Вестник Донецкого национального университета



НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ Основан в 1997 году

Серия А Естественные науки

1/2020

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.

Ответственный секретарь – 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**; доктор философии, профессор **С.В. Белый** (Тройский университет, США); д-р физ.-мат. наук, проф. **Б.В. Бондарев**; 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., акад. НАН Беларуси **С.А. Жданок** (Беларусь); д-р физ.-мат. наук, проф. **С.А. Калоеров**; д-р физ.-мат. наук, доц. **С.А. Мельник** (Крымский федеральный университет, РФ); д-р физ.-мат. наук, проф. **А.Г. Милославский**; д-р хим. наук, проф. **В.М. Михальчук**; д-р физ.-мат. наук, проф. **И.А. Моисеенко**; д-р техн. наук, проф. **Ф.В. Недопекин**; д-р биол. наук, проф. **В.И. Соболев** (Крымский федеральный университет, РФ); 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 Secretary – 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 of Philosophy, prof. S.V. Belyi (Troy University, USA; 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. S.A. Zhdanok (Belarus); Dr. of phys. and math., prof. S.A. Kaloerov; Dr. of phys. and math., docent S.A. Melnik (Crimean Federal University, Russian Federation); Dr. of phys. and math., prof. A.G. Miloslavsky; Dr. of chem., prof. V.M. Mikhal'chuk; Dr. of phys. and math., docent I.A. Moiseyenko, Dr. of tech., prof. F.V. Nedopiokin; Dr. of biol., prof. V.I. Sobolev (Crimean Federal University, Russian Federation); 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, г. Донецк, ДНР, 83001

Тел: (062) 302-92-56, 302-09-92.

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 могут быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук (приказы МОН ДНР № 1134 от 01.11.2016 г. и № 1468 от 26.12.2017 г.) по следующим группам научных специальностей: 01.01.00 – Математика; 01.02.00 – Механика; 01.04.00 – Физика; 02.00.00 – Химические науки; 03.02.00 – Общая биология.

Журнал включен в перечень **РИНЦ** (Лицензионный договор № 378-06/2016 от 24.06.2016 г.). Информация о статьях отражается в Реферативном журнале и Базах данных **ВИНИТИ РАН** (договор о сотрудничестве от 11.04.2011 г.).

Печатается по решению Ученого совета ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» Протокол № 5 от 29.05.2020 г.

научный журнал

Вестник Донецкого национального университета

ОСНОВАН В 1997 ГОДУ

Серия А. Естественные науки

№ 1

Донецк **2020**

СОДЕРЖАНИЕ

Механика	
Абрамова О.П. Поле деформации и кубитные состояния фрактальных структур с элементами цилиндрического типа	3
Зыза А.В., Платонова Е.С. Алгебраические инвариантные соотношения в решении уравнений Кирхгофа-Пуассона	16
Мазнев $A.В.$, Белоконь $T.В.$ Об условиях существования трех инвариантных соотношений уравнений движения гиростата с переменным гиростатическим моментом	22
Физика	
Абрамов В.С. Активные фемтообъекты и бозон Хиггса в анизотропных фрактальных моделях Вселенной	35
Правук Б.Р., Пойманов В.Д. Граничные условия для задач рассеяния упругих волн при наличии дальнего порядка взаимодействия	48
Химические науки	
Белоусова Е.Е., Пойманова Е.Ю., Хомутова Е.В., Кравченко В.В., Чебышев К.А. Особенности синтеза изополимолибдатов из водно-диметилформамидных растворов	54
Зубарева Т.М., Белоусова И.А., Гайдаш Т.С., Разумова Н.Г., Панченко Б.В., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. Влияние природы уходящей группы и строения поверхностно-активных веществ на щелочной гидролиз арилтолуолсульфонатов	63
Мороз Я.А., Савоськин М.В. Исследование каталитических свойств продуктов термолиза вольфрамометаллатов в реакциях окисления	72
Хилько С.Л., Котенко А.А., Прокопьева Т.М., Михайлов В.А. Влияние длины углеводородного радикала на тензиометрические характеристики дикатионных имидазолиевых оксимов на границе раздела жидкость-газ	78
Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Замещение тербия на кадмий в системе $\mathrm{Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}}$	84
Биологические науки	
Морозова Е.И. Разнообразие жизненных форм мохообразных в условиях антропогенной нагрузки Донецко-Макеевской агломерации	91
Сафонов А.И. Новые виды растений в экологическом мониторинге Донбасса	96
Федоркина И.А. Индикационная значимость некоторых видов растений для экологиче- ского мониторинга в Донбассе	101

SCIENTIFIC JOURNAL

Bulletin of Donetsk National University

FOUNDED IN 1997

Series A. Natural Sciences

No 1

Donetsk 2020

CONTENTS

Mechanics	
Abramova O.P. Deformation field and qubit states of fractal structures with elements of cylindrical type	3
Zyza A.V., Platonova E.S. Algebraic invariances in the solution of Kirchhoff-Poisson equation	16
Maznev A.V., Belokon T.V. On the conditions of existence of three invariant relations of gyrostat motion equations with a variable gyrostatic momentum	22
Physics	
Abramov V.S. Active femoobjects and Higgs boson in anisotropic fractal models of the Universe	35
Pravuk B.R., Poimanov V.D. The boundary conditions for the problem of scattering of elastic waves in the presence long-range interactions	48
Chemical sciences	
Belousova Ye.Ye., Poimanova Ye.Yu., Khomutova Ye.V., Kravchenko V.V., Chebyshev K.A. Features of synthesis of isopolymolybaldates from aqueous-dimethylformamide solutions	54
Zubareva T.M., Belousova I. A., Gaidash T.S., Razumova N.G., Panchenko B.V., Prokop'eva T.M., Mikhailov V.A. Effects of the nature of leaving group and the structure of surface active compounds on alkaline hydrolysis of aryltoluene sulphonates	63
<i>Moroz Y.A., Savos'kin M.V.</i> Investigation of the catalytic properties of the thermolysis products of tungtenmetallates in oxidation reactions	72
Khilko S.L., Kotenko A.A., Prokop'eva T.M., Mikhailov V.A. The effect of hydrocarbon radical length on the tensiometric characteristics of dicationic imidazolium oxym at liquid-	
gas interface	78
<i>Chebyshev K.A., Getman E.I., Ignatov A.V., Pasechnik L.V., Selikova N.I.</i> Substitution of terbium with cadmium in the Tb _{2-x} Cd _x MoO _{6-x/2}	84
Biological sciences	
Morozova E.I. Variety of life forms of moshobares under conditions of anthropogenic load of Donetsk-Makeyskaya agglomeration	91
Safonov A.I. New species of plants in ecological monitoring of Donbass	96
Fedorkina I.A. Indicative significance of some species of plants for ecological monitoring in Donbass	101

МЕХАНИКА

УДК 539:519.517.3

ПОЛЕ ДЕФОРМАЦИИ И КУБИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ФРАКТАЛЬНЫХ СТРУКТУР С ЭЛЕМЕНТАМИ ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ТИПА

© 2020. О.П. Абрамова

Методом численного моделирования исследовано поведение поля деформации отдельных фрактальных структур (кругового и эллиптического цилиндров) в различных (начальные, основные базисные, суперпозиционные) кубитных состояниях. Показано, что для рассматриваемых структур поведение поля деформации существенно зависит от выбора стохастических процессов (реализуемых в процессе итераций) и от состояний кубита в плоскости, перпендикулярной оси цилиндра. Показано, что структура комплексного поля деформации для кругового (эллиптического) цилиндра существенно зависит от исходных базисных, суперпозиционных состояний кубита. Из-за наличия различных состояний кубитов для связанных (на примере кругового и эллиптического цилиндров) фрактальных структур характерно появление случайных матриц в процессе итераций. Возникает необходимость использования коммутаторов и антикоммутаторов, произведений отдельных операторов полей деформаций. При этом структура комплексного поля деформации имеет свои характерные особенности поведения.

Ключевые слова: фрактальные структуры, кубиты, случайные матрицы, комплексное поле деформации, упорядочение операторов, квантовый хаос.

Введение. Ранее в работах [1-3] для описания суммарного поля деформации связанных фрактальных структур в итерационном процессе использовалась сумма операторов полей смещений отдельных фрактальных структур. Поле деформации связанной структуры существенно зависит от порядка следования отдельных операторов полей смещений в итерационном процессе. На примерах квантовых точек [4], эллиптических [1, 2] и круговых [3, 5] цилиндров показано влияние упорядочения отдельных операторов полей смещений на суммарное поле деформации связанной структуры. Наличие переменных полуосей и переменных модулей приводит к стохастическому поведению комплексного поля деформации таких структур. На основе пар одинаковых фрактальных структур с противоположной ориентацией полей деформации были введены комплексные нулевые операторы [3, 5]. Показано, что изменения порядка следования отдельных операторов в нулевом операторе для связанной структуры приводит к появлению ненулевого комплексного поля деформации. При этом на фоне стохастических дорожки. Шумовая дорожка представляет собой пиков появляются шумовые стохастическое кольцо, внутренность которого является регулярной областью.

Для описания квантового хаоса используются случайные матрицы [6]. Элементы случайных матриц могут формироваться в результате итерационного процесса. При этом возникает необходимость использования коммутаторов и антикоммутаторов, произведений отдельных операторов, кубитных состояний [7, 8] полей деформаций.

Квантовые компьютеры [9–12] кодируют информацию в кубитах. Физическими системами, реализующими кубиты, могут быть любые объекты, имеющие два квантовых состояния. В качестве активных объектов могут выступать различные наноструктуры и метаматериалы [13–15]. Эти активные объекты могут находиться в суперпозиционных кубитных состояниях и проявлять стохастические свойства, квантовую запутанность.

Целью данной работы является описание полей деформаций фрактальных связанных структур, состоящих из двух отдельных структур (кругового и эллиптического цилиндров) с различными кубитными состояниями. При этом поля деформаций связанных структур рассматриваются как сумма и произведение (скалярное и матричное) полей деформаций отдельных структур.

Описание поля деформации отдельных фрактальных структур в различных кубитных состояниях. Рассматривается модельная фрактальная структура — круговой (или эллиптический) цилиндр, находящаяся в объемной дискретной решетке $N_1 \times N_2 \times N_3$, узлы которой задаются целыми числами n, m, j. По аналогии с [1–3, 5] нелинейные уравнения для безразмерной комплексной функции смещения u узла решетки имеют вид

$$u = k_u^2 (1 - 2\operatorname{sn}^2(u - u_0, k_u')); \tag{1}$$

$$k_u^2 = (1 - \alpha)/Q$$
; $k_u' = (1 - k_u^2)^{1/2}$; $p = p_0 + p_1 n + p_2 m + p_3 j$; (2)

$$Q = p - b_1(n - n_0)^2 / n_c^2 - b_2(m - m_0)^2 / m_c^2 - b_3(j - j_0)^2 / j_c^2.$$
 (3)

Здесь u_0 — постоянное (критическое) смещение; α — фрактальная размерность поля деформации u вдоль оси Oz ($\alpha \in [0,1]$); переменные модули k_u , k_u' являются функциями от индексов n, m, j узлов объемной дискретной решетки. Выбор положительного знака у модуля k_u' связан с выбором второй ветви функции смещения u [16]. Функция Q определяет вид фрактальной структуры, тип аттракторов и учитывает взаимодействие узлов, как в плоскости основной прямоугольной дискретной решетки $N_1 \times N_2$, так и межплоскостные взаимодействия. Параметры b_1 , b_2 , b_3 , n_0 , n_c , m_0 , m_c , j_0 , j_c характеризуют различные фрактальные структуры. Выбор функции p зависит от выбора параметров p_i , $i=\overline{0,3}$. В данной работе ограничимся рассмотрением кубитных состояний с $p_1 \neq 0$, $p_2 \neq 0$, $p_3 = 0$ и сдвигом $p_0 \neq 0$.

Итерационная процедура по индексу n для уравнений (1)-(3) моделирует стохастический процесс на прямоугольной дискретной решетке с размерами $N_1\times N_2$. При численном моделировании полагалось, что N_1 =240, N_2 =240, α =0.5, u_0 =29.537, p_0 =1.0423, b_1 = b_2 =1, n_0 =121.1471, m_0 =120.3267, j_0 =31.5279, j_c =11.8247, b_3 =0. Для кругового цилиндра полуоси были равны n_c = m_c =57.4327, а для эллиптического были следующими n_c =55.2537, m_c =14.9245.

Для описания поля деформации отдельного кругового (эллиптического) цилиндра вводятся базисные состояния кубита и их суперпозиции в плоскости nOm. Различные состояния кубита в плоскости nOm описываются ненулевыми коэффициентами при линейных слагаемых в функциях p, Q.

Начальное состояние отдельного кругового (эллиптического) цилиндра — состояние (0,0), при этом коэффициенты $p_1=0$, $p_2=0$.

Базисные состояния кубита — состояния (1,0), (0,1), (-1,0), (0,-1), при которых коэффициенты $p_1\neq 0$ или $p_2\neq 0$. Так для состояния (1,0) $p_1=0.00423$, $p_2=0$; для состояния $(0,1)-p_1=0$, $p_2=0.00572$; для состояния (-1,0) $p_1=-0.00423$, $p_2=0$; для состояния $(0,-1)-p_1=0$, $p_2=-0.00572$.

Для суперпозиционных состояний кубитов имеем, соответственно

состояние
$$(1,1)-p_1=0.00423$$
 , $p_2=0.00572$; состояние $(1,-1)-p_1=0.00423$, $p_2=-0.00572$; состояние $(-1,1)-p_1=-0.00423$, $p_2=0.00572$; состояние $(-1,-1)-p_1=-0.00423$, $p_2=0.00572$. (4)

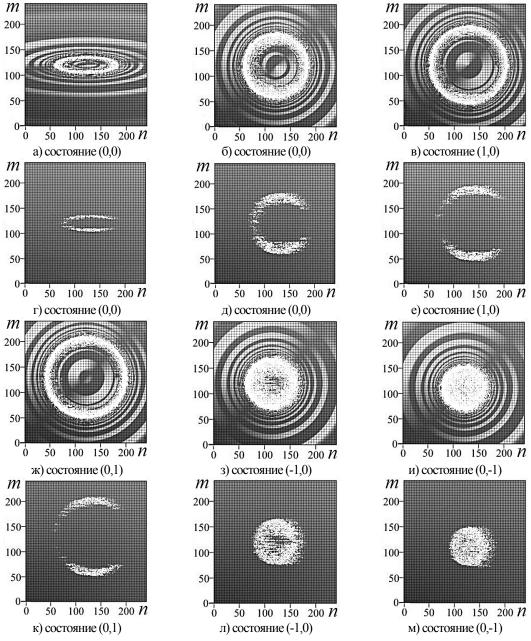


Рис. 1. Поведение сечений u (вид сверху) в зависимости от состояний кубитов отдельных структур: $\text{Re}u \in [-1;1] - (a, \delta, B, \varkappa, 3, u); \ \text{Im}u \in [-1;1] - (\Gamma, Д, e, K, Л, M).$ Первоначальные состояния кубитов (0,0) для эллиптического (a, Γ) и кругового $(\delta, Д)$ цилиндров. Базисные состояния кубитов для кругового цилиндра $(B, e, \varkappa - M)$

Амплитуды пиков и диапазон изменения Reu, Imu для эллиптического цилиндра меньше, чем для кругового. Для начального (0,0) и базисных состояний (1,0), (0,1) кубитов характерно регулярное поведение Reu во внутренней области (рис. 1, δ , в, ж). При изменении состояний кубитов наблюдаются особенности поведения поля деформации: вогнутая часть внутренней области (рис. 1, б) изменяется на выпуклую (рис. 1, 6) и далее на выпукло-вогнутую (рис. 1, 26). Такое поведение допускает интерпретацию внутренней области как мембраны с возможной перестройкой её состояний за счет изменения состояний кубитов. Регулярное поведение внутренней области Re u ограничено стохастической границей (стохастическим кольцом). Для внешней области Reu характерно волнообразное поведение, что объясняется наличием переменных модулей k_{ui} , k'_{ui} (2) в выражениях (1). Для ${\rm Im}\,u$ характерно стохастическое поведение, локализованное в области граничных колец с разрывами (рис. $1, \partial, e, \kappa$), при этом во внутренней и внешней областях колец Im u = 0. Для других базисных состояний (-1,0), (0,-1) кубитов характерно стохастическое поведение Re u во внутренней области и волнообразное поведение во внешней области (рис. 1, 3, и), что свидетельствует о существенной перестройке структур. Для этих состояний ${\rm Im}\,u$ имеет стохастическую структуру, локализованную во внутренней области цилиндра (рис. 1, л, м), вне области Im u = 0. Мнимая часть функции смещения Im u свидетельствует о наличии эффективного затухания. При изменении этих базисных состояний характер затухания меняется.

