выводятся на графики, которые обновляются в зависимости от входной информации, и служат основой для контроля возможных индивидуальных изменений формы позвоночника и опорно-двигательной системы человека в целом. Имея вариант исходного состояния позвоночника, после накопления различных вариантов состояний последовательностей текущей информации, можно получить контурный график формы позвоночника в зависимости от уровня отклонений его от исходного состояния. В реальной системе текущая информация, поступающая от устройств местоположения, подключенных через стандартный интерфейс к программе, будет пополняться с последующей обработкой и аппроксимацией формы позвоночника.

Выводы. Разработана структурная схема и виртуальная модель информационной технологии контроля состояния позвоночника и опорно-двигательной системы человека в процессе реабилитации после травмы. Предложен метод автоматизированного сбора, обработки и передачи информации. Показано, что разработанная информационная технология определения состояния опорно-двигательной системы человека обеспечивает врача информацией, необходимой для определения текущих параметров движения составных частей опорно-двигательной

системы человека; позволяет автоматизировать процесс сбора информации, передачи, обработки на ПЭВМ и визуализации; в реальном времени отслеживать изменения состояния опорно-двигательной системы человека с целью принятия решений при проведении лечебно-методических мероприятий. При использовании разработанной технологии выполнено моделирование позвоночника и нижних конечностей человека. Показано, что моделирование, основанное на использовании разработанного метода считывания информации с информативных точек позвоночных сегментов, тазобедренных, коленных и голеностопных суставов, обеспечивает улучшение визуального восприятия, позволяет врачу судить о наличии асимметрии любого участка опорно-двигательной системы человека по отношению к опорным значениям. Предложенная разработка может быть рекомендована медицинским учреждениям для решения задач практической медицины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скворцов Д. В. Диагностика двигательной патологии инструментальными методами: анализ походки, стабиллометрия / Д. В. Скворцов. – М.: НМФ "МБН", 2007. – 640 с.
2. Скворцов Д. В. Клинический анализ движений: Анализ походки / Д. В. Скворцов. – М.: НМФ "МБН", 2006. – 344 с.
3. Батышева Т. Т. Современные технологии диагностики и реабилитации в неврологии и ортопедии. / Т. Т. Батышева, Д. В. Скворцов, А. И. Труханов. – М.: Медика, 2005. – 244 с.
4. Клинический анализ движений – организационные, общие и методические аспекты / С. П. Миронов, А. И. Романов, В. К. Решетняк, Д. В. Скворцов // Кремлевская медицина. Клинический вестник. – М.: Медицина, 2009. – № 4. – С. 49-55.
5. Гладков А. В. Клиническая биомеханика в диагностике патологии позвоночника. Обзор литературных данных / А. В. Гладков, Е. А. Черепанов // Хирургия позвоночника. – 2004 – № 1.– С. 103–109.
6. Компьютерный видеоанализ движений в научных исследованиях и клинической практике / А. В. Воронов, В. И. Доценко, К. Е. Титаренко, Н. Ю. Титаренко // Социальная педиатрия. Сборник научных трудов. Вып. III. – К. : Медицина, 2011. – 122 с.
7. Кулагин Б.В. Актуальное моделирование, визуализация и анимация / Б.В. Кулагин. – СПб. : БХВ-Петербург, 2005 – 456 с.
8. Нестругина Е. С. Концепция определения состояния двигательных функций человека в процессе реабилитации после травматизма / Е. С. Нестругина, Н. И. Чичикало // Искусственный интеллект. – 2011. – № 2. – С. 60–65.
9. Нестругина Е. С. Моделирование процесса отклонений формы объекта от вертикального положения путем виртуального проектирования / Е. С. Нестругина, Н. И. Чичикало // Сборник научных трудов Донецкого института железнодорожного транспорта. – 2011. – Вып. 27.– С. 151–158.
10. Чичикало Н. И. Информационно-измерительная система контроля текущего состояния опорной структуры человека / Н. И. Чичикало, Е. С. Нестругина // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: "Обчислювальна техніка та автоматизація". – 2012. – Вып. 22 (200).– С. 201–207.
11. Нестругина Е. С. Методика моделирования походки человека / Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: "Обчислювальна техніка та автоматизація". – 2013. – Вып. № 1 (24). – С. 269–274.

Поступила в редакцию 04.04.2017 г.

INFORMATIONAL TECHNOLOGY OF INFORMATION COLLECTION ABOUT THE HUMAN SUPPORT-MOVEMENT SYSTEM CONDITION

E. Nestrugina, E Larina., N. Chichikalo

The article proposes the use of information technology of collecting information about the position of the human spine and lower by virtual designing for the purpose of monitoring the human musculoskeletal system condition. A method for automated collection, processing and transmission of information is proposed. It is

shown, that the developed information technology allows to determine in the real-time the current parameters of the components' movement, the human musculoskeletal system condition for the purpose of decision-making while carrying out medical and methodological events.

Keywords: information technology; information collection and analysis; data transfer; automated control.

Нестругина Елена Сергеевна

кандидат технических наук;
ГОУ ВПО «Донецкий национальный
университет», г. Донецк
E-mail: tec4@mail.ru

Nestrugina Elena

Candidate of Technical Sciences,
Donetsk National University, Donetsk

Ларина Екатерина Юрьевна

кандидат технических наук;
НТУУ «Киевский политехнический институт
им. Игоря Сикорского», г. Киев;
E-mail: K.Kурсова@mail.ru

Larina Ekaterina

Candidate of Technical Sciences,
Kiev Polytechnic Institute named after Igor Sikorsky,
Kiev

Чичикало Нина Ивановна

доктор технических наук, профессор;
НТУУ «Киевский политехнический институт
им. Игоря Сикорского», г. Киев
E-mail: Chichikalo@rambler.ru

Chichikalo Nina

Doctor of Engineering Sciences, Full Professor,
Kiev Polytechnic Institute named after Igor Sikorsky,
Kiev

Х И М И Ч Е С К И Е Н А У К И

УДК 661.666.23;546.56-121:73

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРЫ КОБАЛЬТА ИЛИ МЕДИ

© 2016. *А.Н. Заритовский, Е.Н. Котенко, Я.В. Демко, Т.А. Заритовская*

Рассматриваются вопросы синтеза и строения металлоуглеродных наноструктур, образующихся при взаимодействии кластеров металлов (Cu, Co), генерируемых в восстановительных условиях из соответствующих солей, с графеновыми слоями графитового кристаллита. Предложен механизм протекания процесса. Приведены результаты экспериментов, данные анализа полученных веществ (электронная микроскопия, КРС-, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ).

Ключевые слова: металлоуглеродные наноструктуры; кластеры меди, кобальта; графит; графен; углеродные нанотрубки.

Введение. Металлоуглеродные наноструктуры, содержащие металлические наночастицы, находящиеся в углеродных оболочках квазисферической или цилиндрической форм, или нанесенные на углеродные матрицы различных аллотропных модификаций углерода, в связи с многообразием их свойств, являются одними из наиболее изучаемых классов нанообъектов.

Среди многочисленных методов синтеза металлоуглеродных соединений наноразмерного диапазона, достаточно широко освещенных в литературе [1–4], значительное место принадлежит процессу образования металлоуглеродных наноструктур путем химической металлизации как одному из методов функционализации углеродных наноматериалов.

В этой области достигнуты заметные успехи в рамках создания, в первую очередь, новых гетерогенных катализаторов, токопроводящих покрытий, защитных от излучений экранов и пр.

Однако, несмотря на большой экспериментальный задел в области химической металлизации углеродных наноматериалов, механизмы реакций взаимодействия металлических частиц с углеродной поверхностью изучены недостаточно и практически полностью отсутствуют данные о структуре металлизированных слоев для систем, в которых межмолекулярные взаимодействия осуществляются за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил (графит, углеродные нанотрубки, фуллерен и другие углеродные материалы).

Немногочисленные исследования по изучению процесса металлизации графитовых материалов не позволяют сделать однозначных выводов о характере взаимодействия кластеров металла с углеродной матрицей и структуре образующихся продуктов.

В литературе не описаны примеры деляминирования графенового слоя от графитовой матрицы при взаимодействии с металлическими кластерами, хотя реализация подобного направления может привести к простым и доступным путям синтеза новых металлоуглеродных систем.

Целью настоящей работы является исследование процесса взаимодействия металлических нанокластеров меди и кобальта, образующихся при химическом восстановлении соответствующих солей с активированной матрицей графитового кристаллита.

Результаты и обсуждение. Мы предположили, что реакционноспособные нанокластеры металлов, образующиеся в процессе восстановления, будут координироваться с графенами графитового кристаллита, и при достижении их оптимальной концентрации на поверхности, коалесценции кластеров и большей прочности связей Me–Me, Me–C, по сравнению с ван-дер-ваальсовскими связями в межграфеновых слоях, будет происходить отслоение и свёртывание графенов вокруг металлических кластеров. Такая вероятность определялась тем, что электроны атомов металлов, составляющих ядро кластеров, не делокализованы, в отличие от обобщенных электронов атомов тех же металлов в массивном образце, а формируют дискретные энергетические уровни, отличные от молекулярных орбиталей. Указанная особенность определяет высокую реакционную способность металлических кластеров.

Проведенное компьютерное моделирование направлений протекания указанного процесса за счет комплексообразования металлов с графеновым фрагментом графитового кристаллита показало возможность сворачивания графена при фронтальной координации металлических кластеров с графеновой плоскостью и со стороной «зигзаг» графена.

В экспериментах использовался природный графит Завальевского месторождения (Украина) марки МККЗ фракция 0,10–0,16 мм, предварительно деминерализованный обработкой кислотами. С целью увеличения активности поверхности углеродной матрицы графит был предварительно сенсibilизирован и активирован солями олова и серебра или палладия.

Генерация кластеров меди осуществлялась в водном растворе формальдегида как восстановителя при температурах 20–40 °С в присутствии органических добавок в качестве лигандов, стабилизирующих кластеры металлов. Во избежание осаждения крупных кластерных частиц металлов на кристаллитах графита, процесс восстановления контролировался скоростью прибавления восстановителя в реакционную среду.

Состав и строение полученных образцов подтверждены данными элементного, рентгенофазового, рентгеновского энергодисперсионного методов анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, с использованием дифрактометра ДРОН 3М с источником CuK_α , электронного микроскопа JSM-6490 LV (JEOL), оснащенного энергодисперсионным спектрометром JNCA.

Измерение спектров микро-КРС проводилось в геометрии на отражение при комнатной температуре с помощью тройного рамановского спектрометра T-64000 HoribaJobin-Yvon, оснащенного охлаждаемым CCD детектором. Для возбуждения использовалась линия Ag-Kr ионного лазера с длиной волны 514,5 нм. Излучение фокусировалось на образце с помощью объектива 50×1wd (NA = 0,5) в область размером ~1 мкм, мощность падающего на образец излучения составляла около 1 мВт.

Как показали исследования, в условиях контролируемого образования и осаждения кластеров меди на графитовые кристаллиты образуются, согласно данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, глобулярные нанообъекты в виде образований субмикронного диапазона (12–370 нм), являющиеся агрегатами малых частиц диаметром ~ 6,5–7,0 нм (рис. 1).

Полученные соединения представляют собой, в сущности, лигандные кластеры металла, в которых на периферии находится графеновый оболочечный слой, а в центральной части – кластерное металлическое ядро. При этом межкластерные взаимодействия должны определяться слабыми ван-дер-ваальсовскими силами, как и в графите. Не исключено, что углеродные оболочки вокруг наночастиц меди являются

не сплошными (типа фуллереновых структур), а сформированы из фрагментов графеновых плоскостей, о чем может свидетельствовать распад металлоуглеродных нанокластеров под действием расплава гидроксида калия.

Анализ полученных экспериментальных результатов и данных физико-химических методов исследования позволил сделать вывод, что наиболее приемлемым путем образования подобных оболочечных структур, ядром которых являются нанокластеры меди, может быть механизм, связанный с отторжением графенов

от графитового кристаллита при взаимодействии его с кластерами меди, свертывания медь-графеновых слоев в глобулярные структуры, которые в последующем могут агрегироваться в частицы различных размеров. Наблюдаемые в ИК-спектре (Фурье) колебания при 543 и 469 см^{-1} , характерные для медь-углеродной связи, а также колебания при 1454 и 1415 см^{-1} , обусловленные координацией двойных углерод-углеродных связей с атомами меди, указывают на образование медь-углеродных связей в образующемся координационном комплексе, что является одной из причин отслоения графеновых слоев от графитового кристаллита и подтверждает выводы авторов.

Изменение порядка смешивания растворов соли и восстановителя в процессе синтеза приводит к образованию игольчатых наноструктур, близких по строению и свойствам к нанотрубкам.

Структура полученных образцов была исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС), широко используемым, ввиду достаточной информативности, для характеристики различных форм углеродных материалов [5–7]. Как установлено, полученные металлоуглеродные частицы представляют собой заполненные медью и ее оксидами одностенные углеродные нанотрубки.

Об этом свидетельствует наличие в низкочастотной области КР-спектров ($\Delta\nu \sim 100\text{--}300\text{ см}^{-1}$) частотных колебаний – «радиальных дыхательных мод» (RBM), которые характерны только для одностенных нанотрубок (рис. 2). Диаметры нанотрубок, рассчитанные на основании частотных колебаний в КР-спектрах составляют $0,8\text{--}2,3\text{ нм}$.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 3), линейные размеры

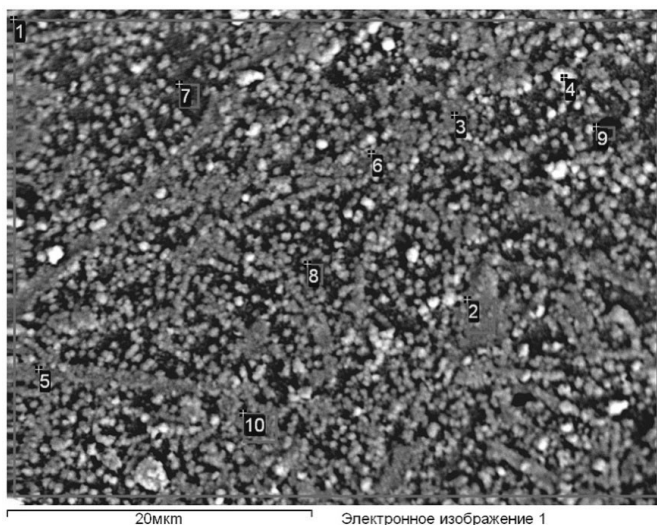


Рис. 1. Электронная микрофотография квазисферических медь-углеродных кластеров

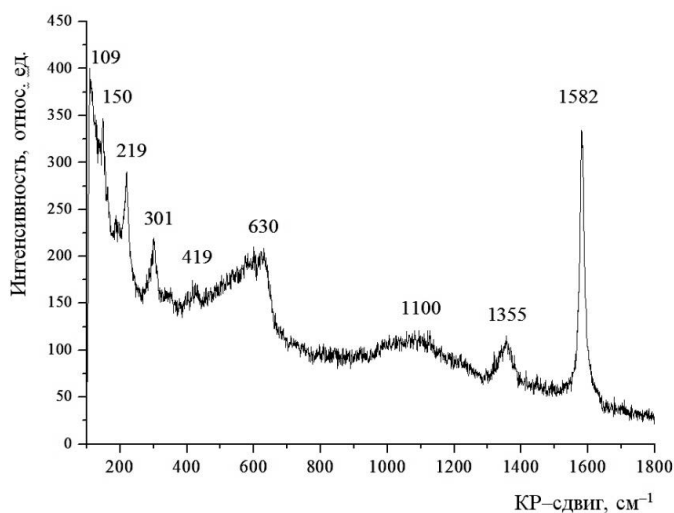


Рис. 2. КР-спектр медь-углеродных одностенных нанотрубок

полученных медь-углеродных нанотрубок составляют в длину 450–700 нм и характеризуются высоким содержанием в каналах наноксидов меди. Доминирующей фазой являются нанотрубки с длиной ~ 700 нм.

В рентгенограммах полученных соединений, наряду с рефлексами, характерными для меди, наблюдаются и рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям и hkl характерных для CuO – 2,51 Å (002), 2,31 Å (200), 1,85 Å (202); Cu_2O – 3,00 Å (110), 2,45 Å (111), 2,12 Å (200).

Эффект образования игольчатых структур – нанотрубок в данном случае связан, на наш взгляд, с осаждением высокоориентированных кластеров оксидов меди на поверхности слоистого кристаллита графита и последующего свертывания их в нанотрубки. При недостатке восстановителя, наряду с образованием кластеров меди в значительных количествах осаждаются на графитовую подложку оксиды одновалентной и двухвалентной меди. Последние, за счет асимметрии кристаллической решетки, способствуют формированию на графеновой плоскости протяженных кристаллических слоев, окруженных графеновой оболочкой и содействуют образованию не глобулярных структур, а их протяженных форм.

Полученные медь-углеродные нанотрубки обладают высокой термической устойчивостью при нагревании в токе воздуха при температуре 400 °С. При этом геометрическая форма частиц и их размеры не изменяются. Их состав и структура не претерпевают существенных изменений и при импульсной высокочастотной обработке.

В противоположность этому, действие СВЧ-электромагнитного излучения на квазисферические медь-углеродные наноструктуры приводит к структурным перестройкам последних, сопровождающимся уменьшением количества кластеров средних размеров (180–350 нм) за счет агрегации их в шарообразные образования микронной размерности (рис. 4).

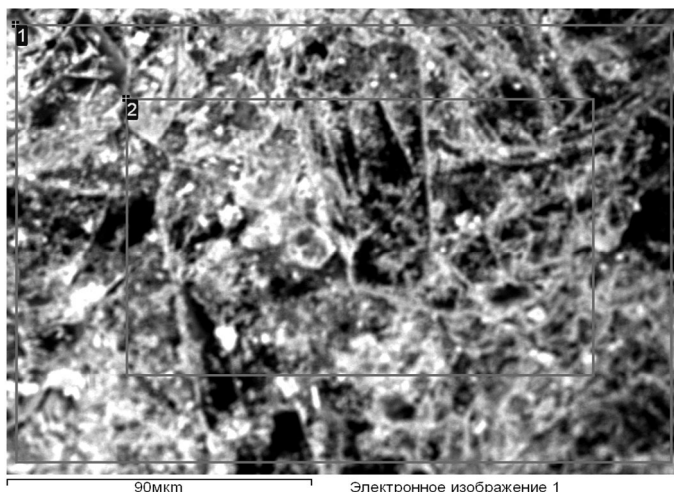


Рис. 3. Электронные микрофотографии медь-углеродных нанотрубок

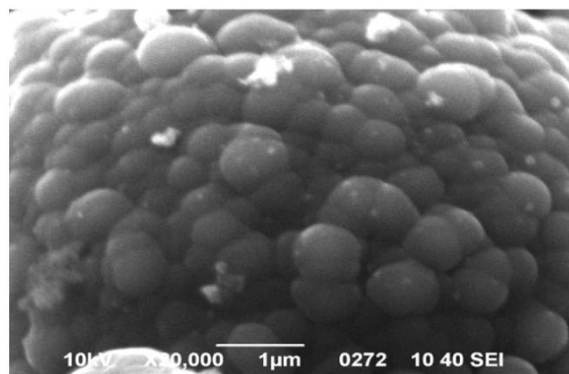
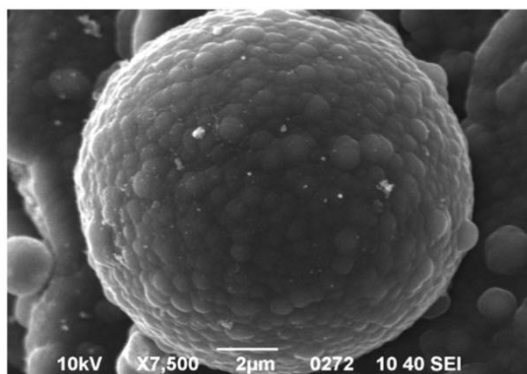


Рис. 4. Микрофотографии агрегатов медь-углеродных частиц после электромагнитной обработки (2450 МГц)

Не исключено, что в образовании крупных агрегатов микронных размеров принимают участие медь-графеновые кластеры, в которых соотношение меди и углерода является оптимальным для поглощения высокочастотного излучения и трансформации его в тепловое, вплоть до формирования микроразрядной плазмы в реакторе.

СВЧ-электромагнитная обработка в обоих случаях осуществлялась пятиминутными циклами в среде гептана в течение 30 минут.

Учитывая полученные данные о взаимодействии *in situ* образующихся высокоактивных кластеров меди с кристаллитами графита, а также литературную информацию о возможностях прикладного использования кобальт-углеродных композиций в электронике, медицине, авиационной и ряде других областей, был изучен аналогичный низкотемпературный процесс взаимодействия нанокластеров кобальта, генерируемых в восстановительных условиях, с кристаллитами графита.

Характерно, что восстановительной генерации металлических кластеров кобальта, в отличие от кластеров меди, благоприятствует щелочная среда. При использовании в качестве восстановителя гидразина формируются только металлические кластеры, тогда как восстановление гипофосфитом натрия или борогидридом натрия приводит к образованию металлокомплексных соединений, включающих фосфор или бор. В результате были получены координационные кобальт-углеродные структуры, содержащие кобальт, кобальт и бор, кобальт и фосфор с различным процентным содержанием элементов [8].

Структура полученных образцов была изучена методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС), а также методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Анализ данных электронной микроскопии позволил установить среди образующихся продуктов реакции наличие кобальт-углеродных нанокомпозиций, содержащих нанокластеры кобальта, агрегированные в глобулы сферической формы с размером 200–250 нм, осажденные на поверхность углеродной матрицы.

Размер нанокластеров кобальта в полученных соединениях, оцененный на основании данных электронной микроскопии находится в соответствии с результатами измерений магнитных свойств образцов, согласно которым средний диаметр сферических нанобразований кобальта составляет $D \sim 8$ нм.

Измерения спектров КРС, выполненные в различных точках образцов, показали, что нанокомпозиции кобальта содержат и другую углеродную фазу – одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), заполненные кобальтом. Присутствие в исследованных образцах нанотрубок подтверждается наличием в КР-спектре колебаний в области «радиальных дыхательных мод», которые характеризуют одностенные углеродные нанотрубки с диаметрами 1,7–2,6 нм (рис. 5).

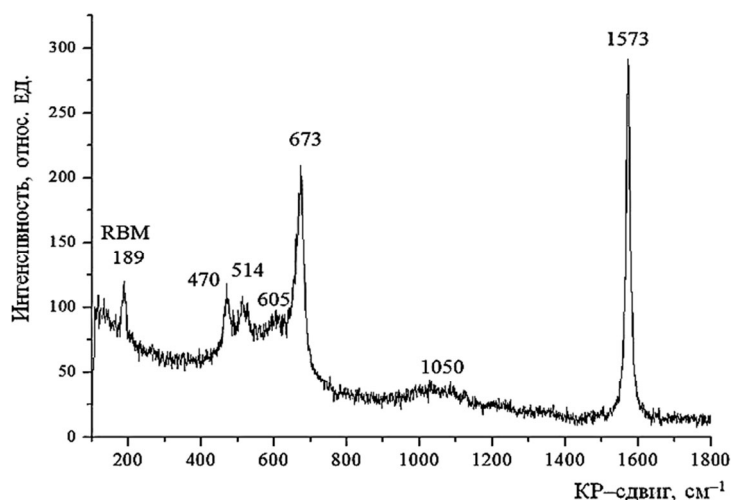


Рис. 5. КР-спектр одностенных нанотрубок, содержащих кобальт

Пики в области $460\text{--}670\text{ см}^{-1}$, возможно, связаны с использованием максимальной мощности, приводящей к сильному локальному нагреву образца и трансформации спектра с появлением пиков образующегося оксида кобальта Co_3O_4 . При электронно-микроскопических исследованиях порошков углеродные трубки не наблюдались из-за их относительно невысокой концентрации и локальности метода.

Следует отметить, что лишь в одном из вариантов проведения синтеза кобальт-углеродных комплексов, в отличие от медных аналогов, удалось зафиксировать образование агрегатов глобулярных металлоуглеродных структур размером до $1,5\text{ мкм}$, содержащих капсулированные кластеры металла (рис. 6).

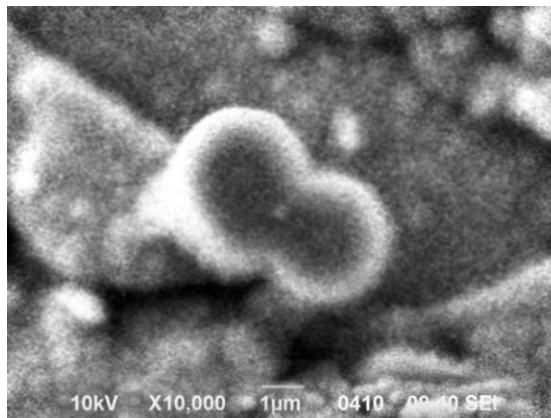


Рис. 6. Микрофотография кобальт-углеродного нанокompозита

При исследовании температурных и магнитно-полевых зависимостей намагниченности синтезированных кобальт-углеродных структур установлен фазовый переход при температуре $8\text{--}10\text{ К}$. Исследование магнитных особенностей кобальт-углеродных полученных наноматериалов показало, что поведение намагниченности этих соединений подобно поведению систем кобальтовых наночастиц, полученных при совместном распылении или испарении кобальта с немагнитными материалами.

Проведенные испытания показали перспективность использования полученных медь-углеродных нанокompозитов в качестве компонентов твердых смазок в холодном прокате и модификаторов поверхности металла.

Выводы. Исследован процесс взаимодействия металлических нанокластеров меди и кобальта, образующихся при химическом восстановлении соответствующих солей, с активированной матрицей графитового кристаллита.

Показано, что в зависимости от условий проведения процесса образуются металлсодержащие нанокompозиты, представляющие собой нанокластеры металлов капсулированные в углеродную оболочку или углеродные нанотрубки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры [Текст] / П. Харрис. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
2. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films [Text] / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov // Science. – 2004. – Vol. 306, № 5696. – P. 666–669.
3. The structure of suspended graphene sheets / J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth // Nature (London). – 2007. – Vol. 446, № 7131. – P. 60–63.
4. Solution Properties of Graphite and Graphene [Text] / S. Niyogi, E. Bekyarova, Mikhail E. Itkis, Jared L. McWilliams // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128, № 24. – P. 7720–7721.
5. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок [Текст] / В.Г. Удовицкий // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 4. – С. 351–373.
6. Тихомиров С. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов [Текст] // С. Тихомиров, Т. Кимстач // АНАЛИТИКА. – 2011, № 1. – С. 28–32.
7. Комбинационное рассеяние света и электронная микроскопия нанокompозитов со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка / Ю.С. Поносов, М.А. Уймин, А.Е. Ермаков, А.А. Мысык // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 7. – С. 1425–1432.

8. Заритовський О.М., Кочканян Р.О., Нечитайлов М.М., Демко Я.В., Попов А.Ф. Пат. 75011 Україна, МПК⁹ C01B 31/02 Спосіб одержання вуглецевих нанотрубок. № u201201147; заявл.06.02.2012; опубл. 26.11.2012. Бюл. № 22. – 5 с.

Поступила в редакцію 16.11.2016 г.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF METAL-CARBON NANOSTRUCTURES CONTAINING COBALT OR COPPER CLUSTERS

A.N. Zaritovskiy, E.N. Kotenko, J.V. Demko, T.A. Zaritovskaja

Questions of synthesis and structure of the metal-carbon nanostructures formed by the interaction of metal clusters (Cu, Co), generated under reducing conditions from the corresponding salts, with the graphene layers of the graphite crystallite are considered. The mechanism of the process is proposed. The results of the experiments, data analysis of the substances (electron microscopy, KRS-, infrared spectroscopy, X-ray analysis) are given.

Keywords: metal-carbon nanostructures; copper, cobalt clusters; graphite; graphene plane; carbon nanotubes.

Заритовский Александр Николаевич

кандидат химических наук,
ГУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70.
E-mail: zaritovski@list.ru
Тел. для контактов: +38 (066) 998-19-88

Zaritovskiy Alexandr Nikolaevich

Candidate of Chemical Sciences,
State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk 83114, Donetsk, R. Luksemburg, 70

Котенко Елена Николаевна,

ГУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70.
E-mail: likakot@yandex.ru

Kotenko Elena Nikolaevna

State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk 83114, Donetsk, R. Luksemburg, 70

Демко Ярослав Владимирович

ГУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70.

Demko Yaroslav Vladimirovich

State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk 83114, Donetsk, R. Luksemburg, 70

Заритовская Татьяна Алексеевна

ГУ "Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко", г. Донецк, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70.

Zaritovskayia Tatyana Alekseevna

State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk 83114, Donetsk, R. Luksemburg, 70

УДК 547.552 : 542.97

АНАЛИЗ ОБЩЕЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ КАТАЛИЗА ТОЛЬКО ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ РЕАКЦИЙ АКТИВИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ В НЕПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ

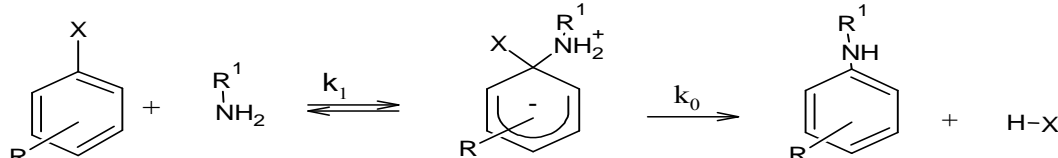
© 2017. Т.П. Кулишова

На основании анализа общей кинетической схемы катализа только органическими основаниями показано, что наблюдаемая константа скорости может иметь как первый, так и второй порядок по концентрации органического основания. В случае наиболее медленной стадии образования σ -комплекса катализ должен осуществляться только по ассоциативному механизму, а в случае лимитирующего распада – только по стадийному.

Ключевые слова: нуклеофильное ароматическое замещение, катализ органическими основаниями

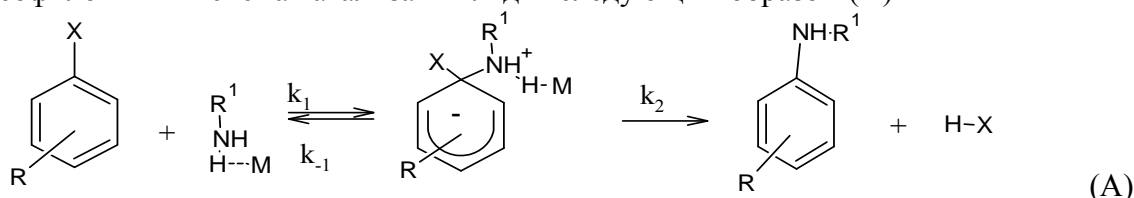
Введение. Взаимодействие активированных производных бензола с первичными аминами имеет широкое применение в промышленности: это синтез красителей, взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов и др. Поэтому изучение катализа этих реакций является актуальным.

Известно [1, 2], что исходные реакции протекают по механизму нуклеофильного ароматического замещения, который включает в себя обратимое образование промежуточного σ -комплекса и дальнейший его мономолекулярный распад.

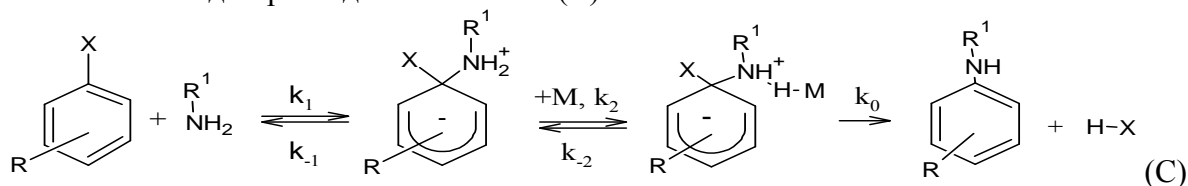


В литературе достаточно широко представлены экспериментальные данные катализа этих реакций как молекулами органических оснований, так и молекулами нуклеофила. Однако, общего подхода для интерпретации механизма этого воздействия в литературе нет. Существует два основных взгляда на механизм основанного катализа этих реакций.

«Димерный» механизм [3, 4] предполагает атаку на субстрат ассоциата нуклеофил-основание, который обладает большей реакционной способностью. Обозначим молекулу органического основания М, она может образовывать ассоциат с нуклеофилом ВМ и схема катализа выглядит следующим образом (А)



Стадийный механизм [5, 6] катализа предполагает каталитический вклад основания на стадии распада σ комплекса (С)



Для реакций активированных производных бензола со вторичными аминами в неполярных средах была рассмотрена общая кинетическая схема [7, 8], которая равновероятно предполагала оба механизма катализа и в результате авторы пришли к заключению, что для лимитирующей стадии образования промежуточного продукта должен соблюдаться «димерный» или ассоциативный механизм катализа, а для наиболее медленной стадии распада промежуточного продукта – стадийный.

Для рассматриваемых реакций с первичными аминами функцию катализатора могут выполнять молекулы нуклеофила. Их влияние как катализатора было рассмотрено ранее [9] и был сделан вывод о том, что «димерный» механизм катализа нуклеофилом невозможен в этих средах вследствие циклического строения димера нуклеофила и его нереакционноспособности. Возможен только стадийный катализ нуклеофилом, причем как второй, так и третьей молекулой в случае слабых его протоноакцепторных свойств. Невозможность катализа димером нуклеофила была подтверждена также в реакциях ацилирования [10].

В связи с этим целью данной работы было исследование общей схемы катализа только основаниями реакций активированных производных бензола с первичными аминами в неполярных средах.

Основная часть. Составим общую кинетическую схему (рис. 1) с участием субстрата (I), нуклеофила (B), основания (M), ассоциата нуклеофила с основанием (BM) и ассоциата нуклеофила с двумя молекулами основания (B2M). Существование ассоциата такого рода вполне допустимо, т.к. молекула первичных аминов содержит два атома водорода, способных образовывать водородные связи с основанием.

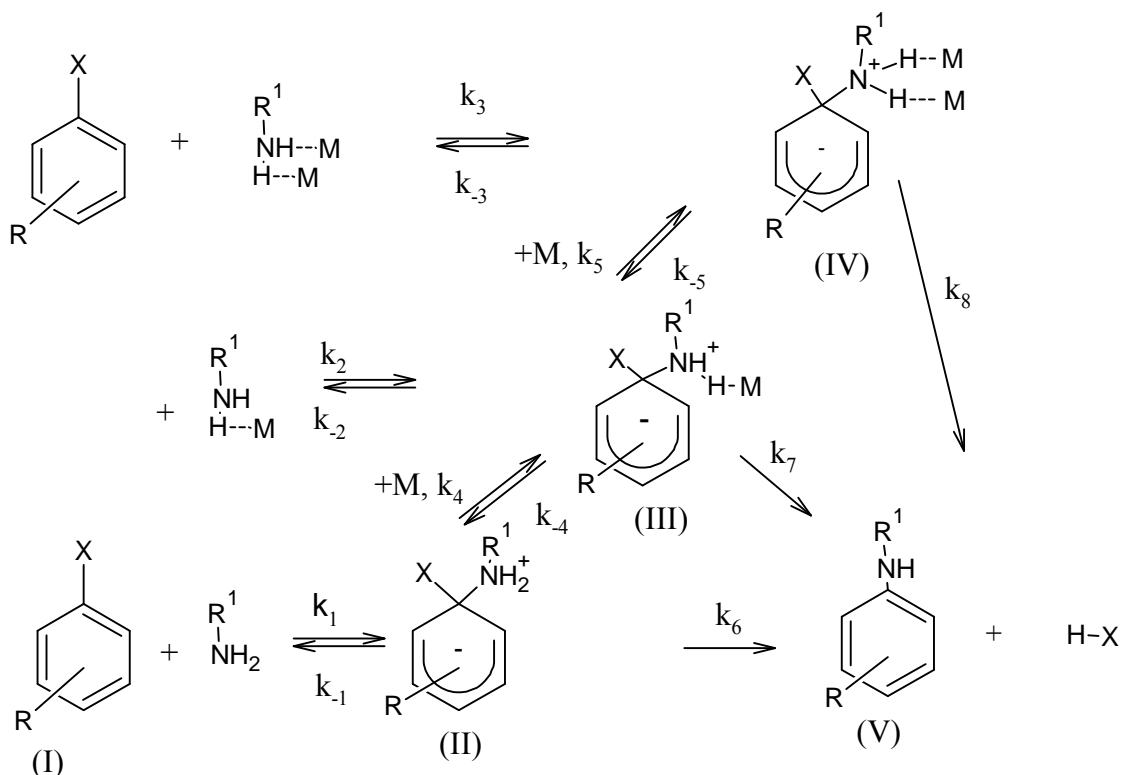


Рис.1. Общая схема катализа только основанием M реакций активированных производных бензола с первичными аминами в неполярных средах

Атака на субстрат может быть осуществлена как нуклеофилом, так и его ассоциатами с основанием, поэтому обозначим константы равновесного образования этих ассоциатов K_1 и K_2 соответственно



Скорость накопления продукта (V) идет по 3-м потокам:

$$\frac{d[V]}{dt} = k_7[III] + k_6[II] + k_8[IV].$$

Накопление промежуточных продуктов:

$$\frac{d[II]}{dt} = (k_1[I][B] + \frac{k_{-4}[III]}{[M]}) - (k_6 + k_4[M] + k_{-1})[II].$$

Обозначим $a = k_6 + k_4[M] + k_{-1}$, тогда

$$[II] = (k_1[I][B] + \frac{k_{-4}[III]}{[M]}) \frac{1}{a}, \tag{1}$$

$$\frac{d[III]}{dt} = (k_2[I][B][M]K_1 + k_4[M][III] + k_5[M][IV]) - (k_7 + k_{-2} + k_{-4} + k_5[M])[III].$$

Обозначим $b = k_7 + k_{-2} + k_{-4} + k_5[M]$, тогда

$$[III] = (k_2K_1[I][B][M] + k_4[M][II] + \frac{k_{-5}[IV]}{[M]}) \frac{1}{b}, \tag{2}$$

$$\frac{d[IV]}{dt} = (k_3K_2[I][M]^2 + k_5[M][III]) - (k_8 + k_{-3} + k_5[M])[IV].$$

Обозначим $c = k_8 + k_{-3} + k_5[M]$, тогда

$$[IV] = \frac{k_3K_2[I][B][M]^2 + k_5[M][III]}{c}. \tag{3}$$

Подставив (3) в (2), получим:

$$\begin{aligned} [III] &= \frac{1}{b} (k_2K_1[I][B][M] + k_4[M][II] + \frac{k_{-5}}{c[M]} (k_3K_2[I][B][M]^2 + k_5[III][M])) = \\ &= \frac{1}{b} (k_2K_1[I][B][M] + k_4[M][II] + \frac{k_{-5}}{c} k_3K_2[I][B][M] + \frac{k_5[III][M]}{c}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [III]b &= k_2K_1[I][B][M] + k_4[M][II] + \frac{k_{-5}}{c} (k_3K_2[I][B][M] + k_5[III]) = \\ &= k_2K_1[I][B][M] + k_4[M][II] + \frac{k_{-5}}{c} k_3K_2[I][B][M] + \frac{k_{-5}}{c} k_5[III], \end{aligned}$$

$$[III](b - \frac{k_{-5}}{c} k_5) = [I][B][M](k_2K_1 + \frac{k_{-5}}{c} k_3K_2) + k_4[M][II].$$

Обозначим $d = (b - \frac{k_{-5}}{c} k_5)$, получим

$$[III] = \frac{[I][B][M]}{d} (k_2K_1 + \frac{k_{-5}}{c} k_3K_2) + \frac{k_4[M][II]}{d}. \tag{4}$$

Подставим (4) в (1):

$$\begin{aligned}
 [II] &= \frac{1}{a} \left(k_1 [I][B] + \frac{k_{-4} [I][B][M]}{[M]} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c}) + \frac{k_4 k_{-4} [M][II]}{d[M]} \right) = \\
 &= \frac{1}{a} \left(k_1 [I][B] + \frac{k_{-4} [I][B]}{d} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c}) + \frac{k_4 K_{-4} [II]}{d} \right).
 \end{aligned}$$

Умножим данное выражение на a :

$$\begin{aligned}
 [II]a &= k_1 [I][B] + \frac{k_{-4} [I][B]}{d} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c}) + \frac{k_4 k_{-4} [II]}{d}, \\
 [II](a - \frac{k_4 k_{-4}}{d}) &= k_1 [I][B] + \frac{k_{-4} [I][B]}{d} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c}).
 \end{aligned}$$

Обозначим $f = (a - \frac{k_4 k_{-4}}{d})$, получим

$$[II] = \frac{[I][B]}{f} \left(k_1 + \frac{k_{-4}}{d} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c}) \right), \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 [III] &= \frac{[I][B][M]}{d} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c}) + \frac{k_4 [I][B][M]}{df} \left(k_1 + \frac{k_{-4}}{d} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c}) \right) = \\
 &= \frac{[I][B][M]}{d} \left(k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c} + \frac{k_4}{f} \left(k_1 + \frac{k_{-4}}{d} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c}) \right) \right), \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [IV] &= \frac{1}{c} (k_3 K_2 [I][B][M]^2 + \frac{k_5 [M]^2 [I][B]}{d} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c}) + \\
 &+ \frac{k_4}{f} (k_1 + \frac{k_{-4}}{d} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c})) = \frac{[I][B][M]^2}{c} (k_3 K_2 + \frac{k_5}{d} (k_2 K_1 + \\
 &+ \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c} + \frac{k_4}{f} (k_1 + \frac{k_{-4}}{d} (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c}))). \quad (7)
 \end{aligned}$$

Обозначим $g = (k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{c})$. Тогда выражения (5)–(7) примут вид:

$$\begin{aligned}
 [II] &= \frac{[I][B]}{f} \left(k_1 + \frac{k_{-4}}{d} g \right), \\
 [III] &= \frac{[I][B][M]}{d} \left(g + \frac{k_4}{f} (k_1 + \frac{k_{-4}}{d} g) \right), \\
 [IV] &= \frac{[I][B][M]^2}{c} \left(k_3 K_2 + \frac{k_5}{d} (g + \frac{k_4}{f} (k_1 + \frac{k_{-4}}{d} g)) \right).
 \end{aligned}$$

Наблюдаемая константа скорости второго порядка k_H , оцениваемая отношением

$$\frac{d[VIII]}{dt[I][B]} \text{ будет иметь вклад соответствующих потоков } k_H(IV) = \frac{k_8 [IV]}{[I][B]}, \quad k_H(III) = \frac{k_7 [III]}{[I][B]}, \\
 k_H(II) = \frac{k_6 [II]}{[I][B]}.$$

$$k_H[II] = \frac{k_6[II]}{[I][B]} = \frac{k_6}{f} \left(k_1 + \frac{k_{-4}}{d} g \right), \quad (8)$$

$$k_H[III] = \frac{k_7[III]}{[I][B]} = \frac{k_7[M]}{d} \left(g + \frac{k_4}{f} \left(k_1 + \frac{k_{-4}}{d} g \right) \right), \quad (9)$$

$$k_H[IV] = \frac{k_8[IV]}{[I][B]} = \frac{k_8[M]^2}{c} \left(k_3 K_2 + \frac{k_5}{d} \left(g + \frac{k_4}{f} \left(k_1 + \frac{k_{-4}}{d} g \right) \right) \right). \quad (10)$$

Будем исходить из предположения, что лимитирующая стадия для всех трех комплексов (II, III и IV) одинакова. Если лимитирующей оказывается стадия образования σ -комплексов (II–IV), то должны выполняться условия:

$$k_6 \gg (k_1 + k_4[M]), \quad k_7 \gg (k_{-4} + k_{-2} + k_5[M]), \quad k_8 \gg (k_{-5} + k_{-3})$$

При соблюдении этих условий $f = k_1$, $d = k_7$, $c = k_{-5}$, $g = k_2 K_1$.