Наличие суперпозиционных состояний кубитов в отдельных структурах приводит к изменению поведения комплексного поля деформации (рис. 2).

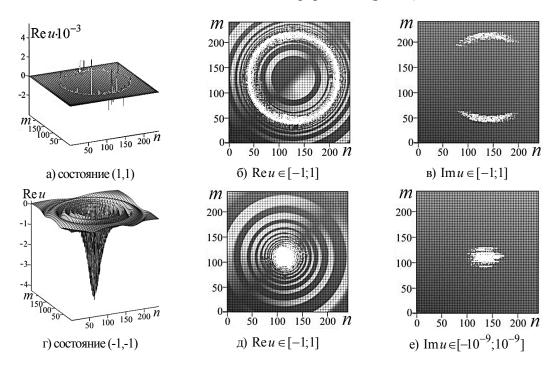


Рис. 2. Суперпозиционные состояния кубитов отдельной структуры (кругового цилиндра). Поведение Re u (а, г) и сечений (вид сверху) (б, в, д, е) в состояниях: (1,1) - (a, б, в); (-1,-1) - (r, д, e).

деформации для состояния (1,1) (рис. 2, δ , ϵ) близки к состоянию (0,0) (рис. 1, δ , δ). Характерные особенности поведения сечений поля деформации для состояния (-1,-1) (рис. 2, δ , ϵ) близки к состояниям (-1,0) (рис. 1, 3, n), (0,-1) (рис. 1, u, u). Однако поведение Reu для суперпозиционного состояния (-1,-1) (рис. 2, ϵ) существенно отличается от характерного поведения Reu всех других суперпозиционных состояний кубитов (1,1) (рис. (2,a)), (1,-1), (-1,1)). Вместо структуры типа круговой стохастической дислокации (рис. (2,a)) возникает структура типа стохастической воронки (рис. (2,a)). При этом амплитуды (2,a)0 и (2,a)1 при для состояния (2,a)2 существенно меньше амплитуд для других состояний кубитов.

Фрактальные связанные структуры с начальными состояниями кубитов отдельных структур. Рассмотрим модельные фрактальные связанные структуры (I, II), (II, I), состоящие из двух отдельных структур (I) и (II) с одинаковыми начальными кубитными состояниями (0,0). По аналогии с (1)–(3) нелинейные уравнения для безразмерной комплексной функции смещения u узла решетки имеют вид

$$u = \sum_{i=1}^{2} u_{Ri}; \quad u_{Ri} = R_i k_{ui}^2 (1 - 2\operatorname{sn}^2 (u - u_{0i}, k'_{ui})); \tag{5}$$

$$k_{ui}^2 = (1 - \alpha_i) / Q_i; \quad k'_{ui} = (1 - k_{ui}^2)^{1/2}; \quad p_i = p_{0i} + p_{1i}n + p_{2i}m + p_{3i}j;$$
 (6)

$$Q_{i} = p_{i} - b_{1i}(n - n_{0i})^{2} / n_{ci}^{2} - b_{2i}(m - m_{0i})^{2} / m_{ci}^{2} - b_{3i}(j - j_{0i})^{2} / j_{ci}^{2}.$$
 (7)

Здесь все параметры имеют тот же смысл, что и для выражений (1)–(3). Параметры R_i (i=1,2) определяют ориентацию полей деформации отдельных структур в связанной системе. Для отдельных структур (I) и (II) полям деформаций $u = u_{R1}$ и $u = u_{R2}$ соответствуют матрицы \mathbf{M}_{R1} и \mathbf{M}_{R2} , элементы которых находятся независимо друг от друга методом итераций. При этом итерационная процедура по индексу n для уравнений (5)–(7) моделирует два независимых стохастических процесса на прямоугольной дискретной решетке с размерами $N_1 \times N_2$.

Ранее в работе [5] вводились упорядоченные операторы полей смещений связанной структуры как суммы операторов отдельных структур. Здесь для суммы матриц \mathbf{M}_{R1} , \mathbf{M}_{R2} выполняется соотношение

$$\mathbf{M}_{R1} + \mathbf{M}_{R2} = \mathbf{M}_{R2} + \mathbf{M}_{R1}. \tag{8}$$

Полям деформаций для связанных структур (I,II), (II,I) соответствуют упорядоченные операторы

$$u = u_{\text{(I,II)}} = u_{R1} + u_{R2}, \quad u = u_{\text{(II,I)}} = u_{R2} + u_{R1}$$
 (9)

и матрицы $\mathbf{M}_{(\mathrm{I},\mathrm{II})}$, $\mathbf{M}_{(\mathrm{II},\mathrm{I})}$, элементы которых находятся методом итераций. Итерационная процедура по индексу n для уравнений (5)–(7) моделирует два других независимых стохастических процесса для матриц $\mathbf{M}_{(\mathrm{I},\mathrm{II})}$, $\mathbf{M}_{(\mathrm{II},\mathrm{I})}$. При этом выполняются соотношения

$$\mathbf{M}_{(I,II)} = \mathbf{M}_{R1} + \mathbf{M}_{R2} = \mathbf{M}_{R2} + \mathbf{M}_{R1} = \mathbf{M}_{(II,I)}; \quad \mathbf{M}_{(I,II)} - \mathbf{M}_{(II,I)} = 0.$$
 (10)

Для описания отклонения поля деформации связанных структур (I,II) и (II,I) вводим упорядоченный оператор

$$u_{\delta} = (u_{R1} + f_2(u_{R2})) - (u_{R2} + f_1(u_{R1})), \qquad (11)$$

которому соответствует матрица \mathbf{M}_{δ} . Итерационная процедура по индексу n моделирует стохастический процесс для матрицы \mathbf{M}_{δ} , который не совпадает со стохастическими процессами для матриц $\mathbf{M}_{(\mathrm{LII})}$, $\mathbf{M}_{(\mathrm{ILI})}$, \mathbf{M}_{R1} , \mathbf{M}_{R2} . При этом

$$\mathbf{M}_{\delta} \neq \mathbf{M}_{\text{(LII)}} - \mathbf{M}_{\text{(ILI)}}; \quad \mathbf{M}_{\delta} \neq 0.$$
 (12)

Из (12) следует, что стохастические процессы для матриц $\mathbf{M}_{(\mathrm{I},\mathrm{II})}$, $\mathbf{M}_{(\mathrm{II},\mathrm{I})}$ становятся зависимыми. Если в (11) положить $f_2(u_{R2}) = u_{R2}$, $f_1(u_{R1}) = u_{R1}$, то $\mathbf{M}_{(\mathrm{I},\mathrm{II})} = \mathbf{M}_{(\mathrm{II},\mathrm{I})}$, что подтверждает условия независимости стохастических процессов (10).

Аттракторы поля деформации связанной фрактальной структуры располагаются на поверхности, ядро которой определяется из условия

$$Q_1 \cdot Q_2 = 0. \tag{13}$$

При численном моделировании полагалось, что α_i =0.5, u_{0i} =29.537, p_{0i} =1.0423, b_{1i} = b_{2i} =1, n_{0i} =121.1471, m_{0i} =120.3267, n_{c1} = m_{c1} =57.4327, j_{0i} =31.5279, j_{ci} =11.8247, p_{1i} = p_{2i} = p_{3i} =0, b_{3i} =0. При этом во фрактальных связанных структурах (I,II) и (II,I) структура (I) представляет собой круговой цилиндр, а структура (II) – эллиптический цилиндр с переменными полуосями n_{c2} , m_{c2} . Переменные полуоси выбирались так, чтобы площадь сечения эллипса S= $\pi n_{c2} m_{c2}$ не изменялась и равнялась площади сечения кругового цилиндра S=824.6316 π из работ [2, 3]. Для эллиптического цилиндра (II) полуоси n_{c2} , m_{c2} задавались следующим образом:

вариант 1 $-n_{c2} = 43.0746$, $m_{c2} = 19.1443$ (эллиптический цилиндр находится внутри кругового цилиндра);

вариант 2 — $n_{c2} = 55.2537$, $m_{c2} = 14.9245$ (эллиптический цилиндр приближается к круговому цилиндру вдоль оси On);

вариант 3 — $n_{c2} = 119.9327$, $m_{c2} = 6.8758$ (эллиптический цилиндр выходит за границы кругового цилиндра вдоль оси On).

На рис. З показано поведение аттракторов для всех трех вариантов фрактальных структур (I,II) и комплексного поля деформации $u_{(I,II)}$. Различное поведение аттракторов (рис. З, a, δ , ϵ) и сечений комплексного поля деформации (рис. З, ϵ -u) подтверждают стохастический характер поля деформации структуры (I,II) и её зависимости от полуосей эллиптического цилиндра (II). Поведение поля деформации структуры (II,I) в данной работе не приводится. Однако выполненные исследования позволяют сделать оценку отклонений (12) ${\rm Re}\,\mathbf{M}_\delta \approx 10^{-9}$, ${\rm Im}\,\mathbf{M}_\delta \approx 10^{-25}$, что указывает на зависимость стохастических процессов в (11).

В результате итерационного процесса формируются элементы случайных матриц, которые зависят от различных кубитных состояний отдельных структур в связанной структуре. Случайные матрицы используются для описания квантового хаоса [6]. При этом возникает необходимость использования коммутаторов и антикоммутаторов, произведений отдельных операторов полей деформаций.

Далее рассмотрим фрактальные связанные структуры (III) и (IV), поля деформаций которых u_3 и u_4 описываются произведением полей деформаций отдельных структур (I) и (II) с одинаковыми начальными кубитными состояниями (0,0). Полям деформаций структур (III) и (IV) соответствуют матрицы

$$\mathbf{M}_{3} = \mathbf{M}_{R1} \cdot \mathbf{M}_{R2}, \quad \mathbf{M}_{4} = \mathbf{M}_{R2} \cdot \mathbf{M}_{R1}.$$
 (14)

Здесь символ «точка» описывает операцию обычного матричного умножения.

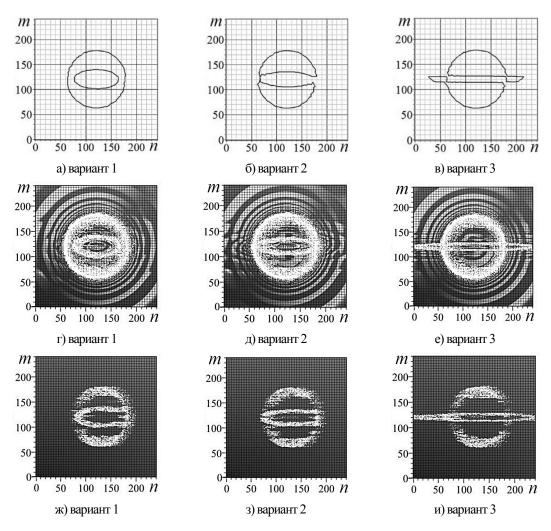


Рис. 3. Поведение аттракторов (а, б, в) и поля деформации u связанной структуры (I,II): $(\Gamma, \mu, e) - \operatorname{Re} u_{(I,II)} \in [-1;1]$, $(\mu, \mu, e) - \operatorname{Im} u_{(I,II)} \in [-1;1]$ сечения (вид сверху).

На рис. 4 показано поведение комплексного поля деформации для структур (III) и (IV). При этом были выбраны параметры структуры (II), соответствующие варианту 2. Аттракторы структур (III) и (IV) совпадают с аттрактором из рис. 3, δ . Сечения (рис. 4, δ , δ), проекции на плоскость nOu (рис. 4, a, ϵ) подтверждают стохастическое и фрактальное поведение поля деформации структуры (III), которое существенно отличается от поведения поля деформации структуры (IV) (рис. 4, ϵ , ϵ). Это подтверждает не коммутативность операции обычного матричного умножения

$$\mathbf{M}_{3} - \mathbf{M}_{4} = \mathbf{M}_{R1} \cdot \mathbf{M}_{R2} - \mathbf{M}_{R2} \cdot \mathbf{M}_{R1} \neq 0$$
. (15)

Изменение операции обычного матричного умножения на скалярное умножение комплексных полей деформации приводит к замене связанных структур (III) и (IV) на структуры (V) и (VI). При этом итерационная процедура по индексу n моделирует связанные (зависимые) стохастические процессы исходных независимых стохастических процессов для отдельных структур (I) и (II) с одинаковыми начальными

кубитными состояниями (0,0). Поля деформации структур (V) и (VI) описываются функциями

$$u_5 = u_{R1} f_5(u_{R2}), \quad u_6 = u_{R2} f_6(u_{R1}),$$
 (16)

которым соответствуют матрицы \mathbf{M}_5 , \mathbf{M}_6 . Если при моделировании использовать независимые итерационные процессы для структур (I) и (II), то

$$f_5(u_{R2}) = u_{R2}, \ f_6(u_{R1}) = u_{R1}, \ u_5 = u_{R1}u_{R2} = u_{R2}u_{R1} = u_6$$
 (17)

и $M_5 = M_6$. Равенство матриц подтверждает независимость итерационных процессов.

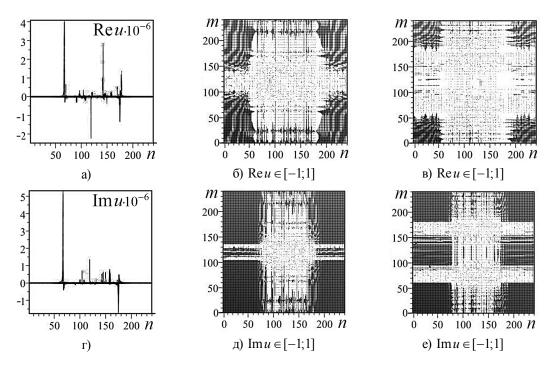


Рис. 4. Поля деформации структур (III), (IV): $u = u_3$ (a, г) – проекции на плоскость nOu, (б, д) – сечения (вид сверху); $u = u_4$ (в, е) – сечения (вид сверху).

На рис. 5 показано поведение комплексного поля деформации для структур (V) и (VI). При этом были выбраны параметры структуры (II), соответствующие варианту 2. Аттракторы структур (V) и (VI) совпадают с аттрактором из рис. 3 б. Сечения (рис. 5, δ , δ), проекции на плоскость nOu (рис. 5, a, ϵ) подтверждают другое (по сравнению с рис. 4) стохастическое и фрактальное поведение поля деформации структуры (V), которое также существенно отличается от поведения поля деформации структуры (VI) (рис. 5, ϵ , ϵ). Это связано с зависимостью рассматриваемых стохастических процессов, т.е. $\mathbf{M}_5 \neq \mathbf{M}_6$.

Фрактальные связанные структуры с различными суперпозиционными состояниями кубитов отдельных структур. Далее рассмотрим суперпозиционные состояния кубитов фрактальных связанных структур (V) и (VI). Поля деформаций этих структур описываются функциями

$$u_5 = u_{R1} f_5(u_{R2}), \quad u_6 = u_{R2} f_6(u_{R1})$$
 (18)

с соответствующими матрицами ${\bf M}_5$, ${\bf M}_6$, где реализована операция скалярного умножения комплексных полей деформации отдельных структур (I), (II). При этом итерационная процедура по индексу n моделирует связанные (зависимые) стохастические

процессы исходных независимых стохастических процессов для структур (I) и (II), поля деформаций которых описываются функциями $u=u_{R1}$ и $u=u_{R2}$.

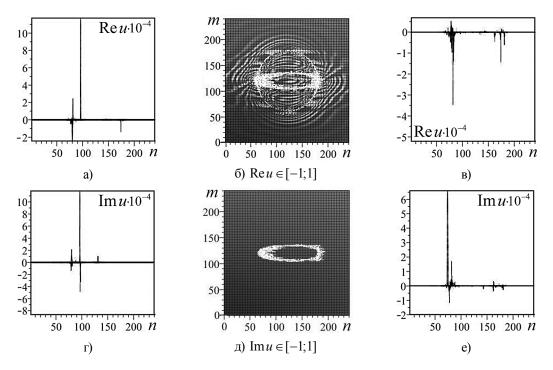


Рис. 5. Поля деформации структур (V), (VI): $u = u_5$ (a, г) – проекции на плоскость nOu, (б, д) – сечения (вид сверху); $u = u_6$ (в, е) – проекции на плоскость nOu.