Тогда выражения (8–10) примут вид:

$$k_H(II) = \frac{k_6}{k_6} k_1 + \frac{k_{-4}}{k_7} \left(k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{k_8} \right) = k_1,$$

$$k_H(III) = \frac{k_7[M]}{k_7} \left(k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{k_8} + \frac{k_4}{k_6} \left(k_1 + \frac{k_{-4}}{k_7} \left(k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{k_8} \right) \right) \right) = k_2 K_1 [M],$$

$$k_H(IV) = \frac{k_8[M]^2}{k_8} \left(k_3 K_2 + \frac{k_{12}}{k_7} \left(k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{k_8} + \frac{k_4}{k_6} \left(k_1 + \frac{k_{-4}}{k_7} \left(k_2 K_1 + \frac{k_{-5} k_3 K_2}{k_8} \right) \right) \right) \right) = k_3 K_2 [M]^2.$$

Суммарное значение k_H примет вид:

$$k_H = k_H(IV) + k_H(III) + k_H(II) = k_1 + k_2 K_1 [M] + k_3 K_2 [M].$$

Таким образом, при лимитирующей стадии образования (II–IV), катализ основанием должен осуществляться по ассоциативному механизму, и наблюдаемая константа скорости может иметь как первый, так и второй порядок по концентрации основания.

В случае наиболее медленной стадии распада (II–IV), должны соблюдаться условия:

$$k_{-1} \gg (k_6 + k_4[M]),$$

$$k_{-4} \gg (k_5[M] + k_7),$$

$$k_{-5} \gg k_8.$$

Тогда $f = k_{-1}$, $d = k_{-4}$, $c = k_8$, $g = (k_2 K_1 + k_3 K_2)$ и выражения (8)–(10) примут вид:

$$k_H[II] = \frac{k_6}{k_{-1}} \left(k_1 + \frac{k_{-4}}{k_{-4}} (k_2 K_1 + k_3 K_2) \right) = \frac{k_6 k_1}{k_{-1}},$$

$$\begin{aligned} k_H[III] &= \frac{k_7[M]}{k_{-4}} \left(k_2 K_1 + k_3 K_2 + \frac{k_4}{k_{-1}} k_1 + \frac{k_{-4}}{k_{-4}} (k_2 K_1 + k_3 K_2) \right) = \\ &= \frac{k_7[M]}{k_{-4}} \left(k_2 K_1 + k_3 K_2 + \frac{k_4 k_1}{k_{-1}} \right) = \frac{k_4 k_1 k_7 [M]}{k_{-4} k_{-1}}, \end{aligned}$$

$$k_H [IV] = \frac{k_8 [M]^2}{k_{-5}} (k_3 K_2 + \frac{k_5}{k_{-4}} (k_2 K_1 + k_3 K_2 + \frac{k_4}{k_{-1}} (k_1 + \frac{k_{-4}}{k_{-4}} (k_2 K_1 + k_3 K_2))) = \frac{k_8 k_3 k_4 k_1}{k_{-5} k_{-4} k_{-1}} [M]^2.$$

Поскольку атака на субстрат может осуществляться тремя видами нуклеофилов – основание В, ассоциат ВМ и ассоциат В2М для этого варианта лимитирующей стадии наиболее реакционноспособным будет В вследствие меньших размеров, большей подвижности, больших стерических возможностей и большей концентрации. Поэтому $k_1 \gg k_2 K_1$, $k_1 \gg k_3 K_2$, тогда $k_2 K_1 \rightarrow 0$ и $k_3 K_2 \rightarrow 0$, $k_{-2} \rightarrow 0$ и $k_{-3} \rightarrow 0$, а выражение для k_H примет вид:

$$k_H = \frac{k_1 k_6}{k_{-1}} + \frac{k_4 k_1 k_7}{k_{-4} k_{-1}} [M] + \frac{k_5 k_4 k_1 k_8}{k_{-5} k_{-4} k_{-1}} [M]^2.$$

Следовательно, для лимитирующей стадии распада промежуточного продукта реализуется стадийный механизм катализа основанием. Порядок наблюдаемой константы скорости реакции по основанию может быть, как первый, так и второй, в зависимости от протонакцепторной активности основания.

Вывод. На основании проведенного анализа общей кинетической схемы катализа только основаниями реакций активированных производных бензола с первичными аминами в неполярных средах был сделан вывод о различии механизмов катализа основанием в зависимости от лимитирующей стадии процесса. Для наиболее медленной стадии образования промежуточного продукта реализуется ассоциативный механизм, для лимитирующей стадии распада – только стадийный. В обоих случаях порядок реакции по основанию может носить как первый, так и второй, в зависимости от активности основания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crampton, M. R. Aromatic Substitution / Organic Reaction Mechanisms. – Canada: John Wiley & Sons, Inc, 2013. – P. 217-271
1. Hirst, J. Mechanism of aromatic nucleophilic substitution reactions by amines in solvent of low relative permittivity / J. Hirst // J. Phys. Org. Chem. – 1994. - №2. – P. 98-120
2. Alvaro, C. S. Comprehensive Mechanism for Aromatic Nucleophilic Substitution in Aprotic Solvents: Derivation of the Whole Reaction Scheme for Third Order in Amine Kinetic Law / C.S. Alvaro, N.S. Nudelman. // Physical Chemistry. – 2013. – Vol. 3, № 2. – P. 39-47.
3. Alvaro, C. S. The “dimer nucleophile mechanism” for reactions with rate-determining first step: Derivation of the whole kinetic law and further treatment of kinetic results / C. S. Alvaro, N. S. Nudelman // Int J Chem Kinet. – 2010. – Vol. 42, № 12. – P. 735–742.
4. Babatunde, A. I. Kinetics of the reactions of 1-chloro-2,4,6-trinitrobenzene and phenyl-2,4,6- trinitrophenyl ether with aromatic amines in mixed solvents: Effect of amine basicity on hydrogen-bond interactions in toluene-methanol mixtures / A. I. Babatunde, A. M. Olusegun, C. Isanbor // Pelagia Research Library Advances in Applied Science Research. – 2013. – № 4(4) – P. 266-273.
5. Isanbor, C. Kinetics of S_NAr reactions of 1-phenoxy-nitrobenzenes with aliphatic amines in toluene: ring substituent and solvent effects on reaction pathways / C. Isanbor, A. I. Babatunde // J. Phys. Org. Chem. - 2009. – Vol. 22, № 11. – P. 1078–1085.
6. Кулишова, Т. П. Анализ общей кинетической схемы реакций 1-Х-2,4-динитробензолов с пиперидином в бензоле в присутствии органических оснований / Т. П. Кулишова, С. Г. Шейко, Р. В. Визгерт // Журн. орган. химии. - 1991. - Т.17, № 12. – С. 2610-2615.
7. Некоторые особенности общесосновного механизма катализа реакции 2,4-динитробензолсульфоната с пиперидином в бензоле. / С. Г. Шейко, Т.П. Кулишова, А. П. Коростылев, Р. В. Визгерт // Укр. хим. журн. – 1994. – Т. 60, № 9. – С. 652-656.

8. Кулишова, Т. П. Реакции нитропроизводных бензола в неполярных средах. I. Общая кинетическая схема катализа нуклеофилом / Т. П. Кулишова, Р. В. Визгерт // Укр. хим. журн. – 1994 – Т. 60, № 1. – С. 74-79.
9. Савелова, В.А. Механизм действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ / В.А. Савелова, Н.М. Олейник. – Киев.: Наукова думка, 1990. – 297 с.

Поступила в редакцию 15.03.2017 г.

**AN ANALYSIS OF THE GENERAL KINETIC SCHEME OF CATALYSIS
IN THE REACTIONS OF ACTIVATED BENZENE DERIVATIVES
WITH PRIMARY AMINES BY ORGANIC BASES IN NON-POLAR MEDIA.**

T.P. Kulishova

From the analysis of the general kinetic scheme for catalysis with only organic base, it is shown that the observed rate constant can have both the first and second order with respect the configuration of the organic base. In the case when the formation of σ -complex is the slowest stage, the catalysis process through an associative mechanism only, when in the case of a limiting destruction – only through a stage mechanism.

Keywords: nucleophilic aromatic substitution, catalysis of organic bases/

Кулишова Татьяна Петровна

кандидат химических наук, доцент,
ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический
университет».

E-mail: tpk2006@mail.ru

Тел.: +38 (062) 301-03-21

Kulishova Tatyana Petrovna

Candidate of Chemical Sciences, Docent,
Donetsk National Technical University, Donetsk

УДК 546.02+546.05:546.7

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ С 3d-ЭЛЕМЕНТАМИ

© 2017. Я.А. Мороз

Проведена систематизация методов синтеза гетерополисоединений с 3d-элементами. Установлены основные факторы, которые влияют на образование различных структурных типов гетерополианионов. Показано влияние особенностей структуры гетерополианионов и электронной конфигурации 3d-элементов на формирование приоритетных структурных типов гетерополиоксометаллатов. Установленные закономерности позволяют прогнозировать состав и строение гетерополисоединений с 3d-элементами в зависимости от условий синтеза, природы лигандов и центрального комплексообразователя.

Ключевые слова: синтез; комплексы; гетерополисоединения; молибден; вольфрам; 3d-элементы; состав; строение.

Введение. Гетерополисоединения (или гетерополиоксометаллаты) с общей формулой $Kt_q[X_xM_mO_y] \cdot nH_2O$, М – вольфрам, молибден, ванадий, ниобий, тантал или смесь этих элементов в самой высокой степени окисления (конфигурации d^1 , d^0), образуют отдельный класс комплексных соединений, имеющих характерные принципы их образования и строения, а также характерные им физико-химические свойства. Области применения этих соединений включают аналитическую химию, биохимию, катализ, материаловедение, медицину и т.д. На сегодня синтезировано несколько сотен гетерополисоединений, которые содержат в своем составе 3d-элементы и их количество постоянно увеличивается [1–10]. Целью данной работы является систематизация методик синтеза этих соединений, установление закономерностей и основных методических приемов методов синтеза гетерополиоксометаллатов.

Методы синтеза гетерополиоксометаллатов.

1. Синтез вольфрамометаллатов $Kt_q[X_xM_mO_y] \cdot nH_2O$, содержащих 3d-элементы в качестве центрального гетероатома. Основными реагентами вольфрама, которые выпускает химическая промышленность и которые могут быть использованы для синтеза гетерополивольфраматов, являются:

- вольфрамат натрия $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$;
- вольфрамат калия $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$;
- паравольфрамат аммония $(NH_4)_{10}[W_{12}O_{42}H_2] \cdot nH_2O$;
- вольфрамовый ангидрид (оксид вольфрама) WO_3 .

Как реагенты, содержащие 3d-элементы, используют их нитраты, хлориды, сульфаты или ацетаты. Для изменения pH реакционной смеси применяют соответствующую минеральную кислоту (или уксусную при использовании ацетатов) и соответствующий гидроксид (NaOH, KOH, водный раствор аммиака) или карбонат.

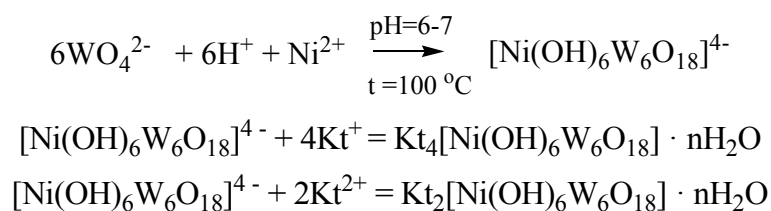
1.1. Гексавольфрамометаллаты. Достоверно известно о синтезе нескольких вольфрамометаллат-анионов и их соединений с соотношением 3d-элементов к вольфраму 1:6. Прежде всего, это гексавольфрамоникелаты (II), гексавольфрамоникелаты (IV) и гексавольфрамоманганаты (IV). Все они имеют аналогичную структуру типа Андерсена [5].

Гексавольфрамоникелаты (II) синтезируют по методике [11]. 37,7 г вольфрамата натрия растворяют в 400 мл дистиллированной воды. Доводят pH раствора до 6–7

соляной кислотой, которую предварительно разводят водой 1:5, и кипятят смесь на водяной бане в течение 30 минут. Затем по каплям добавляют второй раствор, содержащий 5,2 г сульфата никеля (II) в 100 г воды и продолжают кипятить еще 30 минут. Полученный раствор (А) фильтруют и добавляют к нему насыщенный раствор хлорида калия, содержащий 20 г KCl. Через некоторое время выпадает светло-голубой осадок калийной соли гексавольфрамоникелата (II), который отделяют от маточного раствора, перекристаллизовывают из горячей воды и сушат на воздухе.

Аммонийную соль гексавольфрамоникелата (II) получают путем добавления в раствор (А) хлорида аммония. Рубидиевую, цезиевую, таллиевую (I), кальциевую, стронциевую и бариевую соли гексавольфрамоникелата (II) синтезируют добавлением к раствору гексавольфрамоникелата (II) калия водных растворов нитратов соответствующих металлов.

Таким образом, процессы синтеза гексавольфрамоникелатов (II) происходят по следующим схемам:



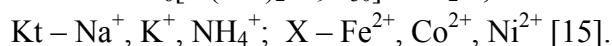
Имеются сообщения о синтезе гексавольфрамоникелата (IV) со структурой $[\text{NiO}_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{8-}$ [12].

Синтез гексавольфрамоманганата (IV), который является полным структурным аналогом гексавольфрамоникелата (IV), приведен в работе [13]. 100 г вольфрамата натрия растворяют в 100 мл дистиллированной воды при нагревании. Затем добавляют при постоянном перемешивании сначала 5 г сульфата марганца в 10 мл воды, затем 7 г персульфата натрия в виде мелко растертого порошка. Полученную смесь кипятят в течение 30 минут, смешивают с равным объемом горячей воды и ставят в термостат при 80 °С на 20 минут для отделения осадка диоксида марганца. После этого раствор быстро фильтруют и оставляют охлаждаться. Через 30 минут из раствора выпадают кристаллы красного цвета, которые перекристаллизовывают из воды и сушат при комнатной температуре. Продукт имеет состав $\text{Na}_8[\text{MnW}_6\text{O}_{24}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$.

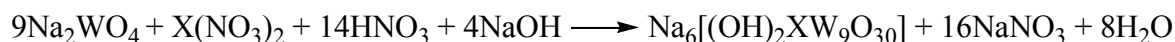
Гексавольфрамоманганат (IV) калия синтезируют аналогично, но с использованием вольфрамата калия и персульфата калия. Таллиевую (I), кальциевую, стронциевую, бариевую соли гексавольфрамоманганата (IV) получают в виде малорастворимых осадков красно-бурого цвета путем добавления к раствору гексавольфрамоманганата (IV) натрия растворов нитратов соответствующих металлов [14]. Гексавольфрамоманганат (IV) рубидия синтезируют путем ионного обмена раствора калийной соли гексавольфрамоманганата (IV) на катионите КУ-2 в Rb^+ -форме с последующим добавлением ацетона в полученный раствор рубидиевой соли.

Как было отмечено в работе [14], в присутствии катионов цезия гексавольфрамоманганат (IV)-анион постепенно разрушается с образованием малорастворимых в воде поливольфрамовых цезия. Поэтому для синтеза цезиевой соли указанного аниона к насыщенному раствору гексавольфрамоманганата (IV) калия добавляют полуторакратный избыток насыщенного раствора соли цезия и быстро отфильтровывают осадок, который имеет состав: $\text{Cs}_8[\text{MnW}_6\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

1.2. Вольфрамометаллаты с соотношением X : W = 1 : 9. Известно о синтезе соединений с общей формулой:



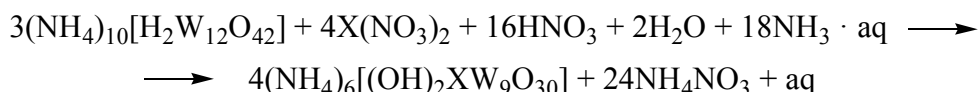
Синтез 9-вольфрамометаллатов натрия проводят по схеме:



Синтез 9-вольфрамометаллатов калия происходит по схеме:



Синтез 9-вольфрамометаллатов аммония проводят по следующей схеме:



В табл. 1 суммированы основные параметры методик синтеза 9-вольфрамометаллатов.

Таблица 1

Условия синтеза вольфрамометаллатов натрия, калия и аммония состава: $Kt_6[X(OH)_2W_9O_{30}] \cdot nH_2O$
 $Kt - Na^+, K^+, NH_4^+; X - Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$

	Исходные реагенты			Условия синтеза				Внешний вид синтезированных веществ в момент выделения	
	Формула	Концентрация растворов, моль/л	n – число молей	pH реакционной смеси	t, °C	Другие факторы	pH маточного раствора		Условия выделения
1	X(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O HNO ₃ NaOH	0,20 0,91 10,40 2,50	1,00 9,00 14,00 4,10	1,0	20	интенсивное перемешивание	5,2-6,0	добавление ацетона	вязкая тяжелая жидкость
2	X(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O K ₂ WO ₄ ·2H ₂ O HNO ₃	0,50 0,92 10,40	1,00 9,00 10,20	5,0	100	-	5,2	резкое охлаждение	смолообразный
3	X(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (NH ₄) ₁₀ [H ₂ W ₁₂ O ₄₂]·10H ₂ O HNO ₃ NH ₃ ·aq	0,0083 0,0062 10,40 5,60	1,00 0,75 ¹ (9,00) 4,00 5,00	1,0	20	интенсивное перемешивание	3,6-5,5	увеличение pH раствора до 5,5	смолообразный

¹ n = 9,00 при отношении [WO₄²⁻] к [X²⁺]; n = 0,75 при отношении [H₂W₁₂O₄₂¹⁰⁻] к [X²⁺]

1.3. Вольфрамометаллаты 3d-элементов со структурой Кеггина. Наибольшей среди вольфрамометаллатов 3d-элементов является группа гетерополисоединений с общими формулами $Kt_n[XW_{12}O_{40}]$ и $Kt_m[XW_{11}O_{39}Z(H_2O)]$ со структурой анионов типа Кеггина. Для упрощения их обозначения иногда используют только соотношение X:W = 1:12; X:W = 1:11 или X:Z:W = 1:1:11. В случае, когда X и Z атомы одного и того же 3d-элемента, соотношение X:W = 2:11.

На сегодня синтезировано несколько десятков гетерополивольфрамат-анионов со структурой Кеггина, в которых роль центрального гетероатома X выполняют 3d-элементы: Fe, Co, Zn и др.

Наиболее типичным для этой группы гетерополисоединений является синтез вольфрамоферратов (III) [16, 17]. Поскольку аналогичные синтезы продолжаются в течение 20–30 часов, их лучше проводить в трехгорлой колбе, которая оснащена механической мешалкой, обратным холодильником и делительной воронкой. Нагрев осуществляют на водяной бане. Для синтеза вольфрамоферрата (III) 56,2 г вольфрамата натрия растворяют в 300 мл воды, нагревают до кипения и добавляют 46,5 мл азотной кислоты ($\rho = 1,135 \text{ г / см}^3$). Затем к этому раствору медленно по каплям при постоянном перемешивании добавляют в течение 8 часов раствор, содержащий 8,6 г нитрата железа (III) в 100 мл воды, после чего медленно, по каплям добавляют еще раствор азотной кислоты ($\rho = 1,135 \text{ г / см}^3$) до достижения pH раствора 2,0. Полученную реакционную смесь охлаждают и выдерживают 12 часов при температуре +5 °С для выделения остатка паравольфрамата в виде малорастворимого осадка, который отделяют. Раствор выпаривают до объема 300–350 мл, охлаждают до 20 °С, добавляют 100 мл ацетона и перемешивают несколько минут. После расслоения смеси нижний окрашенный слой отделяют от маточного раствора, добавляют несколько раз водно-ацетоновую смесь (1:1) до полного вывода из продукта нитрат-ионов и сушат. Продукт соответствует формуле: $\text{Na}_5\text{H}[\text{FeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [17].

При прохождении натриевой соли 11-вольфрамодиферрата (III) через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме образуется раствор соответствующей кислоты $\text{H}_5[\text{FeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]$. При добавлении к полученному раствору кислоты карбонатов кальция, стронция, бария или свинца образуются малорастворимые 11-вольфрамодиферраты (III) соответствующих катионов.

При прохождении раствора натриевой соли 11-вольфрамодиферрата через колонку КУ-2 в Rb^+ и Cs^+ -форме образуются растворы солей соответствующих катионов. Для выделения их в твердом состоянии добавляют ацетон.

Почти по аналогичной методике синтезированы 12-вольфрамоцинкаты аммония, бария, гуанидина и др. [1, 18] Но для выделения вольфрамоцинковой кислоты применяется так называемый эфиратный метод, суть которого заключается во взаимодействии гетерополикислот с эфиром в очень кислых растворах, что достигается добавлением раствора серной кислоты ($\rho \sim 1,3 \text{ г / см}^3$) и диэтилового эфира. Смесь энергично перемешивают в стеклянной делительной воронке в течение 10 минут и оставляют на 5 минут для расслоения. Нижний эфиратный слой отделяют от маточного раствора и остатков эфира и выпаривают при осторожном нагревании в теплой воде. Для очистки гетерополикислоты эфиратный метод выделения повторяют несколько раз.

Аммонийную соль 12-вольфрамоцинката синтезируют добавлением к горячему раствору 12-вольфрамоцинковой кислоты насыщенного раствора хлорида аммония, бариевую - путем нейтрализации карбонатом бария, а гуанидиниевую - при добавлении 5 % раствора солянокислого гуанидина.

Разработаны и усовершенствованы различными авторами методики синтеза гетерополивольфраматов 3d-элементов со структурой Кеггина с соотношением X:W = 2:11 или X:Z:W = 1:1:11. Этот тип гетерополианионов образуется путем замены одного из атомов вольфрама в структуре аниона Кеггина на 3d-элемент.

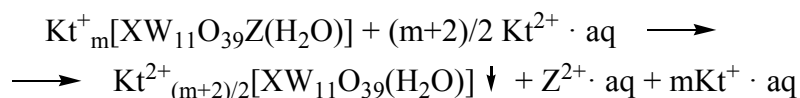
Характерными особенностями этих методик является проведение синтеза в интервале pH 6,0–6,5 (слабо-кислые растворы), использование уксусной кислоты и ацетатов 3d-элементов и, в сравнении с предыдущими методиками, достаточно

короткое время их проведения. Так, для синтеза 11-вольфрамодицикобальтатов 99,0 г вольфрамата натрия растворяют в 200 мл воды, добавляют 20 мл уксусной кислоты до pH раствора 6,0–6,5, подогревают до кипения и при постоянном перемешивании добавляют к реакционной смеси раствор, который содержит 14,8 г ацетата кобальта в 62,5 мл воды и несколько капель уксусной кислоты. Общее время проведения синтеза – около 1 часа [19].

Для выделения аммонийной или калийной соли 11-вольфрамодицикобальтата к полученному раствору добавляют 116 мл горячего насыщенного раствора хлорида аммония или калия. После охлаждения смеси из раствора выпадают зелено-синие кристаллы соли, которые перекристаллизовывают из воды для получения чистого продукта, имеющего состав: $M_8[CoW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot nH_2O$.

Синтез 11-вольфрамодицицинкатов проводят аналогично, заменив ацетат кобальта на ацетат цинка [20]. При добавлении к раствору 11-вольфрамодицикобальта (или цинката) калия растворов нитратов рубидия, цезия, таллия (I) получают малорастворимые соли соответствующих катионов.

Взаимодействие гетерополианионов кобальта или цинка со структурой Кеггина с соотношением X:W = 2:11 с водными растворами катионов кальция, стронция и бария приводит к образованию малорастворимых солей гетерополианионов с другим соотношением X:W, а именно 1:11. Таким образом, замена внешнесферных катионов первой группы Периодической системы элементов на вторую группу (главные подгруппы) приводит к изменению состава гетерополивольфрамат-аниона, а именно, выходу из координационной сферы одного из атомов 3d-элементов кобальта или цинка по схеме:



Следует отметить, что если позицию Z занимают катионы Fe^{3+} , Cr^{3+} , то при взаимодействии с катионами кальция, стронция и бария они остаются в вольфрамометаллатной координационной сфере гетерополианиона с образованием малорастворимых солей с соотношением X:Z:W = 1:1:11 или 2:11 в случае, когда X и Z один и тот же 3d-элемент.

Гетерополивольфраматы со структурой Кеггина с соотношением X:W = 2:11 в кислых растворах изменяют свой состав и превращаются в комплексы типа X:W = 1:12. Эти свойства перехода одних гетерополисоединений в другие используют для их синтеза. Так, для синтеза 12-вольфрамокобальтата (II) 20 г 11-вольфрамодицикобальтата аммония растворяют в 100 мл воды, добавляют 15 мл соляной кислоты ($\rho \sim 1,16 \text{ г / см}^3$) и кипятят на водяной бане в течение 30 минут. После охлаждения из раствора выпадают кристаллы зеленого цвета, которые имеют состав: $(NH_4)_6[CoW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$. 12-вольфрамокобальтаты цезия или таллия (I) в виде малорастворимых осадков получают при добавлении к раствору его аммонийной соли растворов нитратов цезия или таллия (I). Растворимость в воде 12-вольфрамокобальтатов других катионов I-II группы главных подгрупп Периодической системы элементов достаточно высока.

Под влиянием окислителей, например, персульфатов, на растворы, содержащие анионы 12-вольфрамокобальтата (II) или 11-вольфрамодицикобальтата (II), центральные атомы кобальта окисляются до Co (III) с образованием анионов 12-вольфрамокобальтата (III) и 11-вольфрамодицикобальтата (II, III).

Так, например, для синтеза 11-вольфрамодицикобальтата (II, III) аммония в раствор соли $(NH_4)_8[CoW_{11}O_{39}Co(H_2O)]$, нагретый до 80 °С, добавляют 15 г персульфата аммония и кипятят в течение 10 минут. При этом цвет раствора меняется от зеленого

до темно-коричневого. После охлаждения раствор отфильтровывают, снова подогревают до кипения и добавляют 250 мл горячего насыщенного раствора нитрата аммония. При охлаждении из раствора выпадают кристаллы $(\text{NH}_4)_7[\text{Co}^{3+}\text{W}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{2+}(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

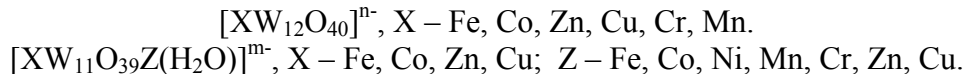
Сочетанием двух последних методик синтезируют 12-вольфрамокобальтат (III) калия [1, 21]. Так, 75 г $\text{K}_8[\text{CoW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 80 мл 2 М раствора серной кислоты, нагревают до кипения и добавляют персульфат калия до изменения цвета раствора на коричнево-желтый. После охлаждения из раствора выпадают кристаллы $\text{K}_5[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$. Выход продукта увеличивается при добавлении к раствору хлорида калия.

Как было показано ранее, в 12-вольфрамометаллатах 3d-элементов со структурой Кеггина $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-x)-}$ один из атомов вольфрама может быть удалён с образованием дефектной структуры Кеггина $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{(12-x)-}$ или $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]^{(12-x)-}$. Так, хорошо известен и достаточно изучен 11-вольфрамоферат (III)-анион $[\text{FeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]^{9-}$ [16].

Вольфрамометаллаты с дефектными структурами (так называемые лакунарные гетерополианионы) имеют свойства достраивать структуру аниона путем присоединения различных катионов и групп. Например, в водных растворах анионы $[\text{FeW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})]^{9-}$ могут присоединять ионы кобальта или железа с образованием $[\text{FeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{7-}$ или $[\text{FeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$, синтез которых уже был приведен ранее.

Число возможных комбинаций 3d-элементов X и Z в анионах $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})]^{m-}$ довольно значительное. Однако далеко не все из возможных анионов этого состава выделены и изучены.

Суммируя данные о вольфрамометаллатах с 3d-элементами в качестве центрального гетероатома можно сказать, что известно о синтезе следующих гетерополианионов:



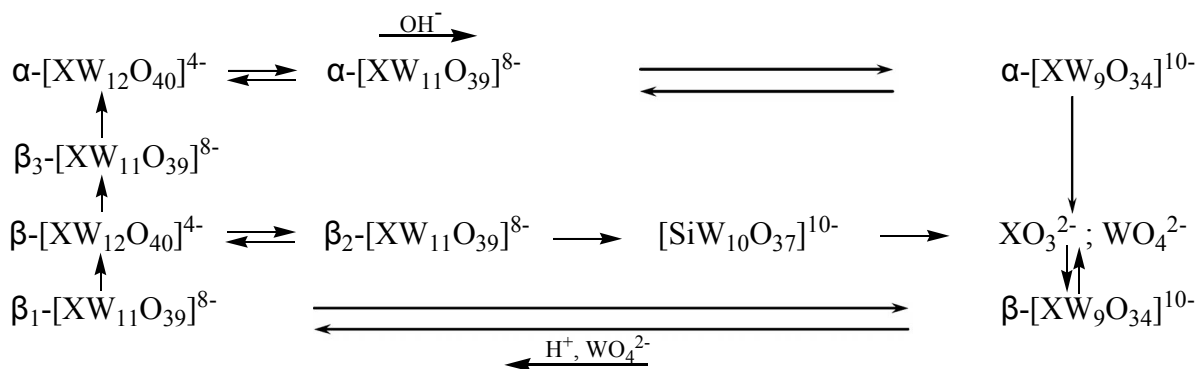
2. Синтез вольфрамометаллатов, содержащих 3d-элементы в качестве лигандов. Известно большое количество гетерополисиодинений, в которых 3d-элементы входят только в лигандную сферу комплексов, а на месте центрального гетероатома расположены другие химические элементы, в частности, кремний, фосфор, мышьяк, алюминий, галлий, германий, бор, водород и др.

Эта группа анионов является гетерополисиодинениями указанных элементов, в анионах которых один из атомов вольфрама заменен на 3d-элемент. Так, например, вхождение атомов 3d-элементов в 12-вольфрамосиликат-анион со структурой Кеггина $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ приводит к образованию аниона $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}]^{m-}$, 12-вольфрамофосфат $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ образует $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}]^{8-z}$ и т.д.

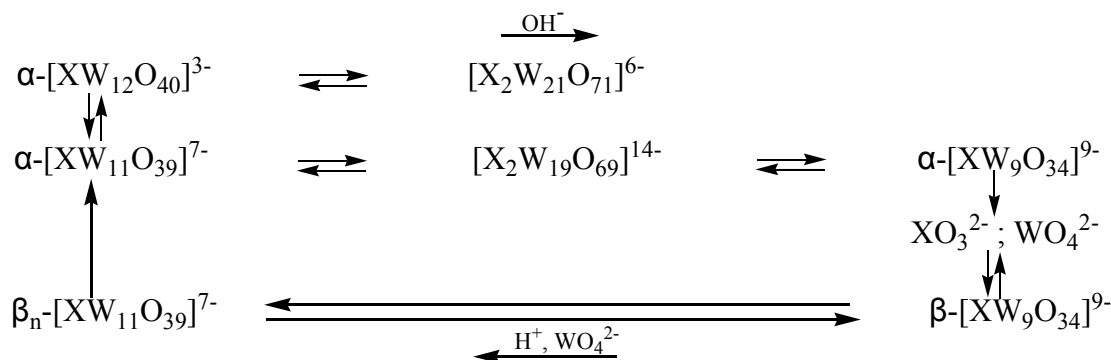
Гетерополивольфраматы фосфора и мышьяка со структурой Доусона $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ или $[\text{AsW}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ образуют следующие комплексы с 3d-элементами: $[\text{PW}_{17}\text{O}_{61}\text{Z}]^{10-z}$ и $[\text{AsW}_{17}\text{O}_{61}\text{Z}]^{10-z}$. В состав таких гетерополианионов могут входить и другие лиганды с образованием комплексов типа: $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z L}]^{m-}$; $[\text{X}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Z L}]^{n-}$. В качестве лиганда L могут быть следующие группы: H_2O ; NCS^- ; NO_2^- ; CN^- , пиридин, тиомочевина и др. [5].

Количество таких соединений очень большое, поэтому целесообразно привести только общие схемы их синтеза.

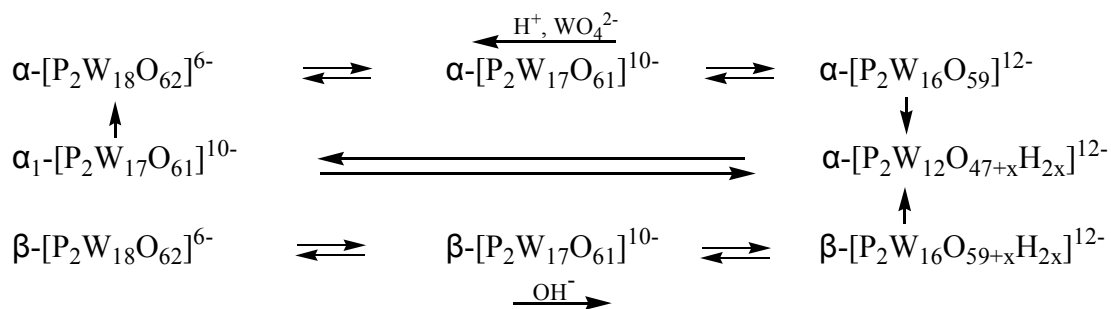
При увеличении $\text{pH} > 5$ растворов, содержащих ионы $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ (X - Si, Ge) протекает ряд сложных реакций, приводящих к образованию лакунарных анионов по схеме [5]:



12-вольфрамофосфат-анион $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ также имеет ограниченный интервал стабильности и при pH 1,5 - 2 быстро превращается в анион $[\text{H}_x\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-x}$. Их аналоги с мышьяком еще менее стабильны и легко гидролизуются с образованием лакунарных ионов по схеме:



Гетерополианионы со структурой Доусона $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ стабильны в водных растворах до pH ~ 6 и при дальнейшем повышении pH образуют сложную смесь лакунарных ионов, окончательно еще не изученных, однако основные ее стадии для вольфрамофосфатов отражает следующая схема:



Почти все лакунарные ионы могут выполнять роль лигандов в комплексных соединениях 3d-элементов (Z) с образованием комплексов типа: $[\text{XW}_{11}\text{Z L}]$, $[\text{XW}_9\text{Z L}]$, $[\text{X}_2\text{W}_{17}\text{Z L}]$ и др.

В некоторых случаях образуются более сложные гетерополикомлексы. Например, из горячего раствора, содержащего H^+ , HPO_4^{2-} , Co^{2+} и WO_4^{2-} в соотношении 11:2:4:18, в интервале pH = 7,0 - 7,5 выделен комплекс $\text{K}_{10}[(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [22].

Известны и более сложные гетерополивольфраматы-анионы, которые выполняют роль лигандов в комплексах с 3d-элементами, например, лакунарной анион $[\text{As}^3+_4\text{W}_{40}\text{O}_{140}]^{28-}$, который выделен в виде натриевой соли из растворов, содержащих

арсенаты и вольфраматы при pH = 4. Для 3d-элементов Z – Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cu¹⁺, VO²⁺ синтезированы комплексы [As³⁺₄W₄₀O₁₄₀Z₂]⁽²⁸⁻²ⁿ⁾⁻ [5].

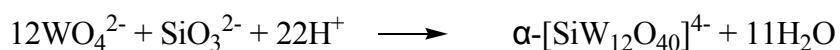
В целом, такие реакции с 3d-элементами проходят медленно, с возможными изменениями строения гетерополианионов. В этой области еще многое предстоит сделать для установления механизмов реакций, строения и формул соединений.

Метавольфрамат-анион [H₂W₁₂O₄₀]⁶⁻ имеет структуру Кеггина и может рассматриваться как гетерополианион с центральной группой атомов (H₂). Один из атомов вольфрама может быть заменен на 3d-элемент (Z) с образованием комплексов [H₂W₁₁O₃₉Z(H₂O)]^{(6-z)-}. Так, синтезированы соли 11-вольфрамохромата (III) M^{II}₅[H₂W₁₁O₃₈Cr(H₂O)₂] • nH₂O и M^{II}₅[H₂W₁₁O₃₈Cr(H₂O)₂]₂ • nH₂O по следующим методикам [23, 24]. 56,2 г вольфрамата натрия растворяют в 400 мл воды, нагревают до кипения и добавляют 194,4 мл азотной кислоты (ρ = 1,035 г / см³), а затем постепенно по каплям в течение 16-18 часов при постоянном перемешивании добавляют 500 мл раствора, содержащего 8,1 г нитрата хрома (III). После этого в реакционную смесь постепенно, в течение 1 часа добавляют еще 45 мл азотной кислоты (ρ = 1,13 г / см³) и после охлаждения оставляют на 12 часов при температуре 5 °С. Полученный раствор (А) отфильтровывают, выпаривают до объема 100 мл и пропускают через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в H⁺-форме. Из полученного раствора вольфрамохромовой кислоты путем взаимодействия с карбонатами соответствующих металлов получают калийную, цезиевую, кальциевую и бариевую соли 11-вольфрамохромата (III).

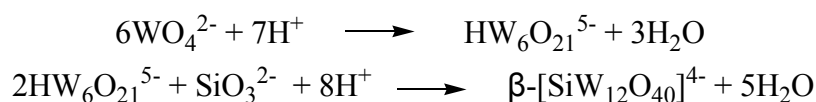
Малорастворимую таллиевую (I) соль синтезируют следующим путем. Раствор (А) отфильтровывают, выпаривают до 100 мл и пропускают через колонку с катионитом в Na⁺-форме для связывания остатков катионов хрома (III). К полученному раствору вольфрамохромата добавляют раствор нитрата таллия (I). Если добавить раствор нитрата таллия (I) в количестве в 2 раза меньше, чем требуется по стехиометрии, и оставить смесь с осадком в открытом стакане, то через несколько дней образуются изумрудно-зеленые монокристаллы таллиевой соли 11-вольфрамохромата (III) Tl₅[H₂W₁₁O₃₈Cr(H₂O)₂] • 10H₂O.

Гетерополианионы со структурой Кеггина имеют несколько изомеров α-, β-, γ-, δ-, ε-. В зависимости от условий синтеза из раствора выделяют α- или β-изомер 12-вольфрамосиликата.

По методике, предложенной Суше [25], синтез α- и β-изомеров происходит в зависимости от последовательности добавления реагентов в реакционную смесь. Так, если в раствор, содержащий вольфрамат-анионы, добавить силикат-анионы, а затем кислоту, то образуется α-изомер [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ по схеме:



β-изомер [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ образуется в случае, если к раствору, содержащему вольфрамат-анион, добавить сначала часть кислоты, а затем силикат-анионы и оставшуюся часть кислоты:



По аналогичным схемам получены α- и β-изомеры лакунарного 11-вольфрамосиликат-аниона [SiW₁₁O₃₉]⁸⁻, которые при взаимодействии с 3d-элементами образуют комплексы [SiW₁₁O₃₉Z(H₂O)]^{m-} соответственно α- и β-изомеров (Z – Cr³⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺). pH реакционной смеси для синтеза 11-вольфрамосиликатохроматов (III) и

феррата (III) поддерживают на уровне 5,5, а для 11-вольфрамосиликатоникелатов (II) и кобальтатов (II) – на уровне 4,0 [26].

Информация о растворимости некоторых гетерополивольфраматов с 3d-элементами представлена в табл. 2. Эти данные могут быть использованы при выборе метода синтеза и способа выделения аналогичных соединений.

Таблица 2

Оценка растворимости некоторых гетерополивольфраматов с 3d-элементами

Катионы Анионы	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Tl ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
[CoW ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻	Р	Р	MP	MP	НР	Р	Р	Р
[ZnW ₁₂ O ₄₀] ⁶⁻	Р	Р	MP	MP	НР	Р	Р	Р
[FeW ₁₁ O ₃₉ Fe(H ₂ O)] ⁶⁻	Р	Р	Р	MP	НР	MP	MP	MP
[CoW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)] ⁸⁻	Р	MP	MP	MP	НР	НР	НР	НР
[ZnW ₁₁ O ₃₉ Zn(H ₂ O)] ⁸⁻	Р	MP	MP	MP	НР	НР	НР	НР
[H ₂ W ₁₁ O ₃₈ Cr(H ₂ O) ₂] ⁵⁻	Р	MP	-	НР	НР	НР	НР	НР
[Ni(OH) ₆ W ₆ O ₁₈] ⁴⁻	Р	MP	MP	НР	НР	НР	НР	НР
[MnW ₆ O ₂₄] ⁸⁻	MP	MP	MP	-	НР	НР	НР	НР

Р – соль растворима, при стандартных условиях растворимость более 100 г/л;

MP – малорастворима, 1–10 г/л; НР – нерастворима, менее 0,1 г/л.