В качестве примера на рис. 6 показано поведение комплексного поля деформации для структуры (V). При этом отдельная структура (I) представляет собой круговой цилиндр с параметрами как и для рис. 1, а параметры отдельной структуры (II) цилиндр) соответствуют варианту 2 (эллиптический приближается к круговому цилиндру вдоль оси *On*). В связанной структуре (V) отдельные структуры (I), (II) имеют одинаковые суперпозиционные кубитные состояния (1,1) (рис. 6, a, δ , c, δ) и (-1,-1) (рис. 6, e, e). Поведение поля деформации связанной структуры (V) с одинаковыми начальными кубитными состояниями (0,0) дано на рис. 5, a, b, c, d. Наличие одинаковых суперпозиционных кубитных состояний (1,1) отдельных структур в связанной системе (рис. 6, a, δ , ϵ , δ) приводит к изменению комплексного поля деформации по сравнению с рис. 5, a, b, c, d: наблюдается уменьшение амплитуд пиков, смещение пиков (рис. 6, a, δ), изменение структуры (рис. 6, г, д). Ярко выраженной особенностью поведения поля деформации связанной структуры (V) с одинаковыми суперпозиционными состояниями (-1,-1) отдельных структур является отсутствие мнимой части функции смещения во всей области $(Im u_5 = 0)$, что свидетельствует об отсутствии эффективного затухания. Это дает интерпретировать связанную структуру (V) суперпозиционными состояниями (-1,-1) отдельных структур (I), (II) как ячейку памяти. Для $Re u_5$ характерно наличие уширенного стохастического пика вверх (рис. 6, θ). При этом структура сечения (рис. 6, e) для состояния (-1, -1) отличается от структуры сечения (рис. 6, 2) для состояния (1,1).

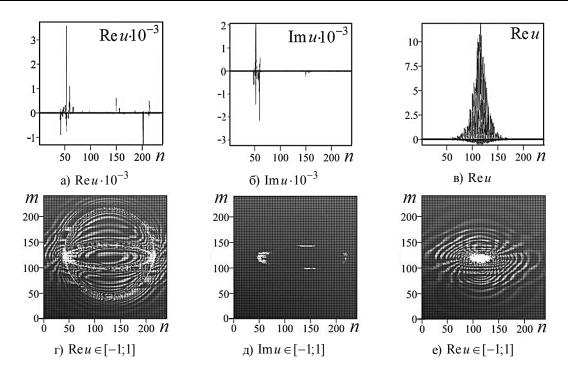


Рис. 6. Поведение смещения u фрактальной связанной структуры (V): отдельные структуры (I) и (II) имеют одинаковые суперпозиционные кубитные состояния: $(1,1) - (a, \delta, \Gamma, \chi)$; (-1,-1) - (B, e).

Переходы отдельных структур из одного кубитного состояния в другое могут быть реализованы с помощью дополнительного (внешнего или внутреннего) воздействия.

Аналогично исследовалось поведение поля деформации связанной структуры (VI) в зависимости от кубитных состояний отдельных структур (II), (I). В общем случае поле деформации связанной структуры (VI) является комплексным. При этом выполняются условия

$$u_6 - u_5 = u_{R2} f_6(u_{R1}) - u_{R1} f_5(u_{R2}) \neq 0, \quad \mathbf{M}_6 - \mathbf{M}_5 \neq 0,$$
 (18)

что связано с зависимостью рассматриваемых стохастических процессов. Это свидетельствует о том, что операторы полей смещений отдельных структур (II), (I) и (I),

(II) не коммутируют в связанных структурах (VI) и (V). Как и для структуры (V) особенностью поведения поля деформации связанной структуры (VI) с одинаковыми суперпозиционными состояниями (-1,-1) отдельных структур является отсутствие эффективного затухания во всей области ($\operatorname{Im} u_6 = 0$). Для $\operatorname{Re} u_6$ также характерно наличие уширенного стохастического пика со структурой близкой к пику $\operatorname{Re} u_5$ (рис. 6, θ), но $\operatorname{Re} u_6 - \operatorname{Re} u_5 \neq 0$.

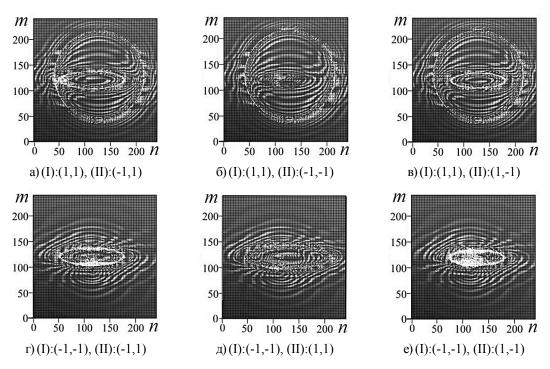


Рис. 7. Поведение сечений $\text{Re } u \in [-1;1]$ (вид сверху) для фрактальной связанной структуры (V). Отдельные структуры (I) и (II) имеют различные суперпозиционные состояния кубитов.

Выводы. Методом численного моделирования исследовано поведение поля деформации как отдельных, так и связанных модельных фрактальных структур цилиндрического различных (начальные, основные суперпозиционные) кубитных состояниях Показано, что при изменении кубитных состояний наблюдаются особенности поведения комплексного поля деформации отдельной структуры. Регулярное поведение внутренней области Reu ограничено стохастической границей (стохастическим кольцом), при этом вогнутая часть внутренней области изменяется на выпуклую и далее на выпукло-вогнутую. Для внешней области Reu характерно волнообразное поведение. Такое поведение интерпретацию внутренней области как мембраны с возможной перестройкой её состояний за счет изменения состояний кубитов. Для Im u характерно стохастическое поведение, локализованное в области граничных колец с разрывами, при этом во внутренней и внешней областях колец Im u = 0.

Для фрактальных связанных структур с начальными состояниями кубитов отдельных структур рассмотрено поведение аттракторов и комплексного поля деформации. Показано, что поведение поля деформации существенно зависит от выбора стохастических процессов, реализуемых в процессе итераций. В качестве примеров исследованы особенности поведения полей деформаций, возникающих в

результате суммы, скалярного и матричного произведений независимых и зависимых стохастических процессов.

Рассмотрены фрактальные связанные структуры с различными суперпозиционными состояниями кубитов отдельных структур. Показано, что наличие одинаковых суперпозиционных кубитных состояний отдельных структур в связанной системе приводит к изменению комплексного поля деформации: наблюдается уменьшение амплитуд пиков, смещение пиков, изменение структуры. Ярко выраженной особенностью поведения поля деформации связанной структуры с одинаковыми суперпозиционными состояниями (-1,-1) отдельных структур является отсутствие эффективного затухания (Im u = 0), что позволяет интерпретировать такую структуру как ячейку памяти.

Изменяя суперпозиционные кубитные состояния отдельных структур можно изменять, контролировать поведение комплексного поля деформации связанной структуры. При этом для сечений Reu наблюдается перестройка структуры внутренней области с образованием стохастических граничных колец, эффект перемешивания отдельных траекторий. Переходы отдельных структур из одного кубитного состояния в другое могут быть реализованы с помощью дополнительного (внешнего или внутреннего) воздействия.

В общем случае операторы полей смещений связанных структур зависят от кубитных состояний отдельных структур и не коммутируют.

Результаты могут быть использованы при описании нейронных сетей с переменными параметрами, в медицине при моделировании кровеносных сосудов, для квантовой обработки информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Абрамова О.П. Упорядочение операторов полей смещений отдельных квантовых точек, эллиптических цилиндров в связанных фрактальных структурах / О.П. Абрамова // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. 2018. № 1. С. 3-14.
- Abramova O.P. Effect of Ordering of Displacement Fields Operators of Separate Quantum Dots, Elliptical Cylinders on the Deformation Field of Coupled Fractal Structures / O.P. Abramova, A.V. Abramov // C.H. Skiadas and I. Lubashevsky (eds.), 11th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG 2019. – P. 15-26.
- 3. Абрамова О.П. Комплексные нулевые операторы в связанной фрактальной структуре с элементами цилиндрического типа / О.П. Абрамова // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. 2019. № 1. С. 25-35.
- 4. Abramov V.S. Quantum Dots in a Fractal Multilayer System / V.S. Abramov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2017. No 81(5). P. 625-632.
- Abramova O.P. Coupled Fractal Structures with Elements of Cylindrical Type / O.P. Abramova, A.V. Abramov // C.H. Skiadas and Y. Dimotikalis (eds.), 12th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG 2020. – P. 15-26.
- 6. Stöckmann H.-J. Quantum Chaos. An Introduction / H.-J. Stöckmann. Philipps-Universität Marburg, Germany, 2007. 384 p.
- 7. Омельянчук А.Н. Квантовые когерентные явления в джозефсоновских кубитах / А.Н. Омельянчук, Е.В. Ильичев, С.Н. Шевченко. – К.: Наукова думка, 2013. – 168 с.
- 8. Федоров М.Н. Кутриты и кукварты в спонтанном параметрическом рассеянии света, корреляции и перепутывание состояний / М.Н. Федоров, И.А. Волков, Ю.М. Михайлова // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2012. Т. 142, вып. 1(7). С. 20–43.
- 9. Nielsen M. Quantum Computation and Quantum Information / M. Nielsen, I. Chuang. Cambridge University Press, New York, 2010. 698 p.
- 10. Boumeister D. Physics of Quantum Information / D. Boumeister, A. Eckert, A. Zeilinger. Springer, New York, 2001. 325 p.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

- 11. Ozhigov Y. Quantum Computers Speed Up Classical with Probability Zero / Y. Ozhigov // Chaos Solitons and Fractals. 1999. No 10. P. 1707-1714.
- 12. Castelvecchi D. Quantum computers ready to leap out of the lab / D. Castelvecchi // Nature. 2017. No 541. P. 9-10.
- 13. Нелинейности в периодических структурах и метаматериалах / под ред. Ю.С. Кившаря и Н.Н. Розанова. М.: Физматлит, 2014. 384 с.
- 14. Abramov V.S. Active Nanoobjects, Neutrinos and Higgs Fields in Anisotropic Models of Fractal Cosmology / V.S. Abramov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. 2019. Vol. 83, No 12. P. 1516-1520.
- Abramov V.S. Active Nanoobjects, Neutrino and Higgs Boson in a Fractal Models of the Universe / V.S. Abramov //: C.H. Skiadas and Y. Dimotikalis (eds.), 12th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG 2020. – P. 1-14.
- 16. Абрамов В. С. Перестройка стохастического состояния поля деформации в модельной многослойной наносистеме / В.С. Абрамов // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. 2014. Вып. 2. С. 81-89.

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

DEFORMATION FIELD AND QUBIT STATES OF FRACTAL STRUCTURES WITH ELEMENTS OF CYLINDRICAL TYPE

O.P. Abramova

By the numerical modelling method the behavior of the deformation field of the coupled fractal structures (circular and elliptical cylinders) in various (initial, basic, superpositional) qubit states was investigated. It is shown, that for the considered structures, the behavior of the deformation field essentially depends on the choice of stochastic processes (realized during iterations) and on the states of the qubit in the perpendicular plane to the axis of the cylinder. It is shown that the structure of the complex deformation field for a circular (elliptical) cylinder essentially depends on the initial basic, superposition states of the qubit. Due to the presence of various qubit states for coupled (using the example of circular and elliptic cylinders) fractal structures, the appearance of random matrices during iterations is characteristic. There is a need to use commutators and anti-commutators, products of separate deformation field operators. At this, the structure of the complex deformation field has own characteristic features of behavior.

Keywords: fractal structure, qubits, random matrices, complex deformation field, ordering of operators, quantum chaos.

Абрамова Ольга Петровна

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

E-mail: oabramova@ua.fm

Abramova Olga Petrovna

Candidate of Physics and Mathematical Sciences, Docent;

Donetsk National University, Donetsk, DPR.

УДК 531.38

АЛГЕБРАИЧЕСКИЕ ИНВАРИАНТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В РЕШЕНИИ УРАВНЕНИЙ КИРХГОФА-ПУАССОНА

© 2020. A.B. Зыза, Е.С. Платонова

В работе исследуются условия существования обобщенного класса полиномиальных решений дифференциальных уравнений задачи о движении гиростата в поле действий потенциальных и гироскопических сил. Построено новое частное решение рассматриваемой задачи, которое описывается элементарными функциями времени.

Ключевые слова: уравнения Кирхгофа-Пуассона, полиномиальное решение, инвариантные соотношения, первые интегралы, потенциальные и гироскопические силы, гиростат.

Введение. Моделирование движений гиростата, имеющего неподвижную точку, под действием достаточно широкого класса сил приводит к исследованию решений систем обыкновенных дифференциальных уравнений высокого порядка. К таким системам относятся уравнения Кирхгофа-Пуассона задачи о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил [1, 2].

Известно, что при произвольных значениях параметров этой задачи, уравнения движения не интегрируемы в квадратурах [3]. Это обстоятельство затрудняет решение указанной задачи динамики гиростата и объясняет актуальность построения частных решений в замкнутом виде, либо исследование ее численным интегрированием с помощью компьютерных средств [4–6]. Актуальность исследования таких частных решений связана не только с возможностью на основании уравнений П.В. Хараламова [7] установить свойства движения тела, но исследовать с помощью первого метода Ляпунова поведение интегральных кривых в окрестностях частных решений [1].

Среди частных решений дифференциальных уравнений задачи о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил отдельно выделяют решения различной полиномиальной структуры, большинство из которых являются обобщением решений полиномиального вида классической задачи динамики твердого тела и задачи движения тяжелого гиростата [8–17].

В данной статье продолжено изучение нового полиномиального класса решений, начатое в работе [13], который обобщает [17, 18] класс решений полиномиальной структуры А.И. Докшевича. Функции, задающие инвариантные соотношения исследуемого класса решений, являются алгебраическими многочленами от первой компоненты вектора угловой скорости гиростата. Получено новое решение указанной выше задачи.

Постановка задачи. Вид обобщенного полиномиального класса решений Докшевича. Рассмотрим движение заряженного и намагниченного гиростата с неподвижной точкой под действием потенциальных и гироскопических сил. Потенциальные силы возникают при взаимодействии магнитов с постоянным магнитным полем, электрических зарядов с электрическим полем и ньютоновском притяжении. Центры ньютоновского и кулоновского притяжений лежат на оси, проходящей через неподвижную точку и параллельной вектору, характеризующему направлениепостоянного магнитного поля. Гироскопические силы определяются лоренцовым воздействием магнитного поля на движущиеся в пространстве

электрические заряды и циклическим движением роторов в теле – носителе. Уравнения рассматриваемого движения гиростата относятся к уравнениям класса Кирхгофа [2] и в векторном виде с учетом ньютоновских сил имеют вид

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

Уравнения (1) допускают три первых интеграла

$$(A\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\omega}) - 2(\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{v}) + (C\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{v}) = 2E_0, \ \ 2(A\boldsymbol{\omega} + \boldsymbol{\lambda}) \cdot \boldsymbol{v} - (B\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{v}) = 2k_0,$$
 (2)
$$\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{v} = 1.$$

В (1), (2) обозначено: $\boldsymbol{\omega} = (p,q,r)$ – угловая скорость гиростата; $\boldsymbol{v} = (v_1,v_2,v_3)$ – единичный вектор, характеризующий направление оси симметрии силовых полей; $\boldsymbol{\lambda} = (\lambda_1,\lambda_2,0)$ – гиростатический момент; $\boldsymbol{s} = (s_1,s_2,0)$ – вектор обобщённого центра масс; A – тензор инерции гиростата, построенный в неподвижной точке; B и C – симметричные матрицы третьего порядка; точка над переменными обозначает относительную производную; E_0 и k_0 – постоянные интегралов.

Запишем уравнение (1) и интегралы (2) в скалярном виде, полагая

$$A = diag(A_1, A_2, A_3), B = diag(B_1, B_2, B_3), C = diag(C_1, C_2, C_3)$$
:

$$A_{1}\dot{p} = (A_{2} - A_{3})qr + B_{3}qv_{3} - B_{2}rv_{2} + (C_{3} - C_{2})v_{2}v_{3} + \lambda_{2}r + s_{2}v_{3},$$

$$A_{2}\dot{q} = (A_{3} - A_{1})pr + B_{1}rv_{1} - B_{3}pv_{3} + (C_{1} - C_{3})v_{1}v_{3} - \lambda_{1}r - s_{1}v_{3},$$

$$A_{3}\dot{r} = (A_{1} - A_{2})pq - B_{1}qv_{1} + B_{2}pv_{2} + (C_{2} - C_{1})v_{1}v_{2} + \lambda_{2}q - \lambda_{2}p + s_{1}v_{2} - s_{2}v_{1};$$

$$(3)$$

$$\dot{v}_1 = rv_2 - qv_3, \ \dot{v}_2 = pv_3 - rv_1, \ \dot{v}_3 = qv_1 - pv_2;$$
 (4)

$$A_{1}p^{2} + A_{2}q^{2} + A_{3}r^{2} - 2(s_{1}v_{1} + s_{2}v_{2}) + C_{1}v_{1}^{2} + C_{2}v_{2}^{2} + C_{3}v_{3}^{2} = 2E_{0},$$

$$2(A_{1}p + \lambda_{1})v_{1} + 2(A_{2}q + \lambda_{2})v_{2} + 2A_{3}rv_{3} - B_{1}v_{1}^{2} - B_{2}v_{2}^{2} - B_{3}v_{3}^{2} = 2k_{0},$$

$$v_{1}^{2} + v_{2}^{2} + v_{3}^{2} = 1.$$
(5)

Поставим задачу об исследовании условий существования у уравнений (3), (4) решений вида

$$q = Q(p) = \sum_{i=0}^{n} b_i p^i, \qquad r^2 = R(p) = \sum_{j=0}^{m} c_j p^j, \qquad v_1 = \varphi(p) = \sum_{i=0}^{l} a_i p^i,$$

$$v_2 = \psi(p) = \sum_{j=0}^{n_1} g_j p^j, \qquad v_3 = \frac{\varkappa(p)}{p} \sqrt{R(p)}, \qquad \varkappa(p) = \sum_{i=0}^{m_1} f_i p^i,$$
(6)

где n, m, l, n_1, m_1 — натуральные числа; b_i, c_j, a_i, g_j, f_i — параметры, подлежащие определению. Если свободный член полинома $\mathfrak{w}(p)f_0=0$, то указанным классом частных решений в задаче о движении тяжёлого гиростата описывается решение А.И. Докшевича [18]. При $f_0=0$ условие существования решения (6) для уравнений (1) полностью изучены в работе [9]. Поэтому в дальнейших исследованиях считаем $f_0\neq 0$.

Подставим выражения (6) в уравнения (3), (4) и геометрический интеграл из (5)

$$\dot{p} = (p\psi(p) - Q(p)\varkappa(p)(p\varphi'(p))^{-1}\sqrt{R(p)};\tag{7}$$

$$\psi'p(p\psi(p) - Q(p)\varkappa(p)) = \varphi'(p)D(p)p, D(p) = \varkappa(p) - \varphi(p),$$

$$(R(p)\varkappa^{2}(p)p^{-2})'D(p)p = 2\psi'(p)\varkappa(p)(Q(p)\varphi(p) - p\psi(p));$$
(8)

$$A_{1}D(p)p = \psi'(p)\{((C_{3} - C_{2})\psi(p) + B_{3}Q(p) + s_{2})x(p) + ((A_{2} - A_{3})Q(p) - B_{2}\psi(p) + \lambda_{2})p\},\$$

$$A_{2}Q'(p)D(p)p = \psi'(p)\{((C_{1} - C_{3})\varphi(p) - B_{3}p - s_{1})x(p) + (B_{1}\varphi(p) + (A_{3} - A_{1})p - \lambda_{1})p\},\$$

$$A_{3}R'(p)D(p) = 2\psi'(p)\{((C_{2} - C_{1})\psi(p) - B_{1}Q(p) - s_{2})\varphi(p) + (B_{2}\psi(p) + (A_{1} - A_{2})Q(p) - \lambda_{2})p + s_{1}\psi(p) + \lambda_{1}Q(p)\};$$

$$(\varphi^{2}(p) + \psi^{2}(p) - 1)p^{2} + R(p)x^{2}(p) = 0.$$
(10)

В уравнениях (7)–(9) штрихом обозначено дифференцирование по переменной р. Если функции $Q(p), R(p), \varphi(p), \psi(p), \varkappa(p)$ определены, то зависимость p = p(t) от времени t устанавливается из дифференциального уравнения (7).

Новое частное решение. Рассмотрим случай, когда степени полиномов решения (6) таковы: n=2, m=4, l=1, $n_1=2$, $m_1=1$.

Тогда решение (6) примет вид

$$q = Q(p) = b_{2}p^{2} + b_{1}p + b_{0},$$

$$r^{2} = R(p) = c_{4}p^{4} + c_{3}p^{3} + c_{2}p^{2} + c_{1}p + c_{0},$$

$$v_{1} = \varphi(p) = a_{1}p + a_{0}, \qquad v_{2} = \psi(p) = g_{2}p^{2} + g_{1}p + g_{0}, \qquad v_{3} = \frac{\varkappa(p)}{p}\sqrt{R(p)},$$

$$\varkappa(p) = f_{1}p + f_{0}.$$

$$(11)$$

Подставим выражения для компоненты векторов ω, v из (11) в уравнения движения (8), (9) и геометрический интеграл (10). Требование того, чтобы полученные равенства были тождествами по р приводит к системе условий на параметры задачи и параметры решения (11):

$$B_{3}b_{2} + \alpha g_{2})f_{1} - B_{2}g_{2} + (A_{2} - A_{3})b_{2} = 0,$$

$$(B_{3}b_{1} + \alpha g_{1})f_{1} + (B_{3}b_{2} + \alpha g_{2})f_{0} + (A_{2} - A_{3})b_{1} - B_{2}g_{1} = 0,$$

$$A_{1}(f_{1} - a_{1}) - 2g_{2}d_{1} = 0, \qquad A_{1}(f_{0} - a_{0}) - g_{1}d_{1} - 2g_{2}d_{0} = 0, \qquad g_{1}d_{0} = 0,$$

$$g_{2} - b_{2}f_{1} = 0, \qquad g_{1} - b_{1}f_{1} - b_{2}f_{0} = 0, \qquad A_{1}(g_{0} - b_{0}f_{1} - b_{1}f_{0}) - a_{1}d_{1} = 0,$$

$$A_{1}b_{0}f_{0} + a_{1}d_{0} = 0, \qquad 2c_{4}f_{1}d_{1} - A_{1}(b_{2}a_{1} - g_{2}) = 0,$$

$$(3c_{3}f_{1} + 2c_{4}f_{0})d_{1} + 4c_{4}f_{1}d_{0} - 2A_{1}(b_{1}a_{1} + b_{2}a_{0} - g_{1}) = 0,$$

$$(c_{3}f_{0} + 2c_{2}f_{1})d_{1} + (3c_{3}f_{1} + 2c_{4}f_{0})d_{0} - 2A_{1}(b_{0}a_{1} + b_{1}a_{0} - g_{0}) = 0,$$

$$(c_{3}f_{0} + 2c_{2}f_{1})d_{0} - 2A_{1}b_{0}a_{0} = 0, \qquad c_{1} = 0, \qquad c_{0} = 0,$$

$$(2f_{0} + 2c_{2}f_{1})d_{0} - 2A_{1}b_{0}a_{0} = 0, \qquad c_{1} = 0, \qquad c_{0} = 0,$$

$$(2A_{2}b_{2}d_{1} - A_{1}(\beta a_{1} - B_{3})f_{1} + B_{1}a_{1} + A_{3} - A_{1}) = 0,$$

$$A_{2}(b_{1}d_{1} + 2b_{2}d_{0}) - A_{1}((\beta a_{0} - s_{1})f_{1} + (\beta a_{1} - B_{3})f_{0} + B_{1}a_{0} - \lambda_{1}) = 0,$$

$$A_{2}b_{1}d_{0} - A_{1}(\beta a_{0} - s_{1})f_{0} = 0,$$

$$2A_{3}c_{4}d_{1} - A_{1}\left((A_{1} - A_{2})b_{2} + B_{2}g_{2} - ((\alpha + \beta)g_{2} + B_{1}b_{2})a_{1}\right) = 0,$$

$$A_{3}(3c_{3}d_{1} + 4c_{4}d_{0}) -$$

$$-2A_{1}\left((A_{1} - A_{2})b_{1} + B_{2}g_{1} - ((\alpha + \beta)g_{1} + B_{1}b_{1})a_{1} - ((\alpha + \beta)g_{2} + B_{1}b_{2})a_{0} + s_{1}g_{2} + \lambda_{1}b_{2}\right) = 0,$$

$$A_{3}(2c_{2}d_{1} + 3c_{3}d_{0}) + 2A_{1}\left((\alpha + \beta)g_{0} + B_{1}b_{0} + s_{2}\right)a_{1} + ((\alpha + \beta)g_{1} + B_{1}b_{1})a_{0} -$$

$$-B_{2}g_{0} + \lambda_{2} + (A_{2} - A_{1})b_{0} - \lambda_{1}b_{1} - s_{1}g_{1}) = 0,$$

$$A_{3}c_{2}d_{0} + A_{1}\left(((\alpha + \beta)g_{0} + B_{1}b_{0} + s_{2})a_{0} - \lambda_{1}b_{0} - s_{1}g_{0}\right) = 0,$$

$$a_{0}^{2} + g_{0}^{2} + c_{2}f_{0}^{2} - 1 = 0.$$
Recb

Здесь

$$\alpha = C_3 - C_2, \qquad \beta = C_1 - C_3,$$

$$d_1 = (\alpha g_0 + B_3 b_0 + s_2) f_1 + (\alpha g_1 + B_3 b_1) f_0 - B_2 g_0 + (A_2 - A_3) b_0 + \lambda_2,$$

$$d_0 = (\alpha g_0 + B_3 b_0 + s_2) f_0.$$

Система алгебраических уравнений (12) совместна относительно ненулевых параметров A_1 , A_3 , B_3 , b_2 , b_1 , f_1 , a_1 . Запишем её решение так:

$$\beta = C_1 - C_3 = \frac{a_1 A_3 - f_1 A_1}{f_1 a_1^2}, \quad B_1 = \frac{-A_3 a_1^2 + (A_1 - A_3 + B_3 f_1) f_1 a_1 + A_1 f_1^2}{f_1 a_1^2},$$

$$s_1 = \frac{(a_1 A_3 - A_1 f_1) \left((b_2 f_0 + b_1 f_1) a_1 + (b_2 f_0 - b_1 f_1) f_1 \right)}{2b_2 (f_1 a_1)^2}, \quad s_2 = 0, \quad (13)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{2b_2 (f_1 a_1)^2} \left\{ -b_2 f_0 A_3 a_1^3 + \left(b_1 B_3 f_1^2 + \left((A_1 - A_3) b_1 - b_2 f_0 B_3 \right) f_1 + b_2 f_0 A_1 \right) f_1 a_1^2 \right.$$

$$+ \left. (b_1 f_1 - b_2 f_0) (A_3 - B_3 f_1) f_1^2 a_1 + A_2 (b_2 f_0 - b_1 f_1) f_1^3 \right\},$$

$$\lambda_2 = -\frac{(a_1 - f_1) (A_1 + B_3 a_1)}{2b_2 f_1}, \quad g_2 = b_2 f_1, \quad g_1 = b_1 f_1 + b_2 f_0,$$

$$g_0 = -\frac{(a_1 - f_1) a_1 - 2b_2 b_1 f_1 f_0}{2b_2 f_1}, \quad b_0 = 0, \quad c_4 = -b_2^2, \quad c_3 = -2 b_2 b_1,$$

$$c_2 = -\frac{a_1 + b_1^2 f_1}{f_1}, \quad c_1 = 0, \quad c_0 = 0,$$

$$a_0 = \frac{(b_2 f_0 + b_1 f_1) a_1 + (b_2 f_0 - b_1 f_1) f_1}{2b_2 f_1},$$

$$f_0 = \frac{(a_1 - f_1) b_1 f_1 + \sqrt{(4b_2^2 - a_1^2) f_1^2 + (2f_1 - a_1) a_1^3}}{(a_1 - f_1) b_2}.$$

Функцию p = p(t) установим из дифференциального уравнения (7)

$$\dot{p} = \frac{(f_1 - a_1)}{2b_2 f_1} p \sqrt{c_4 p^2 + c_3 p + c_2} \,. \tag{14}$$

Приведем числовой пример действительного решения (11) при выполнении условий (13), (14).

Пусть

$$A_1 = \frac{a}{4},$$
 $A_3 = a,$ $B_3 = b,$ $b_2 = \frac{5a}{b},$ $b_1 = \frac{1}{8},$ $f_1 = -\frac{2a}{b},$ $a_1 = \frac{a}{b},$ $a > 0,$ $b > 0.$ (15)

Тогда из выполнения условий (13) получим значения параметров задачи и запишем само решение (11).

$$A_{2} = a, \qquad \alpha = 0, \qquad \beta = -\frac{3b^{2}}{4a}, \qquad B_{1} = -\frac{11}{4}b, \qquad B_{2} = b,$$

$$s = \left(-\frac{(3+2\delta^{*})b^{2}}{160a}, 0, 0\right), \qquad \lambda = \left(-\frac{13\delta^{*}}{80}b, \frac{3}{16}b, 0\right); \qquad (16)$$

$$q = \frac{5a}{b}p^{2} + \frac{1}{8}p, \qquad r = p\sqrt{\hat{R}(p)},$$

$$\hat{R}(p) = -\frac{25a^{2}}{b^{2}}p^{2} - \frac{5a}{4b}p + \frac{31}{64}, \qquad (17)$$

$$v_{1} = \frac{a}{b}p + \frac{1}{40} + \frac{\delta^{*}}{60}, \qquad v_{2} = -\frac{10a^{2}}{b^{2}}p^{2} + \frac{(2\delta^{*} - 3)a}{6b}p + \frac{23}{160} + \frac{\delta^{*}}{120},$$

$$v_3 = \left(-\frac{2a}{h}p - \frac{1}{20} + \frac{\delta^*}{15}\right)\sqrt{\hat{R}(p)}, \qquad \delta^* = \sqrt{391}.$$

Зависимость p от времени получим обращение интеграла, вытекающего из (14). Имеем

$$-\frac{160a}{3\sqrt{31}b}\ln\left(\frac{\frac{31}{32} - \frac{5a}{4b}p + \frac{\sqrt{31}}{4}\sqrt{\hat{R}(p)}}{p}\right) = t - t_0,$$

где

$$p \in \left(-\frac{(1+4\sqrt{2})b}{40a}; \frac{(4\sqrt{2}-1)b}{40a}\right). \tag{18}$$

На указанном в (18) интервале изменения p подкоренная функция $\hat{R}(p)$ принимает положительные значения. Тем самым устанавливается действительность решения (15)—(18) уравнений (7)—(9).

Построенное решение можно характеризовать как решение с двумя линейными инвариантными соотношениями вида

$$(b_2g_1 - b_1g_2)p + g_2q - b_2v_2 + (b_2g_0 - b_0g_2) = 0, v_1 - a_1p - a_0 = 0,$$

производная которых в силу уравнений (1) не обращается тождественно в ноль. Полученное решение не является частным случаем решения С.В. Сркипник [19, 20].

Выводы. В работе построено новое частное решение обобщённого полиномиального класса Докшевича дифференциальных уравнений задачи о движении гиростата с неподвижной точкой в поле действия полиномиальных и гироскопических сил. Новое решение зависит от семи свободных параметров задачи и решения, и описывается элементарными функциями времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Горр Г.В. Динамика гиростат, имеющего неподвижную точку / Г.В. Горр, А.В. Мазнев. Донецк: Издательство ДонНУ, 2010. 364 с.
- 2. Харламов П.В. О различных представлениях уравнений Кирхгофа / П.В. Харламов, Г.В. Мозалевская, М.Е. Лесина // Механика твердого тела. 2001. Вып. 31. С .3–17.
- 3. Зиглин С.Л. Ветвление решений и несуществование первых интегралов в гамильтоновых системах / С.Л. Зиглин // Функциональный анализ и его приложения. 1982. Т. 16, № 3. С. 30-41.
- 4. Борисов А.В. Динамика твердого тела / А.В. Борисов, И.С. Мамаев. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. 384 с.
- 5. Klein F. Über die Theorie des Kreisels / F. Klein; A. Sommerfeld. New York: Johnson reprint corp., 1965. 996 p.
- 6. Харламов П.В. Современное состояние и перспективы развития классических задач динамики твердого тела / П.В. Харламов // Механика твердого тела. 2000. Вып. 30. С. 1-13.
- 7. Харламов П.В. Лекции по динамике твёрдого тела / П.В. Харламов. Новосибирск: Изд-во Новосибир. ун-та, 1965. 221 с.
- 8. Горр Г.В. Полиномиальные решения в одной задаче о движении гиростата с неподвижной точкой / Г.В.Горр, А.В. Зыза / Изв. РАН. Механика твердого тела. 1998. № 6. С. 12—21.
- 9. Зыза А.В. Об одном классе полиномиальных решений уравнений Кирхгофа/ А.В. Зыза // Вісник Донецького університету. Сер. А: Природничі науки. 2006. Вып. 1. С. 40–46.
- 10. Зыза А.В. Один случай полиномиальных решений уравнений Киргофа-Пуассона / А.В. Зыза // Механика твёрдого тела. 2010. Вып. 40. С. 103–109.
- 11. Зыза А.В. Новое решение уравнений движения гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил / А.В. Зыза // Тр. ИПММ НАН Украины. 2012. Т. 25. С. 92-99.
- 12. Зыза А.В. О полиномиальных решениях с квадратичным инвариантным соотношением уравнений движения гиростата / А.В. Зыза // Механика твердого тела. 2013. Вып. 43. С. 33–42.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

- 13. Зыза А.В. Новый случай интегрируемости уравнений Кирхгофа-Пуассона / А.В. Зыза // Донецького национального университета. Сер. А: Естественные науки. 2014. Вып. 1. С. 43–47.
- 14. Зыза А.В. Полиномиальные решения с линейным инвариантным соотношением уравнений Кирхгофа-Пуассона / А.В. Зыза // Механика твердого тела. 2015. Вып. 45. С. 63–69.
- 15. Зыза А.В. Интегрирование уравнений Кирхгофа-Пуассона на полиномиальных инвариантных соотношениях /А.В. Зыза // Механика твердого тела. 2017. Вып. 47. С. 25–35.
- 16. Зыза А.В. Компьютерное исследование полиномиальных решений уравнений динамики гиростата / А.В. Зыза // Компьютерное исследование и моделирование. 2018. Т. 10, № 1. С. 7–25.
- 17. Зыза А.В. Полиномиальные решения двух задач динамик гиростата / А.В. Зыза // XII Всерос. съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики (Уфа, Россия, 19-24 августа 2019 г.). Т. 1. Общая и прикладная механика. Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. С. 75–77.
- 18. Докшевич А.И. Новое частное решение уравнений движения гиростата, имеющего недвижную точку / А.И.Докшевич // Механика твердого тела. 1970. Вып. 2. С. 12–15.
- 19. Скрыпник С.В. О двух линейных инвариантных соотношениях в одной задаче динамики твердого тела / С.В.Скрыпник // Тр. ИПММ НАН Украины. 1999. Т. 4. С. 171–179.
- 20. Скрыпник С.В. Об одном классе двух линейных инвариантных соотношений в обобщенной задаче динамики / С.В. Скрыпник // Механика твердого тела. 1999. Вып. 28. С. 31–40.