3. Синтез молибдометаллатов с 3d-элементами.

3.1. Гексамолибдометаллаты. Парамолибдат аммония (NH₄)₆[Mo₇O₂₄] • 4H₂O является основным реактивом, выпускаемым химической промышленностью, который может быть использован для синтеза молибдометаллатов. Гексамолибдометаллаты с 3d-элементами имеют общую формулу K_t[X(OH)₆Mo₆O₁₈] • nH₂O и синтезируют их взаимодействием растворов парамолибдата аммония и солей 3d-элементов в соотношении Мо:Х = 6:1 при pH 4–5.

Синтезированы гексамолибдометаллаты хрома (III), железа (II, III), кобальта (II, III), марганца (II), никеля (II), меди (II), цинка (II) [5, 27].

Анионы [X(OH)₆Mo₆O₁₈]⁴⁻, X - Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ менее стабильны, чем анионы [X(OH)₆Mo₆O₁₈]³⁻, X – Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, в результате чего соли первой из приведенных групп анионов с X²⁺ не могут быть перекристаллизованы из водных растворов, а попытка синтеза гексамолибдометаллатов (II) с некоторыми катионами приводит к распаду гетерополианионов [5, 28].

Для синтеза гексамолибдоникелата (II) аммония 50 г парамолибдата аммония (NH₄)₆[Mo₇O₂₄] • 4H₂O растворяют в 1200 мл воды, добавляют раствор, содержащий 11,4 г NiSO₄ • 7H₂O в 100 мл воды, смесь кипятят в течение 2 часов, выпаривают до объема 600 мл. При охлаждении полученного раствора выпадает голубой мелкокристаллический осадок, который отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат на воздухе. Продукт соответствует составу: (NH₄)₄[Ni(OH)₆Mo₆O₁₈] • nH₂O [29].

Гексамолибдоцинкаты синтезируют по следующей методике [28]. К горячему раствору парамолибдата аммония постепенно добавляют раствор нитрата цинка в соотношении Mo:Zn = 6:1 и смесь нагревают в течение 30 минут. При охлаждении раствора выпадают белые кристаллы соли $(\text{NH}_4)_4[\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выход которых увеличивается при добавлении насыщенного раствора хлорида аммония. Рубидиевую, цезиевую, таллиевую (I) и бариевую соли гексамолибдоцинката получают при добавлении к раствору его аммонийной соли растворов нитратов соответствующих катионов. При добавлении к раствору гексамолибдоцинката аммония растворов нитратов натрия, калия, магния или кальция не образуется осадков соответствующих солей. Вероятно, что гексамолибдоцинкаты этих катионов имеют примерно такую или большую растворимость в воде, чем гексамолибдоцинкат аммония.

При взаимодействии растворов гексамолибдоцинката аммония с катионами свинца быстро образуется осадок молибдата свинца, что свидетельствует о распаде гексамолибдоцинкат-анионов в этих условиях. Это объясняется очень низким значением растворимости PbMoO_4 , в результате чего химическое равновесие в системе смещается в сторону образования молибдата свинца.

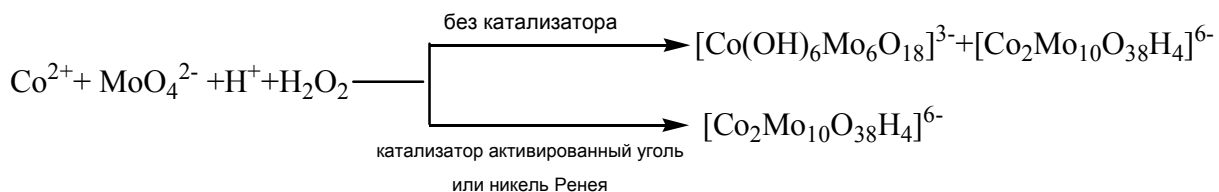
Присутствие в растворах катионов стронция также приводит к распаду гексамолибдоцинкат-анионов, но не так быстро, как катионов свинца.

Известны смешанные гексамолибдовольфрамоникелаты (II) $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x\text{O}_{18}]^{4-}$ ($x = 0 \div 6$), которые синтезированы по методике, аналогичной синтезу гексавольфрамоникелата (II), в которой часть вольфрамата натрия заменена молибдатом натрия или парамолибдатом аммония [11].

3.2. 9-молибдометаллаты $[\text{XMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$. В отличие от гексавольфрамометаллатов, гексамолибдометаллатные комплексы с Ni (IV) и Mn (IV) не известны. При взаимодействии гексамолибдоникелата (II) с персульфатом аммония образуется другой тип гетерополианионов с соотношением Mo:Ni = 9:1, а именно $[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}]^{6-}$. Для синтеза 9-молибдоникелата (IV) аммония 40 мл 7 % раствора сульфата никеля смешивают с 200 мл 25 % раствора парамолибдата аммония и 40 мл 30 % раствора персульфата аммония. Реакционную смесь кипятят в течение 5 минут. При этом зеленый цвет раствора изменяется на темно-красный, характерный для соединений Ni (IV). Полученный раствор быстро охлаждают, выпавшие кристаллы промывают холодной водой и сушат на воздухе. Продукт имеет формулу: $(\text{NH}_4)_6[\text{NiMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [29, 30].

9-молибдоманганат (IV) аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ синтезируют по следующей методике [1]. 247,2 г парамолибдата аммония растворяют в 600 мл воды, к раствору добавляют 100 мл 0,04 Н раствора перманганата аммония, а затем по каплям 30 мл раствора, содержащего 10,4 г сульфата марганца. Температуру раствора поддерживают около 60 °С. Полученную реакционную смесь оставляют на 24 часа на холоде. Оранжевые кристаллы, выпавшие из раствора, перекристаллизовывают из горячей воды.

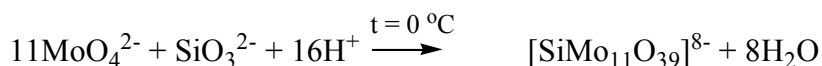
3.3. 10-молибдодикобальтаты $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$. Этот анион образуется как один из продуктов при синтезе гексамолибдодикобальтата (III) $[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$. Метод синтеза чистого 10-молибдодикобальтата (III) разработан Цигдиносом [5, 31], которым установлено, что в результате взаимодействия растворов, содержащих кобальт (II) и молибдат-анионы с пероксидом водорода (H_2O_2) в присутствии катализатора – активированного угля или никеля Ренея, в системе образуется только один гетерополианион $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$. Это один из редких специфических каталитических эффектов при синтезе гетерополисоединений.



Реакция синтеза 10-молибдодикокобальтата (III) настолько специфична, что используется для количественного гравиметрического определения кобальта в виде малорастворимых соединений $\text{Kt}_6[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]$.

3.4. Синтез молибдометаллатов, содержащих 3d-элементы в качестве лигандов. Гетерополимолибдаты со структурой Кеггина менее стабильны, чем соответствующие гетерополивольфраматы. Более того, можно утверждать, что для 12-молибдометаллатов не характерно образование комплексов с 3d-элементами в качестве центрального гетероатома. В то же время синтезировано значительное количество гетерополимолибдатов кремния, германия, фосфора, мышьяка, содержащих в координационной сфере 3d-элементы.

Лакунарные молибдосиликат-анионы образуются в растворах 12-молибдосиликатов при $\text{pH} > 4$. Но лучше их синтезировать из растворов молибдатов и силикатов при охлаждении реакционной смеси до температуры около 0°C [5].



Аналогично 11-вольфрамосиликатам, 11-молибдосиликаты в растворах взаимодействуют с катионами 3d-элементов ($Z - \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$) с образованием комплексов $[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})]^m$, например $[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$, который выделен даже в виде кислоты $\text{H}_5[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ эфиратным методом [32]. Другие анионы менее стабильны в кислых растворах и превращается при снижении pH или в присутствии MoO_4^{2-} в $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$. Лакунарный анион $[\text{SiMo}_9\text{O}_{34}\text{H}_m]^{(10-m)-}$, который изоструктурный с β - $[\text{SiW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$, при взаимодействии с ионами Z^{2+} ($Z^{2+} - \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) образует комплексы $[\text{SiMo}_{11}\text{O}_{40}\text{ZH}_m]^{n-}$, а при взаимодействии с ионами меди – анион $[\text{Cu}_2(\text{SiMo}_9\text{O}_{33})_2]^{12-}$ [33, 34].

Известны лакунарные молибдофосфат- и молибдоарсенат-анионы $[\text{XMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, а также $[\text{XMo}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ [5, 33, 34]. В кислых растворах последний из приведенных анионов легко димеризуется в $[\text{X}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, который в свою очередь образует лакунарный ион $[\text{X}_2\text{Mo}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ [5]. Лакунарные молибдофосфаты и молибдоарсенаты в растворах с 3d-элементами также образуют комплексы типа $[\text{XMo}_{11}\text{O}_{39}\text{ZL}]^m$ и $[\text{X}_2\text{Mo}_{17}\text{O}_{61}\text{ZL}]^n$.

4. Гексаниобометаллаты с 3d-элементами. В водных растворах ниобатов при $\text{pH} \geq 7$ существует гексаниобат-анион $[\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{(8-x)-}$.

Гексаниобаты щелочных металлов синтезируют путем сплавления оксида ниобия (V) с гидроксидами или карбонатами щелочных металлов с последующим растворением полученного сплава в воде. При выпаривании полученных растворов кристаллизуются средние или кислые соли, например, $\text{Na}_7\text{HNNb}_6\text{O}_{19} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [5].

Структура гексаниобат-аниона не имеет признаков дефектного (лакунарного) иона, а является завершённой, или насыщенной. В то же время гексаниобат-анионы образуют с 3d-элементами Mn (IV), Ni (IV) комплексы типа $[\text{X}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{12-}$, таким образом выполняя роль тридентатных лигандов за счет мостиковых атомов кислорода.

Синтез гексаниобоманганата (IV) или гексаниобоникелата (IV) натрия проводят путем добавления к кипящему раствору гексаниобата натрия сульфатов марганца (или никеля) и пероксида натрия. После изменения цвета раствора на характерный для

гетерополисоединений Mn (IV) и Ni (IV) темно-красный цвет, реакционную смесь охлаждают и оставляют кристаллизоваться. В течение 24 часов из раствора выпадают черные кристаллы, которые имеют состав: $\text{Na}_{12}[\text{X}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot 50\text{H}_2\text{O}$, X – Mn (IV), Ni (IV) [35].

При добавлении к растворам синтезированных гексаниобометаллатов натрия растворов нитратов кальция, стронция, бария или свинца образуются соответствующие соли $\text{M}_6[\text{X}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в виде бурых малорастворимых осадков. Известно о синтезе комплексов Co (III) и Cr (III) с гексаниобатами с составом $[(\text{H}_2\text{O})(\text{en})\text{X}(\text{Nb}_6\text{O}_{19})]^{5-}$, в которых гексаниобат-анион также выполняет роль тридентатного лиганда [5, 36].

5. Гетерополисоединения ванадия. В отличие от других 3d-элементов, для ванадия характерна степень окисления (V) и анионные формы в водных растворах (кроме $[\text{VO}_2]^+$). Несмотря на значительное многообразие изополианионов ванадия, чистые гетерополиванадаты с другими 3d-элементами в качестве центрального гетероатома известны только для Mn (IV) и Ni (IV). Это 13-ванадометаллаты $[\text{XV}_{13}\text{O}_{38}]^{7-}$, 11-ванадометаллаты $[\text{XV}_{11}\text{O}_{32}]^{5-}$ или $[\text{XV}_{11}\text{O}_{34}\text{H}_4]^{5-}$ и 12-ванадо-3-металлаты $[\text{X}_3\text{V}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$, между которыми в зависимости от pH раствора существует равновесие и взаимопревращения. 13-ванадометаллаты стабильны в интервале pH = 3–6. Снижение pH до 2–3 приводит к образованию $[\text{XV}_{11}\text{O}_{32}]^{5-}$ [5, 37, 38].

Существует большое количество гетерополианионов, в состав которых одновременно входит вольфрам и ванадий или молибден и ванадий, так называемые смешанные гетерополимолибдованадаты или гетерополивольфрамванадаты.

Наиболее известные смешанные гетерополимолибдованадаты и гетерополивольфрамванадаты со структурой анионов типа Кеггина. Так, при взаимодействии растворов вольфрамат-анионов с растворами ванадия (IV) (VO^{2+}) при pH = 4–5 и 80 °C образуется смешанный метавольфрамванадат-анион $[(\text{H}_2)\text{V}^{4+}\text{W}_{11}\text{O}_{40}]^{8-}$, который превращается в $[(\text{H}_2)\text{V}^{5+}\text{W}_{11}\text{O}_{40}]^{7-}$ [5].

В растворах, содержащих смешанный вольфрамванадат-анион $[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]^{4-}$ при нагревании и подкислении образуются анионы типа Кеггина $[(\text{V})\text{W}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]^{(3+x)-}$ (X = 2, 3, 4). Эти анионы содержат атомы ванадия (V) как в качестве центрального комплексообразователя, так и такие, которые замещают два, три или четыре атома вольфрама в структуре аниона типа Кеггина. Выделена калийная соль $\text{K}_7[(\text{V})\text{V}_4\text{W}_8\text{O}_{40}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [5]. Гипотетический анион Кеггиновского типа $[(\text{V})\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ не известен, а получены только ванадийзамещенные его формы.

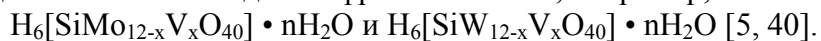
Эфиратным методом из системы $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{NaVO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ выделена кислота $\text{H}_4[\text{VW}_{11}\text{VO}_{40}]$, из которой получены соли калия, рубидия и лития [39].

При взаимодействии водных растворов парамолибдата аммония, декаванадата натрия и дигидрофосфата натрия в соотношении P : (Mo, V) = 1 : 12 в интервале pH 0,5–4,5 синтезированы натриевые соли смешанных фосфорванадиймолибдатов с соотношением P:V:Mo от 1:1:11 до 1:10:2, а также чистые ванадофосфаты натрия, которые по последним данным имеют Кеггиновский тип структуры анионов с одной или двумя дополнительными группами VO^{3+} (VO_5 пирамидами), которые снижают заряд гипотетического иона $[\text{PV}_{12}\text{O}_{40}]^{15-}$. Поэтому ванадофосфаты имеют следующие формулы: $[\text{PV}_{13}\text{O}_{41}]^{12-}$ и $[\text{PV}_{14}\text{O}_{42}]^{9-}$ или $\{(\text{VO})_2[\text{PV}_{12}\text{O}_{40}]\}^{9-}$ [5, 40, 41].

Из водных растворов, содержащих метавольфрамат, декаванадат и дигидрофосфат натрия в интервале pH 1–4 выделены аналогичные комплексы с соотношением P : V : W от 1 : 1 : 11 до 1 : 10 : 2 в зависимости от соотношения V : W в реакционной смеси [40].

Являются ли все эти комплексы индивидуальными соединениями, или некоторые из них представляют собой смесь – окончательно не установлено, однако понятно, что взаимозамещения вольфрама или молибдена на ванадий в 12-вольфрамфосфатах или в 12-молибдофосфатах имеет место в широком диапазоне.

Из аналогичных систем с силикат-ионами синтезированы смешанные ванадомолибдосиликаты и ванадовольфрамосиликаты, например,



Кроме анионов со структурой Кеггина для ванадия известны смешанные анионы со структурой Доусона P_2VW_{17} , $P_2V_2W_{16}$ и $P_2V_3W_{15}$, которые получены из соответствующих лакунарных вольфрамфосфатов.

6. Синтез гетерополисоединений с 3d-элементами в органических растворителях. Основным методом синтеза гетерополисоединений являются химические реакции в водных растворах. Иногда в этих реакциях используют органические соединения, в частности, ацетон, диэтиловый эфир или уксусную кислоту и ее соли.

Однако существует значительное количество методик синтеза изо- и гетерополисоединений в неводных растворах. Это направление синтеза в последнее время интенсивно используется для получения органических и металлоорганических соединений с изо- и гетерополианионами, большинство из которых вообще нельзя выделить из водных растворов.

Так, при взаимодействии $(\eta-C_5H_5)_2TiCl_2$ с ионами $Mo_2O_7^{2-}$ в растворе метилхлорида, содержащего остатки воды, образуется металлоорганический гетерополикомплекс титана $[(\eta-C_5H_5)TiMo_5O_{18}]^{3-}$, который выделен в кристаллическом состоянии в виде тетрабутиламмониевой соли [42]. Комплекс имеет структуру гексамолибдат-аниона $[Mo_6O_{19}]^{2-}$, в котором одна группа MoO^{4+} заменена на $[Ti(\eta-C_5H_5)]^{3+}$. В растворах и в твердом состоянии комплекс взаимодействует с атмосферной влагой и распадается.

Бесеккером и Клемперером при кипячении в ацетонитриле цис- $[Nb_2W_4O_{19}]^{4-}$ и $[Mn(CO)_3(CH_3CN)_3]PF_6$ синтезированы гексаметаллат-металл-трикарбонильный комплекс $[(CO)_3Mn(Nb_2W_4O_{19})]^{3-}$, который выделен в виде тетрабутиламмониевой соли [43]. Комплекс стабилен по отношению к воде.

Также стабильны по отношению к гидролизу металлоорганические комплексы титана со структурой аниона типа Кеггина $[PW_{11}Ti(C_5H_5)O_{39}]^{4-}$ и $[SiW_{11}Ti(C_5H_5)O_{39}]^{5-}$, которые синтезированы непосредственно взаимодействием $\eta-(C_5H_5)TiCl_3$ с соответствующими лакунарными ионами $[XW_{11}O_{39}]^{m-}$, X - P, Si. Известно о синтезе аналогичных комплексов с молибденом, при этом синтез указанных вольфрамовых и молибденовых комплексов можно проводить в органических и в водных растворах.

Кнос использовал трихлорстанатные и трихлоргерманатные соединения со связью металл–металл для синтеза различных металлоорганических полианионов, содержащих 3d-элементы [5, 44].

Химия гидролитически стабильных металлоорганических гетерополикомплексов и в дальнейшем будет развиваться еще на более высоком уровне.

7. Полиоксометаллатные кластеры. Структуры практически всех больших полиоксовольфраматных анионов построены из фрагментов дефектных (лакунарных) анионов Кеггина, содержащих группы октаэдров типа W_3O_{13} , что обусловлено высокой стабильностью подобных фрагментов. В отличие от вольфраматов, полиоксованадаты построены из различных типов полиэдров: VO_4 , VO_5 , VO_6 . При этом, пирамидальные фрагменты $O=VO_4$ проявляют свойства к формированию кластерных оболочек, топологически сходных с фуллеренами или со слоями V_2O_5 . Большинство очень больших смешано-валентных молибдат-анионов состоят из сходных фрагментов –

строительных блоков Mo_8O_n и Mo_{17}O_m , которые связаны непосредственно между собой или через атомы других элементов с образованием кольцеобразных, сферических и других систем, содержащих 102, 132, 154, 176 и даже 368 атомов молибдена [45].

Одним из наиболее распространенных строительных блоков, входящих в состав полиоксомолибдатных кластеров, является металлоокислородный фрагмент, содержащий 17 атомов молибдена $\{\text{Mo}_{17}\}$. Он представлен в кластерных анионах $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8-}$ и образуется при подкислении водного раствора молибдата натрия соляной или азотной кислотой при мольном соотношении 36:64 и $[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{12-}$, который образуется при восстановлении водных растворов молибдатов(VI) гидроксиламином. Весьма большие полости внутри таких кластерных анионов доступны для других частиц, например для молекул растворителя. Еще одной важной структурной особенностью таких анионов является наличие трех больших полостей между фрагментами $\{\text{Mo}_{17}\}$. Эти полости доступны для дальнейшей координации с сильно электрофильными оксометаллатными фрагментами, например с MoO^{4+} или VO^{3+} , что приводит к дальнейшему росту таких структур с образованием кластерных анионов типа $\{\text{Mo}_{57+x}\text{V}_6\}$ и $\{\text{Mo}_{57}\text{V}_{6+x}\}$ ($x=0-6$).

При использовании в реакции получения кластера ионов Fe^{3+} или V^{5+} образуются кластерные анионы с металлоостовом $\{\text{Mo}_{57}\text{M}_6\}$. Их синтез можно проводить двумя способами: использовать соединения гетерометаллов М в более высоких степенях окисления (Fe^{3+} , V^{5+}) в присутствии восстановителя ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$), или же один гетерометаллический реагент-восстановитель, содержащий атомы гетерометалла в более низкой степени окисления (Fe^{2+} , V^{4+}). При этом образуются высокосимметричные кластерные анионы $\{\text{Mo}_{57}\text{V}_6\}$ и $\{\text{Mo}_{57}\text{Fe}_6\}$. Для них также характерно многообразие различных металлоокислородных координационных полиэдров.