Поступила в редакцию 20.03.2020 г.

ALGEBRAIC INVARIANCES IN THE SOLUTION OF KIRCHHOFF-POISSON EQUATION

A.V. Zyza, E.S. Platonova

In the present paper we study the existence conditions for one generalized class of polynomial solutions of differential equations related to the gyrostat motion problem in the field of application of potential and gyroscopic forces. A new particular solution of the problem under consideration is constructed. This solution is described by elementary functions of time.

Keywords: Kirchhoff-Poisson equation, polynomial solutions, invariant relation, first integrals, potential and gyroscopic forces, gyrostat

Зыза Александр Васильевич

Кандидат физико-математических наук, доцент; доцент кафедры высшей математики и методики преподавания математики ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР. E-mail: z9125494@mail.ru

Платонова Елена Сергеевна

старший преподаватель кафедры прикладной математики и теории систем управления ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ЛНР.

E-mail: elenasergeevna9@mail.ru

Zyza Alexander Vasilievich

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

Platonova Elena Sergeevna

Senior Lecturer at the Department of applied mathematics and control systems theory, Donetsk National University, Donetsk, DPR.

УДК 531.38; 531.39

ОБ УСЛОВИЯХ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТРЕХ ИНВАРИАНТНЫХ СООТНОШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ ГИРОСТАТА С ПЕРЕМЕННЫМ ГИРОСТАТИЧЕСКИМ МОМЕНТОМ

© 2020. А.В. Мазнев, Т.В. Белоконь

В статье рассмотрена задача о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом под действием потенциальных и гироскопических сил. Исследованы условия существования трех инвариантных соотношений уравнений движения твердого тела с неподвижной точкой. На основании известных решений уравнений движения гиростата с постоянным гиростатическим моментом указана структура гиростатического момента, зависящего от времени, которая позволила построить новые решения в задаче о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом.

Ключевые слова: гиростатический момент; потенциальные и гироскопические силы; линейные инвариантные соотношения.

Введение. Задача о движении гиростата является обобщением классической задачи о движении твердого тела, имеющего неподвижную точку. Система твердых тел класса "гиростат" рассматривались многими авторами: У. Томпсон [1], В. Вольтерра [2], Р. Лиувилль [3], Н.Е. Жуковский [4], А. Грей [5], В.В. Румянцев [6], П.В. Харламов [7] и другие. В монографии [8] показано, что наиболее общее понятие "гиростат" рассмотрено П.В. Харламовым, поскольку он изучал случай, когда несомые тела не являются геометрически симметричными. Учет различных типов связей тела-носителя и несомых тел позволило ему получить несколько новых типов уравнений движения гиростата, имеющего неподвижную точку.

В рассматриваемой задаче о движении гиростата необходимо различать два подхода. Первый подход характеризуется предположением постоянства гиростатического момента. В этом случае уравнения движения гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил допускают три первых интеграла, что позволило получить новые решения уравнений движения (обзоры по построению решений указаны в [9-13]). Второй подход в исследовании задачи о движении гиростата заключается в том, что в уравнениях движения учитывается переменность гиростатического момента. Поскольку уравнения движения в этом случае не замкнуты и не допускают интеграла энергии, то в процессе интегрирования исходных уравнений требуются дополнительные предположения относительно свойств либо рассматриваемых инвариантных соотношений, либо гиростатического момента.

Результаты по изучению динамики гиростата с переменным гиростатическим моментом [8] зависят от характера сил и моментов, действующих на гиростат. В данной полагается, потенциальные силы обусловлены кулоновскими, что ньютоновскими и магнитными силами, а гироскопические силы характеризуются Лоренца. Поставлена задача об условиях существования линейных инвариантных соотношений, которые в левой части содержат компоненты векторов кинетического момента, гиростатического момента, а в правой части - компоненты единичного вектора оси симметрии силовых полей. На основании решений задачи о движении гиростата с постоянным гиростатическим моментом [14-17], построены решения задачи о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом.

Постановка задачи. Рассмотрим задачу о движении гиростата, имеющего неподвижную точку, в предположении, что гиростатический момент зависит от времени. Будем предполагать, что движение гиростата происходит под действием потенциальных и гироскопических сил, которые характеризуются ньютоновскими, кулоновскими и магнитными силами, на намагниченное и наэлектризованное телоноситель. Тогда уравнения движения рассматриваемой механической системы можно записать в виде [18]

$$\dot{\bar{x}} = -\dot{\bar{\lambda}}(t) + a\bar{x} \times (B\bar{v} - \bar{x} - \bar{\lambda}(t)) + \bar{v} \times (C\bar{v} - \bar{s}), \tag{1}$$

$$\dot{\bar{v}} = \bar{v} \times a\bar{x},\tag{2}$$

$$\bar{\lambda}(t) = \sum_{i=1}^{3} D_i p_i(t) \bar{\mathfrak{I}}_1^{(i)}, \quad \dot{p}_i(t) = \frac{1}{D_i} L_i(t).$$
 (3)

В формулах (1)–(3) обозначено: $\bar{x}=(x_1,x_2,x_3)$ — момент количества движения гиростата; $\bar{v}=(v_1,v_2,v_3)$ — единичный вектор оси симметрии силовых полей; $a=(a_{ij})$ — гирационный тензор; $B=(B_{ij})$ $(i,j=\overline{1,3})$, $C=(C_{ij})$ $(i,j=\overline{1,3})$ — постоянные симметричные матрицы, которые характеризуют соответственно силы Лоренца и центральные ньютоновские силы; D_i — моменты инерции несимметричных тел относительно осей вращения l_i с единичными векторами $\bar{\mathfrak{I}}_1^{(i)}$, неизменно связанных с телом-носителем; $L_i(t)$ — проекции на оси l_i моментов сил, действующих на несомые тела S_i ; точки над переменными обозначают относительную производную по времени t.

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

$$\bar{v} \cdot \bar{v} = 1, \quad (\bar{x} + \bar{\lambda}(t)) \cdot \bar{v} - \frac{1}{2} (B\bar{v} \cdot \bar{v}) = k,$$
 (4)

где k — произвольная постоянная.

В монографии [8] выполнен анализ результатов, полученных в задаче интегрирования уравнений (1), (2) при условии, что гиростатический момент задан в некотором классе функций, которые зависят от переменных x_i , v_i ($i = \overline{1,3}$). Наиболее полно изучены прецессионные движения гиростата и полиномиальные решения по основным переменным задачи.

Поскольку во многих решениях уравнений (1), (2) компоненты λ_i ($i=\overline{1,3}$) линейно зависят от компонент ν_i ($i=\overline{1,3}$) вектора оси симметрии силовых полей, то функцию $\bar{\lambda}(t)$ зададим в виде

$$\bar{\lambda}(t) = D\bar{\nu} + \bar{\lambda}_0,\tag{5}$$

где $D = (d_{ij})$ $(i, j = \overline{1,3})$ — произвольная матрица с постоянными элементами; $\bar{\lambda}_0$ — постоянный вектор. Если в результате интегрирования уравнений (1), (2) будет найдена функция (5), то при известных $p_i(t)$ и параметров D_i из второго уравнения системы (3) определяются функции $L_i(t)$.

В задачах динамики твердого тела с постоянным и переменным гиростатическим моментом большое внимание уделяется изучению условий существования решений, которые характеризуются тремя линейными инвариантными соотношениями (ИС). То есть ИС задаются в виде

$$\bar{x} = G\bar{v} + \bar{x}_0,\tag{6}$$

где $G = (g_{ij})$ $(i,j = \overline{1,3})$ – постоянная матрица; \bar{x}_0 – постоянный вектор. Причем в этом случае, без ограничения общности, можно принять в качестве подвижной системы координат главную систему координат, то есть $a = \text{diag}(a_1, a_2, a_3)$.

Отметим, что случай постоянного гиростатического момента при наличии ИС (6) рассматривался многими авторами (см., например, статьи С.А. Чаплыгина [19, 20], П.В. Харламова [21], Х.М. Яхьи [22]). Изучению ИС (6) в задаче о движении гиростата с переменным гиростатическим моментом посвящены работы Г.В. Горра и А.В. Мазнева (обзор результатов, полученных в этой задаче дан в монографии Г.В. Горра, А.В. Мазнева, Г.А. Котова [8]). Трудности в исследовании ИС (6) уравнений (1), (2) связаны с тем, что эти уравнения имеют только два первых интеграла (4).

Рассмотрим две системы дифференциальных уравнений. Первая система имеет вид

$$\dot{\bar{x}}^{(1)} = \left(\bar{x}^{(1)} + \bar{\lambda}_0^{(1)}\right) \times a\bar{x}^{(1)} + a\bar{x}^{(1)} \times B^{(1)}\bar{v}^{(1)} + \bar{s}^{(1)} \times \bar{v}^{(1)} + \bar{v}^{(1)} \times C^{(1)}\bar{v}^{(1)}, \qquad (7)$$

$$\dot{\bar{v}}^{(1)} = \bar{v}^{(1)} \times a\bar{x}^{(1)} \tag{8}$$

и имеет интегралы

$$\bar{v}^{(1)} \cdot \bar{v}^{(1)} = 1, \quad \left(\bar{x}^{(1)} + \bar{\lambda}_0^{(1)}\right) \cdot \bar{v}^{(1)} - \frac{1}{2} \left(B^{(1)} \bar{v}^{(1)} \cdot \bar{v}^{(1)}\right) = k_1, \tag{9}$$

$$a\bar{x}^{(1)} \cdot \bar{x}^{(1)} - 2(\bar{s}^{(1)} \cdot \bar{v}^{(1)}) + \left(C^{(1)} \bar{v}^{(1)} \cdot \bar{v}^{(1)}\right) = 2E_1, \tag{10}$$

$$a\bar{x}^{(1)} \cdot \bar{x}^{(1)} - 2(\bar{s}^{(1)} \cdot \bar{v}^{(1)}) + (C^{(1)}\bar{v}^{(1)} \cdot \bar{v}^{(1)}) = 2E_1, \tag{10}$$

где k_1 , E_1 – произвольные постоянные. Для остальных обозначений использован индекс 1.

Вторая система такова

$$\dot{\bar{x}}^{(2)} = -\dot{\bar{\lambda}}(t) + (\bar{x}^{(2)} + \bar{\lambda}(t)) \times a\bar{x}^{(2)} + a\bar{x}^{(2)} \times B^{(2)}\bar{v}^{(2)} +
+ \bar{s}^{(2)} \times \bar{v}^{(2)} + \bar{v}^{(2)} \times C^{(2)}\bar{v}^{(2)},$$
(11)

$$\dot{\bar{\nu}}^{(2)} = \bar{\nu}^{(2)} \times a\bar{x}^{(2)},\tag{12}$$

которая характеризуется первыми интегралами

$$\bar{v}^{(2)} \cdot \bar{v}^{(2)} = 1, \ \left(\bar{x}^{(2)} + \bar{\lambda}(t)\right) \cdot \ \bar{v}^{(2)} - \frac{1}{2} \left(B^{(2)} \bar{v}^{(2)} \cdot \bar{v}^{(2)}\right) = k_2, \tag{13}$$

где k_2 – произвольная постоянная. Следует обратить внимание на то, что гирационный тензор в формулах (7), (8) и (11), (12) не изменяется; система (11), (12) имеет только два

Сформулируем постановку задачи. Пусть система (7), (8) проинтегрирована в случае, когда $\bar{x}^{(1)}$ имеет вид

$$\bar{x}^{(1)} = G\bar{v}^{(1)} + \bar{x}_0^{(1)},$$
 (14)

где G – постоянная матрица, $ar{x}_0^{(1)}$ – постоянный вектор. На основании решения (14) построить решение системы (11),(12), в которой $\bar{\lambda}(t)$ зависит от времени

$$\bar{\lambda}(t) = D\bar{\nu}^{(2)} + \bar{\lambda}_0^{(2)},$$
 (15)

где $\bar{\lambda}_0^{(2)}$ – постоянный вектор.

. Решение задачи. Подставим (14) в уравнения (7), (8) и получим

$$G\dot{\bar{v}}^{(1)} = \left(G\bar{v}^{(1)} + \bar{x}_0^{(1)} + \bar{\lambda}_0^{(1)}\right) \times \left(aG\bar{v}^{(1)} + a\bar{x}_0^{(1)}\right) + \left(aG\bar{v}^{(1)} + a\bar{x}_0^{(1)}\right) \times B^{(1)}\bar{v}^{(1)} + \bar{s}^{(1)} \times \bar{v}^{(1)} + \bar{v}^{(1)} \times C^{(1)}\bar{v}^{(1)}, \qquad (16)$$

$$\dot{\bar{v}}^{(1)} = \bar{v}^{(1)} \times \left(aG\bar{v}^{(1)} + a\bar{x}_0^{(1)}\right) \qquad (17)$$

и второй интеграл из системы (9)

$$\left(G\bar{\nu}^{(1)} + \bar{\chi}_0^{(1)} + \bar{\lambda}_0^{(1)}\right) \cdot \bar{\nu}^{(1)} - \frac{1}{2} \left(B^{(1)}\bar{\nu}^{(1)} \cdot \bar{\nu}^{(1)}\right) = k_1. \tag{18}$$

Поскольку решение системы (11), (12) основывается на решении (14), то для $\bar{x}^{(2)}(t)$ и $\bar{v}^{(2)}(t)$ берем решение системы (16), (17). Это значит, что имеют место равенства

$$\bar{v}^{(2)}(t) = \bar{v}^{(1)}(t), \ \bar{x}^{(2)}(t) = \bar{x}^{(1)}(t) = G\bar{v}^{(1)} + \bar{x}_0^{(1)}.$$
 (19)

Следовательно из уравнения (12) получим уравнение (17).

Обратимся к интегралу моментов из (13) с учетом предположения (19)

$$\left(G\bar{\nu}^{(1)} + \bar{x}_0^{(1)} + D\bar{\nu}^{(1)} + \bar{\lambda}_0^{(2)}\right) \cdot \bar{\nu}^{(1)} - \frac{1}{2} \left(B^{(2)}\bar{\nu}^{(1)} \cdot \bar{\nu}^{(1)}\right) = k_2. \tag{20}$$

Выразим из соотношения (18) $G\bar{\nu}^{(1)}\cdot\bar{\nu}^{(1)}$:

$$G\bar{v}^{(1)}\cdot\bar{v}^{(1)}=k_1+\frac{1}{2}\left(B^{(1)}\bar{v}^{(1)}\cdot\bar{v}^{(1)}\right)-\left(\bar{x}_0^{(1)}+\bar{\lambda}_0^{(1)}\right)\cdot\bar{v}^{(1)}. \tag{21}$$

Подставим значение (21) в уравнение (20) и результат представим в виде

$$\left[\left(D - \frac{1}{2} \left(B^{(2)} - B^{(1)} \right) \right) \bar{v}^{(1)} \cdot \bar{v}^{(1)} \right] + \left(\bar{\lambda}_0^{(2)} - \bar{\lambda}_0^{(1)} \right) \cdot \bar{v}^{(1)} = k_2 - k_1. \tag{22}$$

Замечание. Принятое ранее предположение (19) о совпадении решений рассматриваемых уравнений, вообще говоря, означает, что (22) необходимо изучать при всех t. Но эта задача не приводит к конкретному результату. Поэтому (22) должно быть по нашему предположению тождеством по v_i ($i = \overline{1,3}$) на сфере Пуассона $(\bar{v}^{(1)})^2 = 1$. Тогда из (22) получим

$$D - \frac{1}{2} (B^{(2)} - B^{(1)}) = \mu_0 \delta, \tag{23}$$

где μ_0 — постоянная, δ — единичная матрица третьего порядка. В силу (23) равенство (22) примет вид

$$\left(\bar{\lambda}_0^{(2)} - \bar{\lambda}_0^{(1)}\right) \cdot \bar{v}^{(1)} = k_2 - k_1 - \mu_0. \tag{24}$$

Далее снова полагаем, что для вектор-функции $\bar{\nu}^{(1)}$ нет дополнительных ИС (в том числе и ИС прецессионных движений). Тогда из (24) следует

$$\bar{\lambda}_0^{(2)} = \bar{\lambda}_0^{(1)}, \quad k_2 = k_1 + \mu_0.$$
 (25)

Равенство (23) можно рассматривать в различных предположениях. Если матрицы $B^{(1)}$ и D заданы, то уравнение (23) служит для определения матрицы $B^{(2)}$. В дальнейшем на основании (23) будем использовать значение

$$D = \frac{1}{2} (B^{(2)} - B^{(1)}) + \mu_0 \delta. \tag{26}$$

В силу того, что матрицы $B^{(2)}$ и $B^{(1)}$ симметричны, то и матрица D из (26) симметрична. Итак, в дальнейшем полагаем, что D — симметричная. Запишем значение $\bar{\lambda}(t)$, используя формулы (15), (19), (25)

$$\bar{\lambda}(t) = D\bar{v}^{(1)} + \bar{\lambda}_0^{(1)}.$$
 (27)

Вычислим $\dot{\bar{\lambda}}(t) = D\dot{\bar{v}}^{(1)}$. Принимая во внимание (17), получим

$$\dot{\bar{\lambda}}(t) = D \left[\bar{v}^{(1)} \times \left(aG\bar{v}^{(1)} + a\bar{x}_0^{(1)} \right) \right]. \tag{28}$$

Используя формулу $D(\bar{a} \times \bar{b}) = Sp(D)(\bar{a} \times \bar{b}) - (D\bar{a} \times \bar{b}) - (\bar{a} \times D\bar{b})$, где \bar{a} , \bar{b} – постоянные векторы, из (28) найдем

$$\dot{\bar{\lambda}}(t) = Sp(D) \left[\bar{v}^{(1)} \times \left(aG\bar{v}^{(1)} + a\bar{x}_0^{(1)} \right) \right] - D\bar{v}^{(1)} \times \left(aG\bar{v}^{(1)} + a\bar{x}_0^{(1)} \right) - \\
-\bar{v}^{(1)} \times \left(DaG\bar{v}^{(1)} + Da\bar{x}_0^{(1)} \right).$$
(29)

Приравняем правые части уравнений (7), (11). Учитывая в полученном уравнении равенства (14), (26), (27), (29) потребуем, чтобы оно было тождеством по переменным $v_i(i=\overline{1,3})$. Тогда установим следующие условия

$$C^{(2)} = C^{(1)} + [(Sp(D) - 2\mu_0)\delta - D]aG, \tag{30}$$

$$\bar{s}^{(2)} = \bar{s}^{(1)} + [(Sp(D) - 2\mu_0)\delta - D]a\bar{x}_0^{(1)}. \tag{31}$$

Обозначив $L = [(Sp(D) - 2\mu_0)\delta - D], \ \alpha G = H, \ H = (H_{ij}) \ (i,j = \overline{1,3})$ получим, что равенство (30) представимо в виде $C^{(2)} = C^{(1)} + LH$, где матрицы $C^{(2)}$ и $C^{(1)}$ – симметричные матрицы. Можно показать, что при выполнении определенных условий на элементы матрицы D матрица LH является симметричной.

Итак, доказано утверждение: Достаточными условиями существования решений уравнений (11), (12), которые имеют вид

$$\bar{x}^{(2)} = G\bar{v}^{(1)} + \bar{x}_0^{(1)}, \ \bar{v}^{(2)}(t) = \bar{v}^{(1)}(t), \ \bar{\lambda}(t) = D\bar{v}^{(1)}(t) + \bar{\lambda}_0^{(1)}$$
 (32)

являются условия (25), (26), (30), (31).

Из данного утверждения следует, что все решения уравнений движения гиростата с постоянным гиростатическим моментом, характеризующиеся тремя линейными инвариантными соотношениями, можно обобщить на случай уравнений движения с переменным гиростатическим моментом.

2. Случай трех ИС, рассмотренных П.В. Харламовым. Изучим решение П.В. Харламова [17] уравнений движения тяжелого гиростата, которое является обобщением классического решения Д.К. Бобылева – В.А. Стеклова [23,24]. Положим в уравнениях (1), (2) $\bar{\lambda}(t) = \bar{\lambda}_0 = \overline{\text{const}}$, B = 0, C = 0. Решение П.В. Харламова [17] получено при выполнении условий

$$\bar{s} = s(\cos \varepsilon_0, 0, \sin \varepsilon_0), \tag{33}$$

$$\bar{s} = s(\cos \varepsilon_0, 0, \sin \varepsilon_0),$$

$$\bar{\lambda}_0 = \left(\frac{\omega_0(2a_2 - a_1)}{a_1 a_2} \cos \varepsilon_0, \lambda_2, \frac{\omega_0(2a_3 - a_2)}{a_2 a_3} \sin \varepsilon_0\right)$$
(33)

и имеют вид

$$\omega_1 = \alpha_0 \cos \varepsilon_0, \quad \omega_2 = \frac{a_2}{\alpha_0} (\alpha_0 \lambda_2 - s\nu_2), \quad \omega_3 = \alpha_0 \sin \varepsilon_0.$$
 (35)

В равенствах (33),(34) \approx_0 , ϵ_0 – постоянные параметры. Из (35) следуют три линейных ИС для компонент вектора \bar{x}

$$x_1 = \frac{\alpha_0}{\alpha_1} \cos \varepsilon_0, \quad x_2 = \frac{1}{\alpha_0} (\alpha_0 \lambda_2 - s\nu_2), \quad x_3 = \frac{\alpha_0}{\alpha_3} \sin \varepsilon_0. \tag{36}$$

В силу (36) матрица G и вектор \bar{x}_0 в равенстве (6) таковы

$$G = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{s}{\omega_0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{x}_0 = \left(\frac{\omega_0}{a_1} \cos \varepsilon_0, \quad \lambda_2, \quad \frac{\omega_0}{a_3} \sin \varepsilon_0\right). \tag{37}$$

Запишем уравнения (26), (30), (31) при условии, что $B^{(1)}=0$, $C^{(1)}=0$

$$B^{(2)} = 2(D - \mu_0 \delta), \tag{38}$$

$$\bar{s}^{(2)} = \bar{s}^{(1)} + [(Sp(D) - 2\mu_0)\delta - D]a\bar{x}_0^{(1)}, \tag{39}$$

$$C^{(2)} = [(Sp(D) - 2\mu_0)\delta - D]aG, \tag{40}$$

где $\bar{s}^{(1)} = \bar{s}$ (см. формулу (33)).

Первый вариант, который следует из (38)–(40), характеризуется условиями $B^{(2)} = 0$, $C^{(2)} = 0$, то есть случай, когда уравнения (1), (2) описывают задачу о движении неавтономного тяжелого гиростата. Тогда из (38) получим

$$D = \mu_0 \delta. \tag{41}$$

Из (27) при условии (41) следует

$$\bar{\lambda}(t) = \mu_0 \bar{\nu}^{(1)}(t) + \bar{\lambda}_0^{(1)}. \tag{42}$$

При выполнении равенства (41) в силу того, что $d_{11} + d_{22} + d_{33} = 3\mu_0$ равенство (40) становится тождеством, а из (39) найдем $\bar{s}^{(2)} = \bar{s}$. Следовательно, решение П.В. Харламова [17] при выборе гиростатического момента в виде (42) является решением уравнений движения неавтономного гиростата.

Если в равенствах (26), (38)–(40) полагать, что матрицы $B^{(2)}$ и $C^{(2)}$ отличны от нулевых матриц, то принимая $\bar{\lambda}(t)$ из (27) за значение гиростатического момента в уравнениях (1), (2), опять приходим к обобщению решения П.В. Харламова [17] на случай переменного гиростатического момента в задаче о движении гиростата под действием потенциальных и гироскопических сил.

Запишем данное решение в обозначениях монографии [17]

$$\omega_{1} = \omega_{0}\cos\varepsilon_{0}, \quad \omega_{3} = \omega_{0}\sin\varepsilon_{0},$$

$$\nu_{1}s = \left(\frac{\omega_{2}^{2}}{2a_{2}} + h\right)\cos\varepsilon_{0} - \sqrt{f(\omega_{2})}\sin\varepsilon_{0}, \quad \nu_{2}s = \frac{\omega_{0}}{2}(a_{2}\lambda_{2} - \omega_{2}),$$

$$\nu_{3}s = \left(\frac{\omega_{2}^{2}}{2a_{2}} + h\right)\sin\varepsilon_{0} - \sqrt{f(\omega_{2})}\cos\varepsilon_{0},$$

$$\frac{d\omega_{2}}{dt} = -\frac{1}{a_{2}}\sqrt{f(\omega_{2})}, \quad f(\omega_{2}) = s^{2} - \left(\frac{\omega_{2}^{2}}{2a_{2}} + h\right)^{2} - \frac{\omega_{0}^{2}}{a_{2}}(a_{2}\lambda_{2} - \omega_{2})^{2},$$

$$(43)$$

где h — произвольная постоянная.

Случай Д.К. Бобылева – В.А. Стеклова [23, 24] следует из решения П.В. Харламова (43) при условиях

$$\varepsilon_0 = 0, \ 2a_2 = a_1, \ \lambda_2 = 0.$$
 (44)

В силу (44) из (43) имеем решение Д.К. Бобылева – В.А. Стеклова

$$\omega_{1} = \omega_{0}, \quad \omega_{3} = 0,$$

$$\nu_{1}s = \frac{\omega_{2}^{2}}{2a_{2}} + h, \quad \nu_{2}s = -\frac{\omega_{0}}{a_{2}}\omega_{2}, \quad \nu_{3}s = -\sqrt{f(\omega_{2})},$$

$$\frac{d\omega_{2}}{dt} = -\frac{1}{a_{2}}\sqrt{f(\omega_{2})}, \quad f(\omega_{2}) = s^{2} - \left(\frac{\omega_{2}^{2}}{2a_{2}} + h\right)^{2} - \frac{\omega_{0}^{2}}{a_{2}}\omega_{2}^{2}.$$
(45)

Решение (45) характеризуется двумя линейными ИС, которые определяют подвижный годограф угловой скорости — отрезок прямой. Истолкование движения тяжелого твердого тела в случае (45) дано П.В. Харламовым [25].

3. Первый случай линейных инвариантных соотношений уравнений Кирхгофа-Пуассона. Рассмотрим решение [16]. Зададим ИС в виде

$$x_{1} = b_{0} + b_{1}v_{1} + b_{2}v_{2} + b_{3}v_{3},$$

$$x_{2} = c_{0} + c_{1}v_{1} + c_{2}v_{2} + c_{3}v_{3},$$

$$x_{3} = d_{0} + d_{1}v_{1} + d_{2}v_{2} + d_{3}v_{3},$$
(46)

где переменные x_i, v_i $(i, j = \overline{1,3})$ удовлетворяют системе уравнений (7), (8) и интегралам (9), (10). Для наглядности индекс "1" у переменных и параметров опускаем. Изучим вариант решения (46) при выполнении равенств

$$a_2c_1 = -a_1b_2$$
, $a_2c_3 = -a_3d_2$, $a_3d_1 = -a_1b_3$. (47)

Условия существования решения (46) при наличии (47) таковы [16]

$$b_{0} = -\lambda_{1}, \quad c_{0} = -\lambda_{2}, \quad d_{0} = -\lambda_{3},$$

$$b_{2}(a_{2} - a_{1}) = a_{2}B_{12}, \quad b_{3}(a_{3} - a_{1}) = -a_{1}B_{13},$$

$$c_{1}(a_{1} - a_{2}) = a_{1}B_{12}, \quad c_{2} = \frac{a_{1}b_{1}}{a_{2}}, \quad d_{3} = \frac{a_{1}b_{1}}{a_{3}},$$

$$B_{11} = \frac{b_{1}}{a_{2}a_{3}}(a_{2}a_{2} - a_{1}a_{3} - a_{1}a_{2}), \quad B_{22} = \frac{b_{1}}{a_{2}a_{3}}(a_{1}a_{3} - a_{2}a_{3} - a_{1}a_{2}),$$

$$B_{33} = \frac{b_{1}}{a_{2}a_{3}}(a_{1}a_{2} - a_{2}a_{3} - a_{1}a_{3}), \quad s_{i} = -(a_{1}\lambda_{1}b_{i} + a_{2}\lambda_{2}c_{i} + a_{3}\lambda_{3}d_{i}), \quad (i, j = \overline{1,3}),$$

$$C_{ij} = -(a_{1}b_{i}b_{j} + a_{2}c_{i}c_{j} + a_{3}d_{i}d_{j}), \quad (i \neq j), \quad C_{ij} = -(a_{1}b_{i}^{2} + a_{2}c_{i}^{2} + a_{3}d_{i}^{2})^{2}.$$

Поскольку в силу (47), (48) вектор угловой скорости имеет векторное представление [16]

$$\overline{\omega} = -\overline{m} + a_1 b_1 \overline{\nu} + \overline{n} \times \overline{\nu},\tag{49}$$

где

$$\bar{n} = (-a_2c_1, a_1b_3, -a_1b_2), \ \bar{m} = (a_1\lambda_1, a_2\lambda_2, a_3\lambda_3),$$
 (50)

то уравнения Пуассона (8) в случае (49) можно записать так

$$\dot{\bar{v}} = \bar{m} \times \bar{v} + \bar{n}(\bar{v} \cdot \bar{v}) - \bar{v}(\bar{v} \cdot \bar{n}). \tag{51}$$

В статье [16] доказано, что в случае $\overline{m}\cdot\overline{n}=0$ $(a_2\lambda_1c_1-a_2\lambda_2b_3+a_3\lambda_3b_2=0)$ уравнение (51) допускает первый интеграл

$$\frac{\overline{m}^2 + \overline{\nu}(\overline{n} \times \overline{m})}{\overline{\nu} \cdot \overline{m}} = c_0, \tag{52}$$

где c_0 — произвольная постоянная. Для интегрирования уравнения (51) положим $\overline{m}_0 = \frac{\overline{m}}{|\overline{n}|}$, $\tau = |\overline{n}|t$, где τ — независимая переменная. Тогда, обозначая производную по τ штрихом, из уравнения (51) получим

$$\bar{\nu}' = \bar{m}_0 \times \bar{\nu} + \bar{n}_0 - (\bar{\nu} \cdot \bar{n})\bar{\nu},\tag{53}$$

где был использован геометрический интеграл $\bar{\nu} \cdot \bar{\nu} = 1$, поскольку интегрирование ведется на сфере Пуассона.