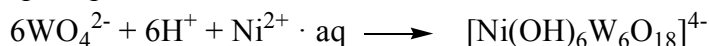
В результате добавления к реакционному раствору различных количеств $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получена серия кластеров с тем же кластерным остовом, но с различным статистическим распределением центров оксованадия(IV), Fe^{2+} и Fe^{3+} по октаэдрическим «гетерометаллическим» позициям. Например, синтезированы соединения с кластерными анионами $\{\text{Mo}_{57}\text{V}_4\text{Fe}_2\}$, $\{\text{Mo}_{57}\text{V}_3\text{Fe}_3\}$, $\{\text{Mo}_{57}\text{V}_2\text{Fe}_4\}$ и $\{\text{Mo}_{57}\text{VFe}_5\}$, содержащие ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , а также кластерный анион $\{\text{Mo}_{57}\text{VFe}_5\}$, включающий лишь ионы Fe^{3+} .

Соединение $(\text{NH}_4)_{21}[\text{Mo}_{45}^{6+}\text{Mo}_6^{5+}(\text{MoNO})_6\text{Cu}_2\text{V}_4^{4+}\text{O}_{178}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 60\text{H}_2\text{O}$ образуется в результате взаимодействия кластера $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Mo}_{36}(\text{NO})_4\text{O}_{108}(\text{H}_2\text{O})_{16}] \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ с избытком CuCl при нагревании в воде при 60 °С и последующего добавления VOSO_4 .

Направленное конструирование сетчатых структур, имеющих заранее заданные свойства, из достоверно охарактеризованных строительных блоков, является одним из наиболее перспективных направлений современной неорганической химии. Так, при подкислении соляной кислотой свежеприготовленного раствора соли $[\{(\text{Mo})\text{M}_5\text{O}_{21}\text{L}_6\}_{12}\{\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})\text{L}\}_{30}] \cdot 150\text{H}_2\text{O}$, где $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, AcO^- , или $\text{Mo}_2\text{O}_{8/9}^{\text{II}}$, до $\text{pH}=2$ образуется соединение $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{AcO})_{10}\{\text{MoO}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot 140\text{H}_2\text{O}$, содержащее нейтральные сферические кластеры $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{AcO})_{10}\{\text{MoO}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})\}\{\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O})\}_3(\text{H}_2\text{O})_{91}]$. Еще более сложные системы, имеющие в своей основе сферические кластеры типа $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$, могут быть синтезированы в одну стадию из простых реагентов. Так, при добавлении на воздухе $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ к кислому ($\text{pH}=2$) водному раствору полиоксомолибдата(VI), содержащему уксусную кислоту и небольшие количества фосфата, в ходе протекания сложного процесса самоорганизации образуется нейтральное соединение $\{[\text{H}_x\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{H}_4\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}^{3+}(\text{AcO})_{12}\text{O}_{254}(\text{H}_2\text{O})_{98}] \cdot 60\text{H}_2\text{O}\}_n$, представляющее собой слоистый материал нового типа. Строительными блоками, из которых сконструирована

эта система, являются наноразмерные оксометаллатные композиты, состоящие из парамагнитных кластерных капсул – «хозяев» (диаметр внутренней полости равен около 16 ангстрем) типа $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$ и «гостей» – восстановленных анионов Кеггина $[H_xPMo_{12}O_{40}]^{3-}$ ($x=1,2$; диаметр аниона Кеггина составляет 14 ангстрем). Эти объекты, исследование которых продолжается, интересны не только с точки зрения фундаментальной химии, но и могут найти применение в промышленных процессах в качестве катализаторов, биоактивных веществ, новых магнитных материалов. На примере этих соединений прослеживается развитие новой области химии – химии молекулярных материалов [45–50].

8. Некоторые закономерности синтеза и строения гетерополисодинений с 3d-элементами. Одним из наиболее распространенных и традиционных методов синтеза гетерополисоединений с 3d-элементами является взаимодействие водных растворов, содержащих мономерные оксоанионы молибдена (VI), вольфрама (VI) или ванадия (V) с растворами минеральных кислот и соединениями необходимых гетероатомов, например:

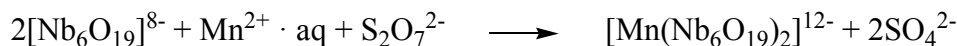
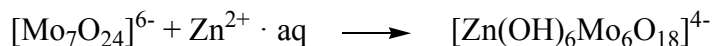


Константы химического равновесия или стабильность комплексов, как правило, достаточны для того, чтобы выделить комплексы из растворов в твердом состоянии.

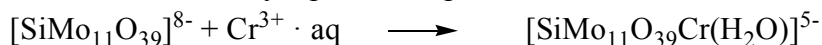
Начальной стадией этих процессов является полимеризация мономерных оксоанионов с образованием изополианионов.

Следующей группой методов синтеза гетерополианионов с 3d-элементами является их синтез из изополианионов, которые выпускаются как реактивы или которые необходимо предварительно синтезировать.

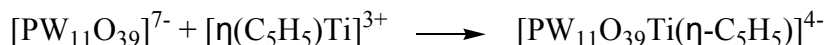
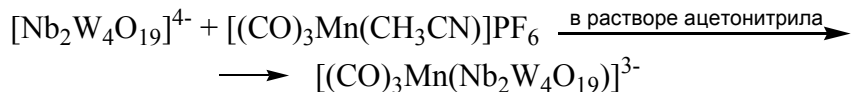
Типичными реакциями этой группы методик являются:



Значительное количество методик синтеза гетерополисоединений 3d-элементов основаны на взаимодействии лакунарных гетерополианионов с 3d-элементами:



Перспективным направлением синтеза гетерополисоединений и их комплексов с органическими лигандами является синтез в неводных растворах:



Для выделения гетерополисоединений 3d-элементов из растворов применяется несколько приемов:

- добавление эфира и минеральной кислоты (эфиратный метод);
- выделение из других водно-органических смесей (водно-ацетоновых, водно-спиртовых и др.);
- увеличение концентрации гетерополисоединений или необходимых внешнесферных катионов в растворах;
- охлаждение реакционной смеси для снижения растворимости гетерополисоединений;

- осаждение другими внешнесферными катионами, которые образуют менее растворимые соли (как правило, соли катионов щелочных металлов с большим радиусом менее растворимые);

- использование ионообменных смол для синтеза и замены внешнесферных катионов.

На формирование гетерополикомплексов 3d-элементов в растворах влияют: стехиометрическое соотношение реагентов, pH и температура реакционной смеси, порядок добавления компонентов, наличие специфических катализаторов или специфическое влияние катионов (противоионов) и другие факторы.

В то же время именно особенности структуры гетерополианионов и электронной конфигурации атомов 3d-элементов в основном определяют образование приоритетных типов гетерополиосидинений. Для гетерополимолибдатов более характерны структуры

гетерополианионов с цис-концевыми диоксогруппами $\text{Mo} \begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$. Поэтому при синтезе гетерополимолибдатов с 3d-элементами в качестве центрального гетероатома преимущественно образуются гексамолибдо-, 9-молибдо- и 10-молибдометаллаты, в которых центральный гетероатом 3d-элементов имеет октаэдрическую координацию.

Для гетерополивольфраматов более характерны структуры, в которых WO_6 -октаэдры имеют одну концевую оксогруппу $\text{W}=\text{O}$. Поэтому гетерополивольфраматы 3d-элементов преимущественно образуют комплексы со структурой типа Кеггина, в которых центральный гетероатом 3d-элементов имеет тетраэдрическую координацию.

Поскольку для катионов никеля характерна октаэдрическая координация, неизвестно о синтезе гетерополианионов со структурой Кеггина с никелем в качестве центрального гетероатома. По этой причине никель - единственный из 3d-элементов, который образует не характерные для вольфрама гексавольфрамоникелаты (II) $[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{W}_6\text{O}_{18}]^{4-}$ с протонированной структурой Андерсона.

Непротонированный вариант гексавольфрамометаллатов со структурой Андерсона $[\text{XW}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ реализуется для комплексов Ni (IV) и Mn (IV) и способен стабилизировать неустойчивые степени окисления центральных гетероатомов.

Для гексамолибдометаллатов 3d-элементов непротонированная структура Андерсона неизвестна. Изменение степени окисления центральных гетероатомов Ni (II) на Ni (IV) и Mn (II) на Mn (IV) в гексамолибдометаллатах (II) этих 3d-элементов приводит к изменению состава и строения комплексов от $\text{Mo}:\text{X} = 6:1$ на 9:1, в то время, как для гексавольфрамометаллатов структурный тип Андерсона сохраняется (изменяется только протонированный вариант структуры Андерсона на непротонированный).

Таким образом, вольфрамометаллаты и молибдометаллаты с 3d-элементами в качестве центральных гетероатомов образуют различные структурные типы гетерополикомплексов. Ванадометаллатные и ниобометаллатные комплексы с центральными гетероатомами 3d-элементов также отличаются составом и структурой как между собой, так и от вольфраматных и молибдатных гетерополикомплексов.

В отличие от 3d-элементов гетерополивольфраматы и гетерополимолибдаты с кремнием, фосфором и мышьяком в качестве центральных гетероатомов образуют аналогичные (изоструктурные) комплексы. Лакунарные гетерополианионы кремния, фосфора и мышьяка также преимущественно имеют аналогичные структуры как для вольфрама, так и для молибдена. Поэтому в комплексах, содержащих лакунарные гетерополианионы и 3d-элементы, основными структурными типами являются тип Кеггина, Доусона и структуры на их основе.

Выводы. Проведена систематизация методов синтеза гетерополиосоединений с 3d-элементами. Установлены основные факторы, которые влияют на образование различных структурных типов гетерополианионов.

Показано влияние особенностей структуры гетерополианионов и электронной конфигурации 3d-элементов на формирование приоритетных структурных типов гетерополиоксометаллатов.

Установленные закономерности позволяют прогнозировать состав и строение гетерополиосоединений с 3d-элементами в зависимости от условий синтеза, природы лигандов и центрального комплексообразователя.

Перспективным интенсивно развивающимся направлением синтеза новых гетерополиосоединений, в том числе с 3d-элементами, является использование полиоксометаллатов как строительных блоков для получения наноразмерных молекулярных комплексов и координационных полимеров, химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксометаллатных кластеров, содержащих органические и металлоорганические соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитина, Е.А. Гетерополиосоединения [Текст] / Е.А. Никитина – М.: Госхимиздат, 1962. – 424 с.
2. Казанский, Л.П., Структурные принципы в химии гетерополиосоединений [Текст] / Л.П. Казанский, О.А. Торченкова, В.И. Спицын // Успехи химии. – 1974. – Т. 43, № 7. – С. 1137-1159.
3. Влияние состава и морфологии наноразмерных сульфидов переходных металлов, приготовленных с использованием гетерополиосоединений со структурой Андерсона $[X(OH)_6Mo_6O_{18}]^{n-}$ (X = Co, Ni, Mn, Zn) и $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$, на их каталитические свойства [Текст] / П.А. Никульшин, А.В. Можяев, И.Д. Ишутенко и др. // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53, № 5. – С. 660–672.
4. Пат. № 2573561. Российская Федерация. МПК(2006.01) В 01 J 23/882, В 01 J 23/883, В 01 J 27/19, В 01 J 37/02, С 10 G 45/08. Катализатор гидрообессеривания, способ его приготовления и процесс глубокой гидроочистки углеводородного сырья [Текст] / А.А. Пимерзин, О.В. Левин, А.А. Ламберов, Н.Н. Томина, П.А. Никульшин, И.И. Иванова, П.Г. Шабанов, С.Р. Егорова; заявитель и патентообладатель Самарский государственный технический университет (RU). – № 2014103126/04; заявл. 29.01.14; опубл. 20.01.16. Бюл. № 2.
5. Поп, М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты [Текст] / М.С. Поп; перевод с англ. под ред Е.М. Юрченко. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.
6. Пат. № 2561711. Российская Федерация. МПК(2006.01) Н 01 М 4/88, Н 01 М 8/10, В 01 J 23/40, В 01 J 23/63. Способ изготовления каталитического электрода на основе гетерополиосоединений для водородных и метанольных топливных элементов [Текст] / Н.А. Фролова, Ю.А. Добровольский; заявитель и патентообладатель Институт проблем химической физики РАН (RU). – № 2012148409/07; заявл. 14.11.12; опубл. 10.09.15. Бюл. № 25.
7. Томина Н.Н. Методы очистки нефтяных фракций [Текст] / Н.Н. Томина, Н.М. Максимов, А.А. Пимерзин. – Самара: Самарский государственный технический университет. 2014. – 292 с.
8. Пат. № 2509729. Российская Федерация. МПК(2006.01) 10 G 49/04, С 10 G 45/08, С 01 G 53/00, С 01 G 41/00, В 01 J 37/30, В 01 J 23/888, В 01 J 23/755. Лакунарный гетерополианион структуры Кеггина на основе вольфрама для гидрокрекинга [Текст] / О. Бондюэльль (FR), Ф. Бертонсини (FR), К. Ламонье (FR), Э. Пейен (FR), М. Фурнье (FR), К. Бен Тейб (FR); заявитель и патентообладатель ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ (FR). – № 2011110473/05; заявл. 29.07.09; опубл. 20.03.14. Бюл. № 8.
9. Пат. № 2493910 Российская Федерация МПК(2006.01) В 01 J 29/40, В 01 J 23/31, В 01 J 23/75, В 01 J 23/84, В 01 J 27/185, В 01 J 27/186, В 01 J 37/02, С 10 G 35/095. Цеолитный катализатор, способ его получения и способ переработки прямогонного бензина в высокооктановый компонент бензина с пониженным содержанием бензола [Текст] / В.И. Ерофеев, Л.А. Егорова, М.В. Ерофеев; заявитель и патентообладатель Национальный исследовательский Томский политехнический университет (RU). – №2012130514/04; заявл. 29.07.09; опубл. 20.03.14. Бюл. № 27.
10. Томина Н.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных газов [Текст] / Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин, И.К. Моисеев // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. 52, № 4. – С. 41-52.
11. Heteropolycompounds. VII: Triheteropolynickelates [Text] / E. Natijeve, M. Kerker, H. Beyer, F. Treubert // Inorg. Chem. – 1963. – Vol. 2, № 3. – P. 581-585.
12. Han H.N.K. Ph. D. Thesis. [Text] / H.N.K. Han // Boston Univ. Diss. Abs. – 1970. – Vol. 318. – P. 2600.

13. Синтез и кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{K}_6\text{MnW}_6\text{O}_{27}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [Текст] / В.С. Сергиенко, В.Н. Молчанов, М.А. Порай-Кошиц, О.А. Торченкова // Координационная химия. – 1979. – Т. 5, № 6. – С. 936-942.
14. Синтез и термическое разложение гексавольфрамоманганатов (IV) щелочных и щелочноземельных металлов. [Текст] / Л.А. Данилейко, А.И. Груба, Я.А. Мороз, М.Н. Заяц // Химия и технология молибдена и вольфрама. Наука. – 1987. – С. 34-38.
15. Установление формул 9-вольфрамоникелатов (II) и 9-вольфрамокобальтатов (II) натрия, калия и аммония [Текст] / Я.А. Мороз, М.Н. Заяц, В.И. Кривобок, Н.С. Лозинский // Журн. неорган. химии – 1983. – Т. 26, № 6. – С. 1466-1470.
16. Mair J. Heteropolytungstic acids and heteropolytungstates. P. I. 11- Tungstoferric (III) acid band its salts [Text] / J. Mair // J. Chem. Soc. – 1950, № 5. – P. 2364-2372.
17. Вольфрамоферраты некоторых щелочных и щелочноземельных металлов [Текст] / А.И. Груба, Л.А. Данилейко, Я.А. Мороз, М.Н. Заяц // Вести Академии наук СССР. Неорг. материалы. – 1987. – Т. 23, № 9. – С. 1538-1542.
18. Brown D.H. Heteropolytungstic Acid and heteropolytungstates. P. III. 12-tungstozincic acid and its salts and some 12-tungsto-3-zincates [Text] / D.H. Brown, J.A. Mair // J. Chem. Soc. – 1958, № 7. – P. 2597-2599.
19. Baker L.C.W. Heteropoly salts containing cobalt and hexavalent tungsten in the anion [Text] / L.C.W. Baker, T. McCutcheon // J. Chem. Soc. – 1956. – № 18. – P. 4503-4510.
20. Heteropolytungstates with transition metals ions (Ni, Fe, Zn) [Text] / R. Ripan, A. Duca, D. Stanescu, M. Puscasiu // Z. anorg. allg. chem. – 1966. – Bd. 347. – S. 333-336.
21. Cristal structures of two heteropoly salts: potassium 12- tungstocobaltate, $\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$ and sodium 6-tungstonickelate, $\text{Na}_4[\text{NiW}_6\text{O}_{24}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [Text] / K. Eriks, N.P. Yannoni, U.C. Aragwala, et all. // Acta crystallogr. – 1960. – Vol. 13, № 12. – P. 1139.
22. 18-Tungstoteracobalto (II) diphosphate and related anions: a novel structural class of heteropolyanions. [Text] / T.J.R.Weakley, H.T. Evans, J.S. Showell et al // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1973, № 4. – P. 139-140.
23. Brouwn D.H. The preparation, properties, structure and spectra of 12-tungsto-chromie (III) Acids [Text] / D. H. Brouwn // J. Chem. Soc. – 1962. – № 9. – P. 3322-3324.
24. Хром замещённые гетерополивольфраматы [Текст] / А.И. Груба, Л.А. Данилейко, Я.А. Мороз, В.С. Сергиенко // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 10. – С. 2520-2525.
25. Souchay P. Isomerie des 11- et 12-tungstosilicates et germanates [Text] / P. Souchay, A. Tezé, G. Hervé // C.r. Acad. Sci. Ser. C. – 1972. Vol. 275, № 18. – P. 1013-1016.
26. Изомерия смешанных гетерополисоединений вольфрама [Текст] / В.И. Спицын, И.Д. Колли, С.В. Киселёв и др. // Исследование свойств и применение гетерополикислот в катализе: Материалы всесоюз. совещ. [Отв. ред. Э.Н. Юрченко]. – Новосибирск: ИК, 1978. – С. 125-130.
27. Синтез и рентгеноэлектронное исследование гексамолибдометаллатанионов типа $\text{X}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ [Текст] / Л.П. Казанский, С. Ольгин-Киньонес, Б.Н. Иванов-Эмин, Л.А. Филатенко // Координац. химия. – 1978. – Т. 4, № 11. – С. 1676-1683.
28. О гетерополимолибдатах цинка [Текст] / В.И. Кривобок, Я.А. Мороз, А.А. Шубин, М.Н. Заяц [Текст] // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 9. – С. 2237-2239.
29. Плямоватый Б.Е. О гетерополикомплексах двух- и четырёхвалентного никеля с шестивалентным молибденом [Текст] / Б.Е. Плямоватый, И.И. Калининко, Ф.А. Рождественский // Вести высших учебных заведений. Серия “Химия и химическая технология”. – 1969. – Т. 12, № 12. – С. 1623-1626.
30. Baker L.C.W. The stabilities of the 9-molybdomanganate(IV), and 9-molybdonickelate(VI) ions [Text] / L.C.W. Baker, T.J.R. Weakley // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1966. – Vol. 28, № 2. – P. 447-454.
31. Tsigdinos G.A. [Text] / G.A. Tsigdinos // Ph. D. Thesis. Boston Univ. Diss. Abs. – 1961. – Vol. B 22. – P. 732.
32. Fournier M. Preparation et caracterisation d’un 11-molybdo-1-chromi-1-silicate [Text] / M. Fournier, R. Massart // C. R. Acad. Sci. Ser. C. – 1973. – Vol. 276, № 19. – P. 1517-1520.
33. Fournier M. Praparation et etude d’heteropolyanions molybdeques des series 11 et 9 [Text] / M. Fournier, R Massart // C.R. Acad. Sci. Ser. C. – 1974. – Vol. 279, № 18 – P. 875-877.
34. Leyrie M. Preparation et caracterisation d’heteropolyanions molibdeques sabstitues par un metal bivalent [Text] / M. Leyrie, M. Fournier, R. Massart // C. r. Acad. Sci. Ser.. – 1971. – Vol. 273, № 23. – P. 1569-1572.
35. Flynn C.M., Jr. Heteropolyniobate complex of manganese (IV) and nickel (IV) [Text] / C.M. Flynn Jr., G.D. Stucky // Inorg. Chem. – 1969. – Vol. 8, № 2. – P. 332-335.
36. Flynn C.M., Jr. Sodium 6-niobo(ethylenediamine)cobaltate(III) and its chromate (III) analog [Text] / C.M. Flynn Jr., G.D. Stucky // Inorg. Chem. – 1969. – Vol. 8. – P. 178-180.
37. Flynn C.M., Jr. 1:13 Heteropolyvanadates of manganese (IV) and nickel (IV) [Text] / C.M. Flynn Jr., M.T. Pope // J. Am. Chem. Soc. – 1970. – Vol. 92, № 1. – P. 85-90.