Пусть

$$\bar{v} = u \,\bar{n}_0 + v \,\bar{m}_0 + w(\,\bar{m}_0 \times \bar{n}_0). \tag{54}$$

Уравнения (54) допускают ИС и первый интеграл

$$u^{2} + m_{0}^{2}(v^{2} + w^{2}) = 1, \quad \frac{w+1}{v} = c,$$
 (55)

где c — произвольная постоянная, введенная вместо c_0 (см. равенство (52)). Для интегрирования уравнения (53) полагаем [16]

$$u = R_0 \cos\theta$$
, $\left(R_0^2 = \frac{1+c^2 - m_0^2}{1+c^2}\right)$. (56)

С помощью равенств (54)–(56) уравнение интегрируется в элементарных функциях τ , так как для переменной θ имеет место уравнение

$$\theta' = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 \sin\theta,\tag{57}$$

где

$$\varepsilon_0 = -\frac{m_0 c}{1 + c^2}, \quad \varepsilon_1 = -R_0. \tag{58}$$

Полагая в (57), (58) $\varepsilon_0 > \varepsilon_1 > 0$, из (57) найдем зависимость $\theta(t)$:

$$\theta(t) = 2\arctan\left(\frac{\varepsilon_0 \operatorname{tg}\beta}{\sqrt{\varepsilon_0^2 - \varepsilon_1^2 - \varepsilon_1 \operatorname{tg}\beta}}\right), \quad \beta = \frac{\sqrt{\varepsilon_0^2 - \varepsilon_1^2}}{2}\tau. \tag{59}$$

Переменные v, w определим из равенств (55), (56)

$$v(\tau) = \frac{c}{1+c^2} + \frac{R_0}{m_0\sqrt{1+c^2}} \sin\theta(t),$$

$$w(\tau) = -\frac{1}{1+c^2} + \frac{cR_0}{m_0\sqrt{1+c^2}} \sin\theta(t).$$
(60)

$$w(\tau) = -\frac{1}{1+c^2} + \frac{cR_0}{m_0\sqrt{1+c^2}} \sin\theta(t). \tag{61}$$

В равенствах (60), (61) переменная $\theta = \theta(t)$ удовлетворяет уравнению (59).

Таким образом, гиростатический момент (5) в силу (54) примет вид

$$\bar{\lambda}(\tau) = D(u(\tau)\bar{n}_0 + v(\tau)\bar{m}_0 + w(\tau)(\bar{n}_0 \times \bar{m}_0)) + \bar{\lambda}_0, \tag{62}$$

где $u = u(\tau)$, $v = v(\tau)$, $w = w(\tau)$ удовлетворяют уравнениям (56), (61).Следовательно, построено решение уравнений движения (1), (2) с переменным гиростатическим моментом (62). При этом формулы (38)–(40) служат примерами условий на параметры, при выполнении которых по решению (49), (54) уравнений движения (7), (8) с постоянным гиростатическим моментом строится решение уравнений движения (11), (12) с переменным гиростатическим моментом. Отметим, что применение формул (3) возможно, например, в случае, когда $i = \overline{1,3}$.

Второй случай линейных инвариантных соотношений Кирхгофа-Пуассона. Данный класс ИС характеризуется соотношениями

$$x_1 = -\lambda_1 + b_1 \nu_1, \ x_2 = -\lambda_2 + c_2 \nu_2, \ x_3 = -\lambda_3 + d_3 \nu_3,$$
 (63)

где $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – компоненты вектора $\bar{\lambda}_0$, который содержится в правой части уравнения (7); b_1 , c_2 , d_3 – постоянные параметры. Параметры уравнений (7), (8) удовлетворяют равенствам

$$B_{ij} = 0 \ (i \neq j), \ s_1 = -a_1 \lambda_1 b_1, \ s_2 = -a_2 \lambda_2 c_2, \ s_3 = -a_3 \lambda_3 d_3,$$

$$C_{ij} = 0 \ (i \neq j), \ C_{11} = -a_1 b_1^2, \ C_{22} = -a_2 c_2^2, \ C_{33} = -a_3 d_3^2,$$

$$b_1 = -\frac{1}{2} (B_{22} + B_{33}), \ c_2 = -\frac{1}{2} (B_{33} + B_{11}), \ d_3 = -\frac{1}{2} (B_{11} + B_{22}).$$
(65)

Уравнение Пуассона (8) на ИС (63) в скалярном виде приводится к системе уравнений

$$\dot{v}_1 = a_2 \lambda_2 v_3 - a_3 \lambda_3 v_2 + (a_3 d_3 - a_2 c_2) v_2 v_3,
\dot{v}_2 = a_3 \lambda_3 v_1 - a_1 \lambda_1 v_3 + (a_1 b_1 - a_3 d_3) v_3 v_1,
\dot{v}_3 = a_1 \lambda_1 v_2 - a_2 \lambda_2 v_1 + (a_2 c_2 - a_1 b_1) v_1 v_2,$$
(66)

которая имеет два первых интеграла

$$v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = 1,$$

$$2(a_1\lambda_1v_1 + a_2\lambda_2v_2 + a_3\lambda_3v_3) - (a_1b_1v_1^2 + a_2c_2v_2^2 + a_3d_3v_3^2) = c_0,$$
(67)

где c_0 — произвольная постоянная.

В векторном виде из (63) получим

$$\bar{x} = G\bar{v} + \bar{x}_0, \quad G = \begin{pmatrix} b_1 & 0 & 0 \\ 0 & c_2 & 0 \\ 0 & 0 & d_3 \end{pmatrix}, \quad \bar{x}_0 = -\bar{\lambda}_0.$$
 (68)

Запишем равенства (26), (30), (31). Принимая во внимание соотношения (63)–(65), найдем параметры уравнений (9), (10)

$$B_{ij}^{(2)} = 0, \ C_{ij}^{(2)} = 0 \ (i \neq j), \ B_{ii}^{(2)} = B_{ii} + 2(d_{ii} - \mu_0) \ (i = \overline{1,3}),$$

$$C_{11}^{(2)} = C_{11} + a_1 b_1 (2\mu_0 - d_{22} - d_{33}),$$

$$(69)$$

$$C_{22}^{(2)} = C_{22} + a_2 c_2 (2\mu_0 - d_{33} - d_{11}),$$

$$C_{33}^{(2)} = C_{33} + a_3 d_3 (2\mu_0 - d_{11} - d_{22});$$

$$s_1^{(2)} = s_1 + a_1 \lambda_1 (2\mu_0 - d_{22} - d_{33}),$$
(70)

$$s_1^{(2)} = s_1 + a_1 \lambda_1 (2\mu_0 - d_{22} - d_{33}),
s_2^{(2)} = s_2 + a_2 \lambda_2 (2\mu_0 - d_{33} - d_{11}),
s_3^{(2)} = s_3 + a_3 \lambda_3 (2\mu_0 - d_{11} - d_{22}).$$
(71)

Гиростатический момент в силу (15) имеет вид

$$\bar{\lambda}(t) = (d_{11}\nu_1 + \lambda_1, \ d_{22}\nu_2 + \lambda_2, \ d_{33}\nu_3 + \lambda_3), \tag{72}$$

где d_{11} , d_{22} , d_{33} элементы матрицы D. Таким образом, на основании соотношений (63) построено решение уравнений движения гиростата с переменным гиростатическим моментом (11), (12). Условиями существования данного решения являются равенства (69)–(71), в которых параметры B_{ii} , C_{ii} , s_i ($i = \overline{1,3}$) удовлетворяют условиям (64), (65).

Поскольку в силу (63) компоненты угловой скорости являются линейными функциями по компонентам ν_1, ν_2, ν_3

$$\omega_1 = a_1(-\lambda_1 + b_1\nu_1), \ \omega_2 = a_2(-\lambda_2 + c_2\nu_2), \ \omega_3 = a_3(-\lambda_3 + d_3\nu_3),$$
 (73)

то представляет интерес сопоставление указанного в (73) решения и решения, которое описывает регулярную прецессию гиростата

$$\bar{\omega} = n\bar{b} + m\bar{\nu}, \ \bar{b} \cdot \bar{\nu} = b_0, \tag{74}$$

где n,m,b_0 — параметры, \overline{b} — постоянный вектор. Вектор $\overline{\omega}$ с координатами из (73) совпадает по структуре с вектором (74) при условиях

$$a_1b_1 = a_2c_2, \ a_1b_1 = a_3d_3.$$
 (75)

При выполнении равенств (75) уравнения (66) упрощаются

$$\dot{v}_1 = a_2 \lambda_2 v_3 - a_3 \lambda_3 v_2, \ \dot{v}_2 = a_3 \lambda_3 v_1 - a_1 \lambda_1 v_3, \ \dot{v}_3 = a_1 \lambda_1 v_2 - a_2 \lambda_2 v_1.$$
 (76)

В силу (67), (75) уравнения (76) допускают ИС

$$a_1 \lambda_1 \nu_1 + a_2 \lambda_2 \nu_2 + a_3 \lambda_3 \nu_3 = a_0, \tag{77}$$

где a_0 – постоянная. Таким образом, решение (63), рассмотренное в статье [26] в общем случае не описывают регулярную прецессию неавтономного гиростата, которое изучено в монографии Г.В. Горра, А.В. Мазнева, Г.А. Котова [8]. Аналогично можно показать, что и в общем случае ИС (73) не описывают прецессию гиростата относительно вектора $\bar{\nu}$.

5. Третий класс линейных ИС. Этот класс ИС отличается от рассмотренных ранее тем, что одно из ИС является первым интегралом. Однако методика получения условий существования решений уравнений движения гиростата с переменным гиростатическим моментом остается прежней.

Примем обозначения статьи [14]. Запишем соотношения, которые характеризуют третий класс линейных ИС

$$x_1 = b_1 v_1 + b_3 v_3, \quad x_2 = c_2 v_2 + c_3 v_3, \qquad x_3 = \frac{\alpha_0}{\alpha_3} v_3,$$
 (78)

где b_1, b_3, c_2, c_3 — постоянные параметры, α_0 — произвольная постоянная. Условия существования ИС (78) для уравнений (7), (8) движения гиростата с постоянным гиростатическим моментом таковы

$$c_2 = \frac{a_1 b_1}{a_2}, \ b_1 = \frac{a_2 a_3 B_{11}}{a_2 a_2 - a_1 a_2 - a_1 a_2}, \ B_{ij} = 0 \ (i \neq j).$$
 (79)

$$c_{2} = \frac{a_{1}b_{1}}{a_{2}}, b_{1} = \frac{a_{2}a_{3}B_{11}}{a_{2}a_{3}-a_{1}a_{2}-a_{1}a_{3}}, B_{ij} = 0 \ (i \neq j).$$

$$B_{22} = \frac{a_{2}a_{3}+a_{1}a_{2}-a_{1}a_{3}}{a_{1}a_{2}-a_{2}a_{3}+a_{1}a_{3}} B_{11}, B_{33} = \frac{a_{1}a_{2}-a_{1}a_{3}-a_{2}a_{3}}{a_{2}a_{3}-a_{1}a_{2}-a_{1}a_{3}} B_{11},$$
(80)

$$C_{12} = \frac{a_1 a_2 b_3 c_3}{a_3}, C_{13} = \frac{a_1 b_1 b_3 (a_1 - a_3)}{a_3}, C_{23} = \frac{a_1 b_1 c_3 (a_2 - a_3)}{a_3},$$

$$C_{11} = C_{33} + \frac{a_1}{a_3} [(b_1^2 - b_3^2)(a_1 - a_3) + a_3 c_3^2],$$

$$C_{22} = C_{33} + \frac{a_1}{a_3} [(b_1^2 - c_3^2)(a_2 - a_3) + a_3 b_3^2],$$
(81)

$$s_1 = -a_1 \lambda_3 b_3$$
, $s_2 = -a_2 \lambda_3 c_3$, $s_3 = -a_1 \lambda_3 b_1$, $\lambda_2 = 0$, $\lambda_1 = 0$. (82)

Уравнения Пуассона для данного случая ИС имеют вид

$$\dot{v}_1 = v_3[(d_0 - a_1b_1)v_2 - a_2c_3v_3],
\dot{v}_2 = -v_3[(d_0 - a_1b_1)v_1 - a_1b_3v_3],
\dot{v}_3 = v_3(a_2c_3v_1 - a_1b_3v_2).$$
(83)

Они имеют интегралы

$$a_1b_3\nu_1 + a_2c_3\nu_2 + (d_0 - a_1b_1)\nu_3 = -a_3\lambda_3, \ \nu_1^2 + \nu_2^2 + \nu_3^2 = 1.$$
 (84)

Используя первые интегралы (84) и третье уравнение из (83), получим

$$v_{1}(v_{3}) = \frac{1}{\omega_{0}^{2}} \left[a_{1}b_{3}f(v_{3}) + a_{2}c_{3}\sqrt{F(v_{3})} \right],$$

$$v_{2}(v_{3}) = \frac{1}{\omega_{0}^{2}} \left[a_{2}c_{3}f(v_{3}) - a_{1}b_{3}\sqrt{F(v_{3})} \right],$$

$$\int_{v_{0}}^{v_{3}} \frac{dv_{3}}{v_{2}\sqrt{F(v_{2})}} = t - t_{0}.$$
(85)

В формулах (85),(86) введены обозначения

$$f(\nu_3) = (a_1b_1 - d_0)\nu_3 - a_3\lambda_3, \ F(\nu_3) = {\omega_0}^2(1 - \nu_3^2) - f^2(\nu_3),$$

$${\omega_0}^2 = a_1^2b_3^2 + a_2^2c_3^2.$$
(87)

Для получения функций $x_1(v_3)$, $x_2(v_3)$ необходимо в соотношения (78) подставить значения (85). В решении (78), (85) компонента v_3 является вспомогательной переменной, зависимость $v_3(t)$ находится путем обращения интеграла (86) с учетом равенств (87).

Данное решение можно использовать для построения решения уравнений (11), (12), для которого имеют место равенства (с учетом (82))

$$G = \begin{pmatrix} b_1 & 0 & b_3 \\ 0 & c_2 & c_3 \\ 0 & 0 & \frac{d_0}{a_3} \end{pmatrix}, \ \bar{\lambda}(t) = D\bar{\nu} + \bar{\lambda}_0, \tag{88}$$

где $\bar{\lambda}_0 = (0,0,\lambda_3)$; D — матрица третьего порядка, имеющая произвольную форму: $D = (d_{ij})$. Запишем условия (38)–(40), принимая во внимание равенство (78), которое характеризуется условием $\bar{x}_0 = 0$:

$$B^{(2)} = B + 2(D - \mu_0 \delta), \ \bar{s}^{(2)} = \bar{s}, \quad C^{(2)} = C + [(Sp(D) - 2\mu_0)\delta - D]aG, \quad (89)$$

где матрицы B, C и G имеют компоненты из (79)–(81). Из равенств (89) следует, что матрица $B^{(2)}$ в отличии от аналогичной матрицы $B^{(2)}$ случая п. 4 является не диагональной, поскольку для матрицы D предполагается не диагональная структура.

Итак, построено новое решение уравнений движения неавтономного гиростата в силу первого равенства из (84) следует, что движение тела-носителя — прецессия относительно вектора $\bar{\nu}$.