38. Flynn C.M., Jr. Heteropolyvanadomanganates (IV) with Mn:V = 1:11 and 1:4 [Text] / C.M. Flynn Jr., M.T. Pope // *Inorg. Chem.* – 1970. – Vol. 9, № 9. – P. 2009-2014.
39. Деркач Л.В. Кристаллические гетерополисоєдинєния в системе W(VI) – V(V) – H₂SO₄ [Текст] / Л.В. Деркач, А. Маркєс Риос, Р.М. Максимова // *Журн. неорган. химии.* – 1989. – Т. 34, № 10. – С. 2531-2537.
40. Исследование свойств и применение гетерополиоксидов в катализе [Текст]: Материалы всесоюз. совещ. / [Отв. ред. Э.Н. Юрченко]. – Новосибирск: ИК, 1978. – 258 с.
41. Kato R. The heteropolivanadate of phosphorus. Crystallographic and NMR studies [Text] / R. Kato, A. Kobajashi, Y. Sasaki // *Inorg. Chem.* – 1982. – Vol. 21, № 1. – P. 240-246.
42. Klemperer W.G. Synthesis and ¹⁷O N.M.R. strykture determination of a η-cyclopentadienil titanomolibdat, [(η-C₅H₅)Ti(Mo₅O₁₈)]³⁻ [Text] / W.G. Klemperer, W. Shum // *J. Amer. Chem. Soc. Chem. Com.* – 1979, № 2. – P. 60-61.
43. Besecker C.J. Polioxoanion supported metal carbonils: syntheses of the [(CO)₃M(Nb₂W₄O₁₉)]³⁻ anions (M = renium and manganese) [Text] / C.J. Besecker, W.G. Klemperer // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1980. – Vol. 102, № 25. – P. 7598-7600.
44. Knoth W.H. Derivatives of heteropolianions. 2. Metal-metal-bonded derivatives [Text] /W.H. Knoth // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1979. – Vol. 101, № 8. – P. 2211-2213.
45. Талисманов С.С. Химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксомолибдатных кластеров. [Текст] / С.С. Талисманов, И.Л. Еременко // *Успехи химии.* – 2003. –Т. 72. – С. 627-642.
46. Исследование каталитических свойств макромолекулярного полиоксомолибдата в реакциях селективного окисления тиоэфиров [Текст] / Н.В. Изарова, О.А. Холдеева, М.Н. Соколов, В.П. Федин // *Изв. Акад. наук. Сер.: Химическая.* – 2009. – № 1. – С. 134-137.
47. Остроушко А.А. Особенности явлений массо- электропереноса в системах, содержащих нанокластерные полиоксометаллаты молибдена со структурой фуллерена [Текст] / А.А. Остроушко, М.О. Тонкушина, Н.А. Мартынова // *Журн. физ. химии.* – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1135-1140.
48. Остроушко А.А. Взаимодействие полиоксометаллата Mo₁₃₂ с поливиниловым спиртом [Текст] / А.А. Остроушко, М.Ю. Сенников, М.О. Тонкушина // *Журн. неорган. химии* – 2009. – Т. 54, № 4. – С. 666-673.
49. Взаимодействие нанокластерного полиоксометаллата Mo₁₃₂ с растворителями [Текст] / А.А. Остроушко, А.П. Сафронов, М.О. Тонкушина и др. // *Журн. физ. химии.* – 2014. – Т. 88, № 12. – С. 1977-1980.
50. A neu oxomolybdate component extracted from the «virtual dynamic library» yielding the macrocyclic anion [Text] / V.S. Korenev, F.G. Boulay, A. Dolbecq and all. // *Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 49, № 21. – P. 9740-9742.

Поступила в редакцию 21.04.2017 г.

REGULARITIES OF THE SYNTHESIS OF HETEROPOLICOMPOUNDS WITH 3d-ELEMENTS

Y.A. Moroz

Systematization of methods for the synthesis of heteropolycompounds with 3d-elements has been carried out. The main factors determining the formation of various structural types of heteropolyanions are established. The influence of structural features of heteropolyanions and electronic configuration of 3d-elements on the formation of priority structural types of heteropolyoxometallates is shown. The established regularities predict the composition and structure of heteropolycompounds with 3d-elements depending on the synthesis conditions, the nature of the ligands and the central complexing agent.

Keywords: synthesis; complexes; heteropolycompounds; molybdenum; tungsten; 3d-elements; composition; structure.

Мороз Ярослав Анатольевич,

кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, 83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

E-mail: osmi.ipoc.dn@yandex.ru

Тел. для контактов: +38 066 79 65 206

Moroz Yaroslav

Candidate of Chemical Sciences (Ph. D.), Senior Research Officer,

State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk

УДК 543.429.23, 539.193, 547.85

DFT ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И ЯМР ¹H СПЕКТР 6-ТИОФЕН-2-ИЛ-2Н-ПИРИДАЗИН-3-ОНА

© 2016. *А.В. Муратов, С.Ю. Зинченко, Д.И. Матвеева, Ю.В. Берестнева,
Е.В. Ракша, А.Б. Ерьско*

В работе представлены результаты экспериментальных исследований и молекулярного моделирования спектроскопических свойств 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она. Анализ внутримолекулярной динамики 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она (метод ВЗLYP с базисным набором 6-31G(d,p)) показал наличие для данного соединения двух конформеров вследствие возможной различной ориентации тиофенового и пиридазинового фрагментов, а также его высокую конформационную лабильность. Представлены экспериментальные и рассчитанные методом GIAO химические сдвиги ядер ¹H молекулы 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она. Выполнен анализ соответствия экспериментальных и расчетных данных.

Ключевые слова: 3-(2H)-пиридазины, конформеры, внутримолекулярная динамика, ВЗLYP, GIAO, ЯМР ¹H спектры, химический сдвиг.

Введение. В последние годы получено и описано значительное число соединений типа 6-арил-3-(2H)-пиридазины, обладающих противомикробным, противовоспалительным и обезболивающим действием [1–3]. Производные 6-арил-3-(2H)-пиридазинов также проявляют противоопухолевую активность [2] путем ингибирования тимидилатсинтазы, которая выступает медиатором в синтезе ДНК. На рынке уже представлены препараты, которые имеют в составе пиридазиновый фрагмент, а именно Indolidan, Vemoradan, Emorfazone и другие. Структуры этих соединений показаны ниже.

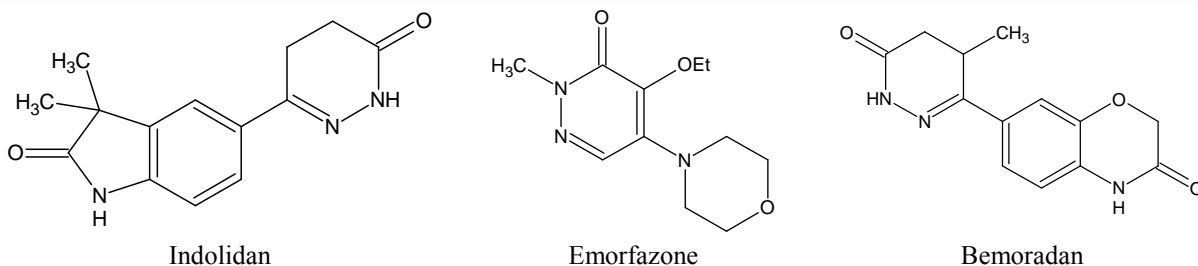


Рис. 1. Структура лекарственных соединений, содержащих пиридазиновый фрагмент

Ведутся интенсивные исследования в области дизайна новых лекарственных препаратов на базе 3-(2H)-пиридазинов [3], в основе действия которых лежит свойство ингибирования протеинкиназ. Для анализа фармакологических свойств и прогнозирования новых структур с ядром пиридазинона активно применяются экспериментальные методы и методы компьютерной химии [1, 3, 4]. При использовании методологии молекулярного докинга важно выявить структурные особенности модельного соединения как на уровне состава, так и на уровне пространственной конфигурации и молекулярных поверхностей [5]. Поэтому исследования внутримолекулярной динамики производных 6-арил-3-(2H)-пиридазинов, всестороннее изучение особенностей их электронного строения представляет практический интерес и является актуальной задачей.

Целью данной работы является теоретическое исследование структуры, внутримолекулярной динамики, электронного строения и спектральных свойств представителя 6-арил-3-(2H)-пиридазинов – 6-тиофен-2-ил-2H-пиридазин-3-она методами компьютерной химии.

Экспериментальная часть. Спектроскопические ЯМР ^1H исследования выполнены на спектрометре Bruker Avance II 400 (400 и 100 МГц) при температуре 298 К, растворитель – диметилсульфоксид- d_6 (DMSO- d_6). В качестве внутреннего стандарта использован тетраметилсилан.

6-Тиофен-2-ил-2H-пиридазин-3-он синтезировали по известной методике [6]. Параметры ЯМР ^1H и ^{13}C спектров, элементного анализа и температура плавления соответствуют представленным в литературе [6]. $T_{\text{пл}} = 181\text{--}182$ °С. $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}$. ЯМР ^1H (400 МГц, диметилсульфоксид- d_6): δ , м.д.: 8.00 (1H, d, $J = 8$ Hz), 7.65 (1H, d, $J = 4$ Hz), 7.59 (1H, d, $J = 4$ Hz), 7.12 (1H, t, $J = 4$ Hz), 6.96 (1H, d, $J = 8$ Hz). ЯМР ^{13}C (100 МГц, диметилсульфоксид- d_6): δ , м.д.: 160.00, 140.59, 139.09, 130.66, 130.18, 128.17, 128.11, 126.46.

Параметры молекулярной геометрии, электронной структуры и термодинамические характеристики 6-тиофен-2-ил-2H-пиридазин-3-она рассчитывали с помощью программного комплекса GAUSSIAN09 [7] в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP [8–10] с базисным набором 6-31G(d,p). На первом этапе выполнялась задача оптимизации молекулярной геометрии, после чего проводился расчет частот гармонических колебаний и термодинамических параметров. Полученные после оптимизации молекулярной геометрии стационарные точки были определены как минимумы, поскольку для них отсутствовали отрицательные значения аналитических гармонических колебательных частот.

Для моделирования ЯМР ^1H спектра 6-тиофен-2-ил-2H-пиридазин-3-она использовали подход, предложенный авторами [11]. Расчет химических сдвигов ядер ^1H молекулы 6-тиофен-2-ил-2H-пиридазин-3-она выполнен методом GIAO [12] с учетом неспецифической сольватации диметилсульфоксидом в рамках модели поляризационного континуума РСМ [13, 14]. Для расчета использованы равновесные геометрии конформеров молекулы, полученные в приближении метода B3LYP/6-31G(d,p)/РСМ. На основе полученных в результате расчета констант магнитного экранирования (χ , м.д.), оценивали величины химических сдвигов (δ , м.д.) ядер ^1H в молекуле. В качестве стандарта взят тетраметилсилан (ТМС), для которого выполнены полная оптимизация молекулярной геометрии и расчет χ с использованием одинакового уровня теории и базисного набора. Величины химических сдвигов ядер ^1H находили как разницу χ соответствующих ядер в молекуле ТМС и 6-тиофен-2-ил-2H-пиридазин-3-она.

Результаты и их обсуждение. Молекула 6-тиофен-2-ил-2H-пиридазин-3-она содержит два структурных фрагмента – тиофеновый и пиридазиновый (рис. 2). Можно предположить наличие в молекуле свободного вращения данных фрагментов вокруг С-С связи, их соединяющей. Поэтому первым этапом работы стало исследование внутримолекулярной динамики вращения тиофенового фрагмента вокруг С-С связи с целью получения кривой изменения внутренней энергии, определения возможных конформеров и расчета барьеров внутреннего вращения.

В приближении метода B3LYP/6-31G(d,p) рассчитано изменение полной энергии 6-тиофен-2-ил-2H-пиридазин-3-она при внутримолекулярном вращении тиофенового фрагмента в молекуле вокруг связи С-С. В качестве координаты внутреннего вращения

Θ шагом 10° при полной оптимизации всех остальных геометрических параметров. На рисунке 2 приведена полученная таким образом кривая внутримолекулярной динамики. Параметр Energy представляет собой конформационную энергию, рассчитанную как разность полной энергии конформации молекулы с текущей величиной координаты Θ и полной энергии конформера с наименьшей энергией. На кривой наблюдается 2 минимума, соответствующие $\Theta = 180^\circ$ (конформер 1) и $\Theta = 0^\circ$ (конформер 2). Структуру конформеров 1 и 2, а также визуализацию граничных молекулярных орбиталей иллюстрирует рис. 3.

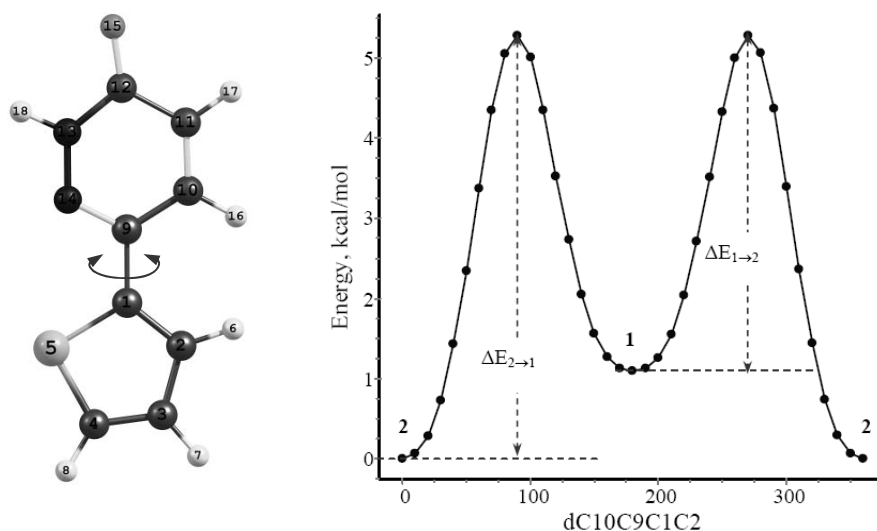


Рис. 2. 3D-модель и кривая внутримолекулярной динамики тиофенового фрагмента молекулы 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она (метод B3LYP/6-31G(d,p))

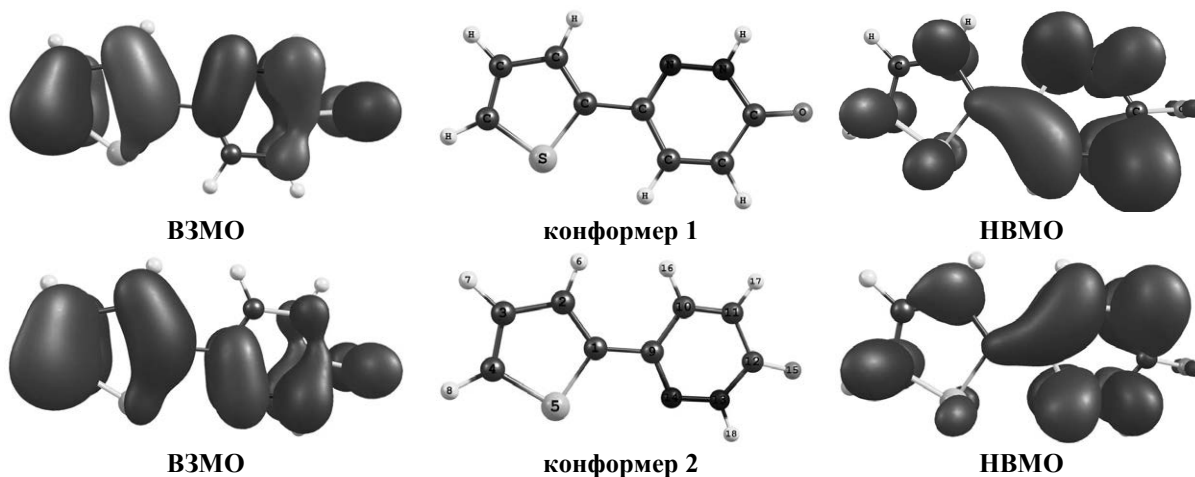


Рис. 3. Молекулярная структура конформеров 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она и визуализация их граничных молекулярных орбиталей (метод B3LYP/6-31G(d,p), isovalue = 0.03 a.u.)

На основе полученных кривых внутримолекулярной динамики 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она рассчитаны величины барьеров внутреннего вращения, соответствующих переходам конформер 1 \rightarrow конформер 2 ($\Delta E_{1\rightarrow 2}$) и конформер 2 \rightarrow конформер 1 ($\Delta E_{2\rightarrow 1}$). Они составили соответственно 22,10 кДж/моль и 17,53 кДж/моль. Для более устойчивого конформера 2 выполнен расчет молекулярного

электростатического потенциала (MEP). Полученная поверхность MEP и ее 2D проекция представлены на рис. 4.

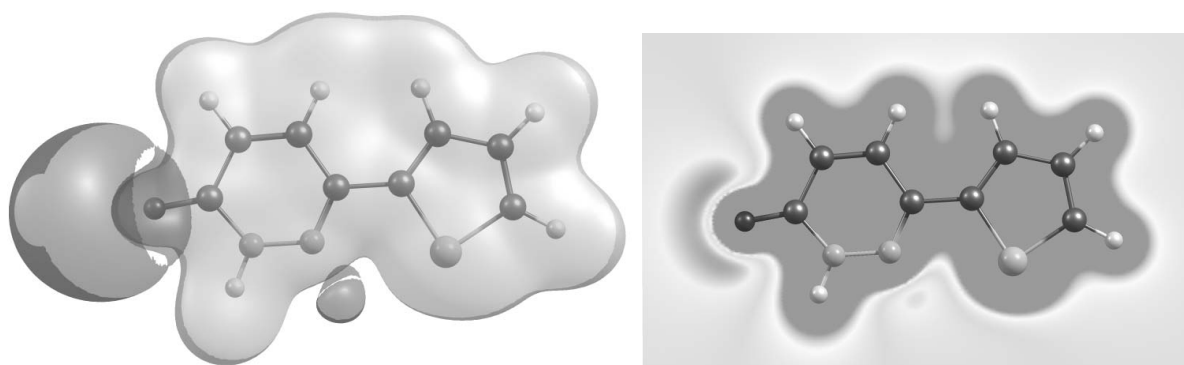


Рис. 4 Поверхность MEP и ее 2D проекция для конформера 2 молекулы 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она (метод B3LYP/6-311G, isovalue = 0.03 а.у.)

Параметры молекулярной геометрии конформеров 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она, полученные методом B3LYP/6-31G(d,p) приведены в табл. 1. Параметры их электронного строения иллюстрирует табл. 2. Разница между полными энергиями конформеров 1 и 2 невелика и составляет всего 4,57 кДж/моль. Параметры молекулярной геометрии 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она слабо меняются при изменении конформации. При переходе от конформера 1 к конформеру 2 существенно меняется распределение электронной плотности в молекуле, что отражается на параметрах электронного строения молекулы (табл. 2).

Таблица 1
Параметры молекулярной геометрии конформеров 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она (B3LYP/6-31G(d,p) метод)

Параметр	Конформер 1	Конформер 2	Параметр	Конформер 1	Конформер 2
C1-C9, Å	1.465	1.461	C9-C10, Å	1.442	1.442
C12-O15, Å	1.224	1.224	C1-C9-N14, °	116.5	117.1
C1-S5, Å	1.752	1.750	C9-C1-S5, °	121.9	120.4
C4-S5, Å	1.732	1.733	C1-S5-C4, °	91.7	91.3
C9-N14, Å	1.315	1.314	N14-N13-C12, °	129.1	128.9
N14-N13, Å	1.339	1.339	S5-C1-C9-N14, °	179.8	0.0
N13-N18, Å	1.013	1.013	N14-N13-C12-O15, °	179.9	-179.9
C12-N13, Å	1.401	1.401	C10-C9-C1-C2 (Θ), °	179.8	0.1

Таблица 2
Параметры электронного строения конформеров 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она (B3LYP/6-31G(d,p) метод)

Параметр	Конформер 1	Конформер 2	Параметр	Конформер 1	Конформер 2
μ , Д	3,6361	4,4358	q (N13), e	-0,343	-0,231
$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	-5,91797	-6,09594	q (N14), e	-0,356	-0,515
$E_{\text{НВМО}}$, эВ	-1,94127	-2,15951	q (H18), e	0,293	0,362
ΔE , эВ	3,97670	3,93643	q (C12), e	0,585	0,517
q (S), e	0,257	0,476	q (C1), e	-0,208	-0,386
q (O), e	-0,527	-0,463	q (C9), e	0,315	0,201

Таким образом, исследование внутримолекулярной динамики молекулы 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она показало наличие двух конформеров вследствие

возможной различной ориентации тиофенового и пиридазинового фрагментов, а также ее высокую конформационную лабильность.

Экспериментальные спектроскопические ЯМР ^1H исследования 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она выполнены в диметилсульфоксиде- d_6 при 298 К. В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС. Полученный в указанных условиях ЯМР ^1H спектр 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она представлен на рис. 5. Соотнесение сигналов приведено в табл. 3. Расчетные значения химических сдвигов ядер ^1H получены для двух конформеров 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она методом GIAO на базе равновесных конфигураций, полученных в приближении B3LYP/6-31G(d,p)/PCM. Табл. 3 наряду с экспериментальными иллюстрирует рассчитанные значения химических сдвигов конформеров 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она. Нумерация атомов в табл. 3 соответствует таковой на рис. 3. Для анализа не учитывали химический сдвиг подвижного протона Н18, экспериментальное значение которого составило 13,03 м.д.

Таблица 3
GIAO и экспериментальные параметры ЯМР ^1H спектра 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она

атом	Конформер 1			Конформер 2			δ , м.д. (эксперимент)
	χ , м.д.	δ , м.д.	Δ , м.д.	χ , м.д.	δ , м.д.	Δ , м.д.	
H6	23,808	7,933	0,283	24,225	7,516	0,134	7,65
H7	24,482	7,259	0,139	24,570	7,171	0,051	7,12
H8	24,289	7,452	0,138	24,288	7,453	0,137	7,59
H16	24,166	7,575	0,425	23,888	7,853	0,147	8,00
H17	24,901	6,840	0,12	24,860	6,881	0,079	6,96

Анализ данных таблицы 3 выявил следующие особенности. Спектр ЯМР ^1H 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она корректно воспроизводится на данном теоретическом уровне. Химические сдвиги протонов, особенно H6 и H16, очень сильно зависят от конформации молекулы. В случае более стабильного конформера 2 молекулы обнаружена линейная корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями химических сдвигов (рис. 5):

$$\delta_{\text{exp}} = (1.13 \pm 0.11) \cdot \delta_{\text{calc}} - (0.88 \pm 0.78), R = 0,99;$$

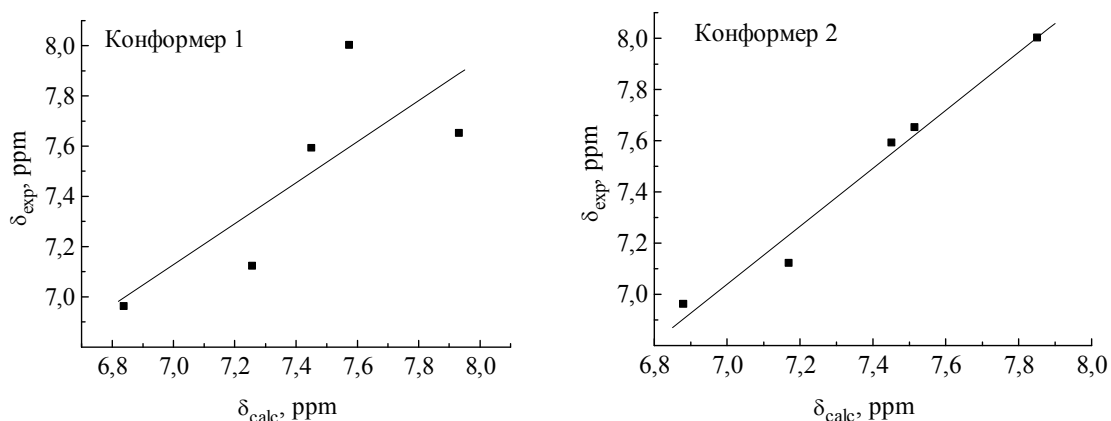


Рис. 5. Соотношение между экспериментальными и рассчитанными для конформеров 1 и 2 химическими сдвигами ядер ^1H

Получено хорошее количественное соответствие в пределах 0,15 м.д. расчетных и экспериментальных значений химических сдвигов для наиболее стабильного

конформера 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она, принимая во внимание тот факт, что экспериментальные значения δ в растворе подвержены влиянию растворителя, концентрации и температуры.

Выводы. Исследование внутримолекулярной динамики 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она показало наличие для данного соединения двух конформеров вследствие возможной различной ориентации тиофенового и пиридазинового фрагментов, а также его высокую конформационную лабильность. Спектр ЯМР ^1H 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она корректно воспроизводится на B3LYP/6-31G(d,p) теоретическом уровне с учетом влияния растворителя в приближении модели РСМ. Обнаружена линейная корреляция между экспериментальными и рассчитанными значениями химических сдвигов ядер ^1H для наиболее устойчивого конформера 6-тиофен-2-ил-2Н-пиридазин-3-она.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Docking simulation, synthesis and biological evaluation of novel pyridazinone containing thymol as potential antimicrobial agents / N. Pramod, P. Yogesh, S. Atul [et al] // *Med. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 23. – P. 918-926.
2. Synthesis, cytotoxic activity, and tubulin polymerization inhibitory activity of new pyrrol-2(3H)-ones and pyridazin-3(2H)-ones / S.H. Abbas, G.A.A. Abuo-Rahma, M. Abdel-Aziz, O.M. Aly, E.A. Beshr, A.M. Gamal-Eldeen // *Bioorg. Chem.* – 2016. – Vol. 66. – P. 46-62.
3. Design, synthesis, and molecular modelling of pyridazinone and phthalazinone derivatives as protein kinases inhibitors // M. Elagawany, M. A. Ibrahim, H. E. A. Ahmed [et al] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2013. – Vol. 23. – P. 2007-2013.
4. Synthesis of some new 2,6-disubstituted-3(2H)-pyridazinone derivatives and investigation of their analgesic, anti-inflammatory and antimicrobial activities / D. Tiryaki, M. Sukuroglu, D. S. Dogruer [et al] // *Med. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 22. – P. 2553-2560.
5. Molecular Docking and Structure-Based Drug Design Strategies / L.G. Ferreira, R.N. dos Santos, G. Oliva, A.D. Andricopulo // *Molecules.* – 2015. – Vol. 20. – P. 13384-13421.
6. Steck E.A. Pyridazines. VI. Some 6-substituted 3(2H)pyridazinones / E.A. Steck, R.P. Brundage, L.T. Fletcher // *J. Heterocycl. Chem.* – 1974. – Vol. 11, Iss. 5. – P. 755-761.
7. Gaussian 09, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
8. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 98. – P. 5648-5652.
9. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Phys. Rev. B.* – 1988. – Vol. 37. – P. 785-89.
10. Lee T.J. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods / T.J. Lee, P.R. Taylor // *Int. J. Quantum Chem., Quant. Chem. Symp.* – 1989. – Vol. S23. – P. 199-207.
11. Беляков П. Моделирование спектров ЯМР и отнесение сигналов с помощью расчетов методом DFT/GIAO в режиме реального времени / П. Беляков, В. Анаников // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2011. – № 5. – С. 765-771.
12. Wolinski K. Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations / K. Wolinski, J.F. Hilton, P. Pulay // *J. Am. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112. – P. 8251-8260.
13. Mennucci B. Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute's charge distribution and cavity boundaries / B. Mennucci, J. Tomasi // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 106. – P. 5151-5158.
14. New developments in the polarizable continuum model for quantum mechanical and classical calculations on molecules in solution / M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, and V. Barone // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 117. – P. 43-54.

Поступила в редакцию 18.01.2017 г.

DFT INTRAMOLECULAR DYNAMICS AND NMR ¹H SPECTR
OF THE 6-THIOPHEN-2-YL-2H-PYRIDAZIN-3-ONE

A.V. Muratov, S.Yu. Zinchenko, D.I. Matveyeva, Yu.V. Berestneva, E.V. Raksha, A.B. Eresko

Results of the experimental studies and molecular modeling of the 6-thiophene-2-yl-2H-pyridazin-3-one properties are presented. Analysis of the 6-thiophen-2-yl-2H-pyridazin-3-one intramolecular dynamics (B3LYP method with 6-31G (d,p) basis set) revealed the presence of two possible conformers for studied molecule due to possible different orientation of the thiophene and pyridazinone fragments, as well as high conformational lability of the 6-thiophene-2-yl-2H-pyridazin-3-one. The experimental and GIAO-calculated ¹H chemical shifts of the 6-thiophen-2-yl-2H-pyridazin-3-one are reported.

Keywords: 3-(2H)-pyridazinones, conformers, intramolecular dynamics, B3LYP, GIAO, ЯМР ¹H, chemical shift.

Муратов Алексей Викторович

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», инженер;

283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Зинченко Софья Юрьевна

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», младший научный сотрудник;

283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Матвеева Дарья Игоревна

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», младший научный сотрудник;

283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Берестнева Юлия Васильевна

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», младший научный сотрудник;

283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Ракша Елена Владимировна

кандидат химических наук, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», научный сотрудник;

283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

E-mail: elenaraksha411@gmail.com

Ереско Александр Борисович

кандидат химических наук, ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», научный сотрудник;

283114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

E-mail: a_eresko77@mail.ru

Muratov Aleksej Viktorovich

State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Engineer,

283114, Donetsk, R. Luxemburg str., 70

Zinchenko Sophiya Yurievna

State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Junior research fellow;

283114, Donetsk, R. Luxemburg str., 70

Matveeva Dariya Igorevna

State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Junior research fellow;

283114, Donetsk, R. Luxemburg str., 70

Berestneva Yulija Vasilievna

State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Junior research fellow;

283114, Donetsk, R. Luxemburg str., 70

Raksha Elena Vladimirovna

Candidate of Chemical Sciences, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Research fellow

283114, Donetsk, R. Luxemburg str., 70

Eresko Alexander Borisovich

Candidate of Chemical Sciences, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Research fellow;

283114, Donetsk, R. Luxemburg str., 70

АРХАРОВ ВЛАДИМИР ИВАНОВИЧ (110 лет со дня рождения)



Свой опыт, идеи, обширные знания,
Даря молодежи щедрой душой,
Он сотни сердец на тропы познания
Талантом своим увлек за собой
(А.В. Горох)

27 февраля 2017 года исполняется 110 лет со дня рождения академика НАН Украины, доктора технических наук, профессора

АРХАРОВА ВЛАДИМИРА ИВАНОВИЧА

Академик В.И. Архаров принадлежит к блестящей плеяде физиков, вышедших из стен Ленинградского физико-технического института. Он один из последних представителей знаменитой

научной физической школы, которую создавал А.Ф. Иоффе, и из которой вышли всемирно известные ученые, как Л.Д. Ландау, П.А. Капица, И.В. Курчатов и другие.

Начало научной деятельности В.И. Архарова связано с уральским филиалом АН СССР, где он трудился с 1937 года, возглавляя лабораторию диффузионных процессов. За цикл работ по проблемам прочности и пластичности металлов награжден Орденом Красной Звезды.

Более 30 лет ученый проработал на Урале. За это время им выполнены фундаментальные работы по межкристаллитной внутренней адсорбции примесей, диффузионному взаимодействию металлов с газовой средой, сделавшие имя В.И. Архарова известным во всем мире. Изданы монографии «Окисление металлов при высоких температурах», «Кристаллография закалки стали», которые стали фундаментальными трудами металлургической отрасли, множество научных статей.

В 1947 году он создал кафедру физики твердого тела в Уральском государственном университете, которой руководил до 1962 года.

С 1965 года научно-педагогическая деятельность академика В.И. Архарова связана с Донецким физико-техническим институтом НАН Украины и Донецким государственным университетом. Здесь он возглавлял сектор металлургической физики и основал кафедру рентгенометаллофизики ДонГУ. Первыми преподавателями на этой кафедре были Иванов А.М., Игнатенко П.И., Вангенгейм С.Д., Богословский В.Н. Позднее для преподавательской работы на кафедру рентгенометаллофизики были приглашены выпускники Донецкого государственного университета Троцан А.Н., Милославский А.Г., Кушнир М.Г., Иваницын Н.П., которые сегодня стали кандидатами и докторами наук, доцентами и профессорами, и с гордостью носят имя учеников академика В.И. Архарова.

За время работы в Екатеринбурге и Донецке В.И. Архаров воспитал и подготовил к самостоятельной работе не одно поколение физиков. Среди них более 40 кандидатов и 15 докторов наук, многие из которых выросли в известных ученых.

Всегда научные идеи В.И. Архарова находили развитие в его учениках. Он сумел воспитать в них именно те качества, которыми должен обладать истинный ученый – логику рассуждений, ясность мышления, высокую принципиальность. Всегда поражала его работоспособность, хорошая память и цепкий ум. Молодые преподаватели кафедры всегда прислушивались к его советам и замечаниям. Все это заставляло преподавателей брать с академика пример и быть похожим на опытного физика-экспериментатора.

В 1982 году академик В.И. Архаров был награжден орденом Трудового Красного Знамени – за заслуги в развитии науки и подготовке научных кадров.

Для студентов физического факультета В.И. Архаров читал лекции по физике твердого тела, рентгенографии, которые пользовались большой популярностью не только у студентов, но и у преподавателей университета, политеха, сотрудников ДонФТИ. Очень ответственно и на высоком научном уровне проводились под его руководством научные семинары кафедры, защита курсовых и дипломных работ. Своей главной задачей Владимир Иванович считал создание у студенческой молодежи ясного представления о внутреннем механизме явлений, подталкивал их к самостоятельному глубокому осмыслению физического процесса.

Когда речь заходила о том, каким главным качеством должен обладать настоящий ученый, он на одно из первых мест ставил хорошие знания языка, умение легко владеть им и четко формулировать то, что ты хочешь сказать. Он любил повторять: «Самое главное для настоящего ученого – является умение ясно, полно и кратко излагать свои научные идеи, а сделать это можно только при помощи хорошего знания языка».

Вся жизнь В.И. Архарова – пример самоотверженного служения науке и образованию. Многогранность творческой деятельности, способность к глубоким творческим обобщениям, тонкое чувство эксперимента, поиск истины – вот основные черты академика. Он всегда стремился проникнуть в самую суть физических процессов и явлений, наиболее полно и глубоко выяснить их механизм.

Имя Владимира Ивановича Архарова вписано красной строкой в историю Донецкого национального университета и всегда будет примером для подражания подрастающему поколению.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Для публикации в журнале «Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки» принимаются не опубликованные ранее научные работы, содержащие новые результаты теоретических и экспериментальных исследований по математике, механике, информатике, физике, химии и биологии. Статьи, представленные для публикации в других журналах, к рассмотрению не принимаются.

Решение о публикации принимается редакционной коллегией журнала после рецензирования, учитывая научную значимость и актуальность представленных материалов. Если рецензия положительна, но содержит замечания и пожелания, редакция направляет статьи авторам на доработку вместе с замечаниями рецензента. Автор должен ответить рецензенту по всем пунктам рецензии. После такой доработки редколлегия принимает решение о публикации статьи. В случае отклонения статьи редакция направляет авторам рецензии или выдержки из них, либо аргументированное письмо редактора. Редколлегия не вступает в дискуссию с авторами отклоненных статей, за исключением случаев явного недоразумения. Рукописи авторам не возвращаются. Статья, задержанная на срок более трех месяцев или требующая повторной переработки, рассматривается как вновь поступившая.

Обзорные статьи готовятся по заказу редколлегии или по инициативе авторов. В случае инициативы авторов они направляют в редакцию письмо-предложение вместе с аннотацией обзора и указанием ориентировочного объема и предполагаемого числа ссылок на литературу. Если заявка одобрена редколлекцией, авторы готовят и присылают текст обзорной статьи.

2. Рукопись подается в одном экземпляре (на русском или английском языках), напечатанном с одной стороны листа бумаги формата А4 (экземпляр подписывается авторами). Объем рукописи, как правило, не должен превышать 10 страниц (для обзорной статьи – 25), включая рисунки, таблицы, список литературы. Вместе с рукописью подается CD-диск с полным текстом статьи и отдельными дополнительными электронными файлами указанными ниже (в формате WORD, Office 97–2010) или файлы представляются по электронной почте. Основной текст статьи – шрифт Times New Roman, размер 12 пт., с выравниванием по ширине; резюме, список литературы, таблицы, подрисуночные подписи – шрифт Times New Roman, размер 10 пт. Без автоматической расстановки переносов. Формулы, их компоненты и все переменные в тексте и отдельно в строках набираются только с помощью редактора формул Microsoft Equation 3.0 или MathType 5.0–6.0; текст и переменная – курсивом, матрица и вектор – полужирным курсивом; размер: 12 пт., 9 пт., 7 пт., 18 пт., 12 пт. (обычный, индекс, мелкий индекс, крупный символ мелкий символ – соответственно). Каждая формула отделяется от основного текста интервалом в 6 пунктов. Поля зеркальные: верхнее – 30 мм, нижнее – 30 мм, внутри – 30 мм, снаружи – 20 мм. Междустрочный интервал – одинарный. Абзацный отступ – 1 см.

3. Текст рукописи должен соответствовать следующей структурной схеме: индекс УДК в верхнем левом углу страницы; **НАЗВАНИЕ** статьи – полужирный, по центру (прописными буквами без переноса слов); копирайт, год, *инициалы и фамилия авторов*, полужирный, курсив, по левому краю **аннотация** объемом до 100 слов, должна кратко отражать предмет статьи, примененные методы исследований и основные результаты, полученные авторами, и заканчиваться *ключевыми словами* (до 10 слов, отделяются друг от друга точкой с запятой); **введение** (постановка проблемы в общем виде и связь с важнейшими научными и практическими задачами, анализ последних исследований и публикаций, в которых начато решение данной проблемы и на которые опирается автор, выделение нерешенных ранее частей общей проблемы, которым посвящена статья, формулировка целей статьи); **основная часть** (где излагаются основные материалы исследования с полным обоснованием полученных научных результатов), как правило, содержит такие структурные элементы: **постановка задачи**, **метод решения** (методика эксперимента), **анализ результатов**; **выводы** по данному исследованию (кратко и четко подытоживаются основные результаты, полученные авторами и перспективы дальнейших изысканий в данном направлении); **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**. Далее приводится название статьи, инициалы и фамилия авторов, аннотация, ключевые слова на

английском языке (перевод). В конце статьи обязательно указываются следующие сведения об авторах: фамилия, имя, отчество всех авторов полностью (на русском и английском языке); ученая степень и звание (на русском и английском языке); полное название организации – место работы каждого автора в именительном падеже, страна, город (на русском и английском языке); адрес электронной почты каждого автора; корреспондентский почтовый адрес и телефон для контактов. Дополнительно размещаются название статьи (строчными буквами, первая – прописная) на русском и английском языках. Страницы рукописи должны быть последовательно пронумерованы. Все числовые значения физических величин выражаются в системе СИ. В десятичных дробях целая часть должна отделяться от дробной запятой, а не точкой. Для текстового материала используется настоящее время (за исключением обращения к предыдущим статьям).

4. Рисунки и таблицы располагаются по тексту строго в пределах печатного поля книжной ориентации страниц после первого упоминания. Вся текстовая информация на рисунках должна быть четкой и разборчивой и не иметь лишних деталей (например, на графиках не допускаются «вторичные» отметки на координатных осях и т.п.). Необходимо следить за тем, чтобы после возможного уменьшения до размера 80 мм высота букв и цифр на рисунке оставалась не менее 2 мм. Каждый рисунок имеет подпись (не совмещенную с рисунком), а таблица – заглавие (выравнивание – по центру). Все рисунки и таблицы должны быть последовательно пронумерованы арабскими цифрами. Желательно прилагать иллюстративный материал в графическом формате JPG, TIFF, BMP и др. (графики – черно-белые, с разрешением 300 dpi; фотографии – в оттенках серого, 300 dpi) в виде отдельных файлов с названиями *gis1*, *gis2*, Сканированные рисунки не принимаются.

5. Формулы выравниваются по центру и имеют, в случае необходимости, сквозную нумерацию по правому краю. Нумеровать следует только те формулы, на которые имеются ссылки в тексте.

6. Перечень литературных источников (**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**) приводится общим списком в конце рукописи *в порядке ссылок* в тексте (а не в алфавитном порядке) на языке оригинала в соответствии с ГОСТ 7.1-2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание» и ГОСТ 7.05-2008 «Библиографическая ссылка». Ссылка на источник дается в квадратных скобках. Ссылки допускаются только на опубликованные работы. Необходимо включение в список как можно больше свежих первоисточников по исследуемому вопросу (не более чем трех-четырёхлетней давности). Не следует ограничиваться цитированием работ, принадлежащих только одному коллективу авторов или исследовательской группе. Желательны ссылки на современные зарубежные публикации. Статьи, не содержащие ссылок на работы, которые вышли в течение последнего десятилетия, как правило, автоматически считаются такими, которые не соответствуют редакционным требованиям.

7. Статья сопровождается письмом-заявлением от организации, сведениями об авторах (фамилия, имя, отчество, ученая степень, ученое звание, место работы, должность, почтовый адрес, телефон, E-mail).

8. Рукописи, не соответствующие редакционным требованиям, и статьи, не соответствующие тематике журнала, к рассмотрению не принимаются.

9. Редакция оставляет за собой право проводить редакционную правку рукописей. В случае отказа в публикации статей редколлегия не возвращает автору рукопись статьи. Корректур статей авторам не высылаются.

10. Плата с авторов за публикацию статей не взимается.

Материалы представляются по адресу: 83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24.

Контактный тел.: (062) 302-92-93.

E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru

Сайт: <http://donnu.ru/vestnikA>

Доступ к электронным версиям журнала за период 2008–2014 гг. имеется на сайте библ. им. В.И. Вернадского <http://nbuv.gov.ua/node/1539> раздел Научная периодика.

Научное издание

**Вестник Донецкого национального университета.
Серия А: Естественные науки**

2017. – № 1

Редактор: *Е.В. Алтухов*
Технический редактор: *М.В. Фоменко*

Свидетельство о регистрации СМИ № 000077 от 21.11.2016 г.

Адрес редакции:
ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»,
ул. Университетская, 24,
283001, г. Донецк
Тел: (062) 302-92-56, 302-92-93
E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru
URL: <http://donnu.ru/vestnikA>

Подписано в печать 01.06.2017 г.
Формат 60×84/8. Бумага офсетная.
Печать – цифровая. Усл. печ. л. 14,11.
Тираж 100 экз. Заказ. № _____

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»
283001, г. Донецк, ул. Университетская, 24
Свидетельство о внесении субъекта издательской деятельности
в Государственный реестр
серия ДК № 1854 от 24.06.2004 г.