6. Четвертый класс трех линейных ИС. Согласно результатам статьи [14] этот класс описывается ИС

$$x_1 = b_0 + b_1 \nu_1 + b_2 \nu_2, \ x_2 = c_0 + c_1 \nu_1 + c_2 \nu_2, \ x_3 = d_0 \nu_3 + \sigma_0,$$
 (90)

где σ_0 — произвольная постоянная. Условиями существования ИС запишем на основании результатов [14]

$$b_{0} = \frac{A_{1}\lambda_{1}}{A_{3}-A_{1}}, c_{0} = \frac{A_{2}\lambda_{2}}{A_{3}-A_{2}}, \lambda_{3} = 0,$$

$$B_{13} = B_{23} = 0, C_{13} = C_{23} = 0, C_{12} = \frac{1}{A_{1}}b_{2}(c_{2} + B_{33}) - \frac{1}{A_{2}}c_{1}c_{2},$$

$$b_{1} = \frac{A_{1}[(A_{1}-A_{2})B_{11}-A_{2}B_{22}]}{A_{3}(A_{1}+A_{2}-A_{3})}, b_{2} = \frac{A_{1}B_{12}}{(A_{1}+A_{2}-A_{3})},$$

$$c_{1} = \frac{A_{2}B_{12}}{(A_{1}+A_{2}-A_{3})}, c_{2} = \frac{A_{2}[(A_{3}-A_{1})B_{22}-A_{1}B_{11}]}{A_{3}(A_{1}+A_{2}-A_{3})},$$

$$s_{1} = \frac{1}{A_{1}}c_{0}c_{1} - \frac{1}{A_{1}}b_{0}(c_{2} + B_{33}), s_{2} = \frac{1}{A_{1}}b_{0}b_{2} - \frac{1}{A_{1}}c_{0}(b_{1} + B_{33}), s_{3} = 0,$$

$$C_{11} = C_{33} + \frac{1}{A_{1}}b_{1}(c_{2} + B_{33}) - \frac{1}{A_{2}}c_{1}^{2}, C_{22} = C_{33} + \frac{1}{A_{2}}c_{2}(b_{1} + B_{33}) - \frac{1}{A_{1}}b_{2}^{2},$$

$$\alpha_{0} = \frac{A_{1}(A_{1}-2A_{2})B_{11}+A_{2}(A_{3}-2A_{1})B_{22}+A_{3}(A_{1}+A_{2}-A_{3})B_{33}}{A_{3}(A_{1}+A_{2}-A_{3})}.$$

$$(94)$$

При условиях (90) уравнения Пуассона упрощаются

$$\dot{v}_{1} = \frac{1}{A_{3}} (\alpha_{0}v_{3} + \sigma_{0})v_{2} - \frac{1}{A_{2}} (c_{0} + c_{1}v_{1} + c_{2}v_{2})v_{3},
\dot{v}_{2} = \frac{1}{A_{1}} (b_{0} + b_{1}v_{1} + b_{2}v_{2})v_{3} - \frac{1}{A_{3}} (\alpha_{0}v_{3} + \sigma_{0})v_{1},
\dot{v}_{3} = g_{2}v_{1} - g_{1}v_{2} + g_{3}(v_{1}^{2} - v_{2}^{2}) + 2(g_{5} - g_{4})v_{1}v_{2}.$$
(95)

В условиях (91)-(94) и уравнениях (95) вместо компонент гирационного тензора a_i введены величины $1/A_i$, где A_i – моменты инерции. Уравнения (95) допускают два первых интеграла

$$g_{1}v_{1} + g_{2}v_{2} + g_{3}v_{1}v_{2} + g_{4}v_{1}^{2} + g_{5}v_{2}^{2} = f(v_{3}), \ v_{1}^{2} + v_{2}^{2} + v_{3}^{2} = 1,$$

$$g_{1} = \frac{1}{A_{1}}b_{0}, g_{2} = \frac{1}{A_{2}}c_{0}, g_{3} = \frac{1}{A_{1}}b_{2},$$

$$g_{4} = \frac{1}{2A_{1}A_{3}}[b_{1}(A_{1} + A_{3}) + c_{2}A_{1}], \ g_{5} = \frac{1}{2A_{2}A_{3}}[c_{2}(A_{2} + A_{3}) + b_{1}A_{1}],$$

$$f(v_{3}) = \frac{1}{A_{3}}[k - \sigma_{0}v_{3} - (\alpha_{0} - \frac{1}{2}B_{33})v_{3}^{2}].$$

$$(96)$$

Интегрирование уравнений (95) с интегралами (96) рассмотрено в [14]. Здесь отметим только структуру матриц B, C и векторов \bar{x}_0 и $\bar{\lambda}_0$

$$B = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & 0 \\ B_{12} & B_{22} & 0 \\ 0 & 0 & B_{33} \end{pmatrix}, C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{33} \end{pmatrix}, \bar{x}_0 = (b_0, c_0, \sigma_0), \bar{\lambda}_0 = (\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3).$$
(97)

Для построения решения уравнений (11),(12) следует положить

$$\bar{\lambda}(t) = D\bar{\nu}(t) + \bar{\lambda}_0. \tag{98}$$

и воспользоваться значением матрицы $B^{(2)}$ из (26), положив $B^{(1)}=B$, матрицы $C^{(2)}$ из (30), положив $C^{(2)}=C$ и

$$G = \begin{pmatrix} b_1 & b_2 & 0 \\ c_1 & c_2 & 0 \\ 0 & 0 & d_0 \end{pmatrix}, \qquad a = \operatorname{diag}(a_1, a_2, a_3),$$

где $a_i = \frac{1}{A_i}$ и значением $\bar{s}^{(2)}$ из (31), положив $\bar{s}^{(1)} = \bar{s}$. При этом в формуле (31) вектор \bar{x}_0 имеет значение из (97). В формуле (98) $\bar{v}(t)$ — вектор-функция, зависимость компонент которой от времени находится путем интегрирования системы (95) с интегралами (96).

Выводы. В статье предложен новый метод построения решений уравнений движения гиростата с переменным гиростатическим моментом в случае трех инвариантных соотношений по основным переменным задачи. Он основан на решениях уравнений движения гиростата с постоянным гиростатическим моментом. Получен явный вид зависимости гиростатического момента от времени и значения параметров уравнений Кирхгофа-Пуассона, которые выражены через аналогичные параметры уравнений движения в случае постоянного гиростатического момента. В качестве примеров рассмотрены решения П.В. Харламова, обобщающее решение Д.К. Бобылева – В.А. Стеклова, а также решения Г.В. Горра – Е.К. Узбек, Г.В. Горра – С.В. Скрыпник.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Thomson W. On the motion of rigid solids in a liquid circulating irrotationally through perforations in them or in any fixed solid / W. Thomson // Proc. Roy Soc. Edinburg. 1872. T. 7. P. 668–674.
- Volterra V. Sur la théorie des variations des latitudes / V. Volterra // Acta. Math. 1899. T. 22. P. 201–358.
- 3. Liouville R. Sur le mouvement d'un corps solide pesant suspendu par l'un de ses points / R. Liouville // Acta math. 1897. T. 20. P. 239–284.
- 4. Жуковский Н. Е. О движении твердого тела, имеющего полости, наполненные однородной капельной жидкостью / Н. Е. Жуковский // Собр. соч. М., Л. ОГИЗ, 1949. Т. 1. С. 152–310.
- 5. Gray A. A treatise on gyrostatic and rotational motion / A. Gray // Theory and applications. Reprinted by Dover Publications. New York. 1959. 530 p.
- 6. Румянцев В. В. Об управлении ориентацией и о стабилизации спутника роторами / В. В. Румянцев // Вестн. Моск. ун–та. Математика, механика. 1970. № 2. С. 83–96.
- 7. Харламов П. В. Об уравнениях движения системы твердых тел / П. В. Харламов // Механика твердого тела. 1972. Вып. 4. С. 52–73.
- 8. Горр Г.В. Движение гиростата с переменным гиростатическим моментом / Г.В. Горр, А.В. Мазнев, Г.А. Котов. Донецк: ГУ "ИПММ", 2018. 265 с.
- 9. Гашененко И.Н. Классические задачи динамики твердого тела / И.Н. Гашененко, Г.В. Горр, А.М. Ковалев Киев.: Наук. думка, 2012. 401 с.
- Горр Г.В. Классические задачи динамики твердого тела / Г.В. Горр, Л.В. Кудряшова, Л.А. Степанова. Киев: Наук. думка, 1978. – 296 с.
- 11. Харламова Е.И. Интегро-дифференциальное уравнение динамики твердого тела / Е.И. Харламова, Г.В. Мозалевская. Киев.: Наук. думка, 1986. 296 с.
- 12. Горр Г.В. Динамика гиростата, имеющего неподвижную точку / Г.В. Горр, А.В. Мазнев. Донецк: ДонНУ, 2010. 364 с.
- 13. Горр Г.В. Движение гиростата / Г.В. Горр, А.М. Ковалев. Киев.: Наук. думка, 2013. 407 с.
- 14. Скрыпник С.В. Об одном классе двух линейных инвариантных соотношений в обобщенной задаче динамики / С.В. Скрыпник // Механика твердого тела. 1999. Вып. 28. С. 31–40.
- 15. Горр Г.В. О двух линейных инвариантных соотношениях дифференциальных уравнений динамики / Г.В. Горр, С.В. Скрыпник // Труды ИПММ НАН Украины. -2000. Т. 5. С. 38–43.
- 16. Горр Г.В. Об интегрировании уравнений Пуассона в случае трех линейных инвариантных соотношений / Г.В. Горр, Е.К. Узбек // Прикл. математика и механика. 2002. Т. 66, вып. 3. С. 418—426.
- 17. Харламов П.В. Лекции по динамике твердого тела / П.В. Харламов. Новосибирск: Изд–во Новосиб. университета, 1965. 223 с.
- 18. Харламов П.В. Об уравнениях движения системы твердых тел / П.В. Харламов // Механика твердого тела. -1972. Вып. 4. С. 52–73.
- 19. Чаплыгин С.А. О некоторых случаях движения твердого тела в жидкости. Статья первая / С.А. Чаплыгин // Тр. отд-ния физ. наук о-ва любителей естествознания. 1894. Т. 6, вып. 2. С. 20—42.
- 20. Чаплыгин С.А. О некоторых случаях движения твердого тела в жидкости. Статья вторая / С.А. Чаплыгин // Мат. сб. Кружка любителей мат. наук. 1897. Т. 20, вып. 1. С. 115–170; вып. 2. С. 173–246.
- 21. Харламов П.В. О движении в жидкости тела, ограниченного многосвязной поверхностью / П.В. Харламов // Журнал прикл. математики и техн. физики. 1963. № 4. С. 17—29.
- 22. Яхья Х.М. Новые интегрируемые случаи задачи о движении гиростата / Х.М. Яхья // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 1. 1987. Вып. 4. С. 88–90.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

- 23. Бобылев Д.К. Об одном частном решении дифференциальных уравнений вращения тяжелого твердого тела вокруг неподвижной точки / Д.К. Бобылев // Тр. отд-ния физ. наук о-ва любителей естествознания. 1986. Т. 8, вып. 2. С. 21–25.
- 24. Стеклов В.А. Один случай движения тяжелого твердого тела, имеющего неподвижную точку / В.А. Стеклов // Тр. отд-ния физ. наук о-ва любителей естествознания. 1986. Т. 8, вып. 2. С. 19—21.
- 25. Харламов П.В. Кинематическое истолкование одного решения задачи о движении тела, имеющего неподвижную точку / П.В. Харламов // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158, № 5. С. 1048-1050.
- 26. Мазнев А.В. Три инвариантных соотношения в задаче о движении гиростата с двумя вращающимися роторами / А.В. Мазнев, Т.В. Белоконь // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естественные науки. Донецк. 2016. Вып. 2. С. 12-16.

Поступила в редакцию 02.03.2020 г.

ON THE CONDITIONS OF EXISTENCE OF THREE INVARIANT RELATIONS OF GYROSTAT MOTION EQUATIONS WITH A VARIABLE GYROSTATIC MOMENTUM

A.V. Maznev, T.V. Belokon

The problem of gyrostat motion under the action of potential and gyroscopic forces in the case of variable gyrostatic momentum is considered. The conditions for the existence of three invariant relations of the equations of motion of a rigid body with a fixed point are investigated. Based on the known solutions of the equations of motion of a gyrostat with a constant gyrostatic moment, the structure of the gyrostatic moment is indicated. This made possible to build new solutions that necessary for determining a gyrostat with a variable gyrostatic moment *Keywords*: gyrostatic momentum, potential and gyroscopic forces, linear invariant relations.

Мазнев Александр Владимирович

Доктор физико-математических наук, доцент; профессор кафедры высшей математики и методики преподавания математики ГОУ ВПО "Донецкий национальный университет", г. Донецк, ДНР. E-mail: aleksandr_maznev@rambler.ru

Белоконь Татьяна Валериевна

Старший преподаватель кафедры высшей и прикладной математики ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского», г. Донецк, ДНР. E-mail: B.Tatyana13@mail.ru

Maznev Oleksandr Vladimirovich

Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Docent, professor at the Department of higher mathematics and methods of teaching mathematics Donetsk National University. Donetsk, DPR. E-mail: aleksandr maznev@rambler.ru

Belokon Tatyana Valerievna

Lecturer, Department of high and applied mathematics, State Organization of Higher Professional Education "Donetsk National University of Economics and Trade Mikhail Tugan-Baranovsky" named, Donetsk, DPR. E-mail: B.Tatyana13@mail.ru

ФИЗИКА

УДК 539.213; 530.1; 524.3; 524.8

АКТИВНЫЕ ФЕМТООБЪЕКТЫ И БОЗОН ХИГГСА В АНИЗОТРОПНЫХ ФРАКТАЛЬНЫХ МОДЕЛЯХ ВСЕЛЕННОЙ

© 2020. В.С. Абрамов

Параметры активных нанообъектов и фемтообъектов связаны с космологическими параметрами, с новыми значениями постоянных Хаббла. Эти активные объекты могут определять состав, структуру и поведение солнечного ветра (потоков различных частиц) вблизи Солнца, Земли и в межзвездном пространстве (вблизи гелиопаузы). Определены связи таких активных объектов с параметрами бозона Хиггса и полем Хиггса. Оценки основных параметров согласуются с экспериментальными данными, полученными космической обсерваторией Planck (на основе Fermi-LAT и Cerenkov telescopes), радиотелескопами UTR-2 и URAN-2, зондами Parker Solar Probe, Voyager 2 и Voyager 1. В рамках анизотропной модели выполнено описание основных характеристик модельного фемтообъекта и его связей с параметрами бозона Хиггса и поля Хиггса. Для учета стохастического поведения параметров модельного фемтообъекта (активного объекта с размерами порядка классического радиуса электрона) вводятся случайные величины. На примере атома водорода выполнены оценки радиуса протона, его среднего квадратичного отклонения и сравнение с экспериментом. Получены оценки аномальных вкладов в магнитные моменты лептонов на основе лептонного квантового числа.

Ключевые слова: модельный фемтообъект, бозон Хиггса и поле Хиггса, фрактальные модели Вселенной, постоянные Хаббла, структура солнечного ветра, гелиопауза, атом водорода, радиусы протона и электрона, магнитные моменты лептонов.

Введение. Для описания фрактальных космологических объектов (на примере бинарных черных дыр и нейтронных звезд) в работах [1, 2] была предложена модель, которая учитывает связи параметров бозона Хиггса и реликтовых фотонов, гравитонов. В рамках этой модели показана возможность излучения гравитационных волн от таких космологических объектов в режиме сверхизлучения [2]. Учет поля Хиггса позволил предложить анизотропную модель фрактальной космологии, в рамках которой возможно описание эффекта ускоренного расширения Вселенной [3]. При этом возможен переход к описанию атомных дефектов, активных нанообъектов, нейтрино [4, 5]. Активные объекты во фрактальных квантовых системах имеют свои характерные особенности поведения [6-8]. При этом возможно появление сверхбезызлучательных состояний активных объектов [7]. При описании различных физических полей (гравитационного, электромагнитного, нейтринного, деформации, напряжения) во фрактальных квантовых системах необходимо учитывать эффект упорядочения соответствующих операторов [8]. Методы когерентной лазерной спектроскопии и современное развитие нанотехнологий дают возможность исследовать активные фемтообъекты (протоны, нейтроны, атомный и мюонный водороды, лептоны) во фрактальных квантовых системах. В работах [9–11] были получены оценки характерных размеров для радиуса протона и постоянной Ридберга в атомном и мюонном водородах. Отметим, что активные фемтообъекты типа лептонов имеют аномалии магнитных свойств [12-14]. Для нейтрино наблюдается эффект осцилляций (взаимные превращения электронного, мюонного нейтрино и т-нейтрино друг в друга) [13].

Связи параметров бозона Хиггса с активными наноэлементами во фрактальных системах исследовались в [15–17]. Особенности поведения связанных состояний пары

вихрь-антивихрь рассмотрены в [16]. В [17] предложено описание связей параметров бозона Хиггса с космологическими объектами во Вселенной. Для ускоренно расширяющейся Вселенной в рамках этой модели [17] получены связи постоянной Хаббла (старое значение) с параметрами бозона Хиггса и реликтового излучения. Экспериментальные данные о затухании у-лучей на межгалактическом фоне, полученные космической обсерваторией Planck (на основе Fermi-LAT и Cerenkov telescopes), позволили определить новые значения постоянной Хаббла и плотности материи во Вселенной [18]. Авторы объясняют эти новые значения взаимодействием улучей с реликтовыми фотонами. При этом возникает необходимость согласования старого и нового значений постоянных Хаббла как в рамках нашей модели, так и с космологической моделью ЛСDM (плоской космологии). С другой стороны, экспериментальные данные о составе, структуре и поведении солнечного ветра (потоков различных частиц) вблизи Солнца [19–24], Земли [25] и в межзвездном пространстве (вблизи гелиопаузы) [26–30] также должны быть связаны с новыми значениями постоянной Хаббла, скорости расширения и плотности материи Вселенной.

Целью данной работы является описание основных характеристик активных фемтообъектов, солнечного ветра, гелиопаузы и их связей с параметрами бозона Хиггса и полем Хиггса во фрактальных моделях Вселенной.

Описание модельного фемтообъекта. В состав солнечного ветра могут входить активные нанообъекты [4–7] и фемтообъекты. На основе результатов работ [1, 2, 4–7] вводим основные параметры ξ_{2p} , Ω_{A0} , r_p модельного фемтообъекта

$$\xi_{2p} = \chi_0 / n_F' = 1 / (N_p' - N); \quad \Omega_{A0} = n_{A0} E_e / E_{H0}; \quad r_p = 2r_e / (z_\mu' n_F),$$
 (1)

которые связаны с известными параметрами квантовой электродинамики

$$r_{e} = e^{2}/(m_{e}c_{0}^{2}); \quad \hbar c_{0} = e \cdot e_{\alpha 0}; \quad e_{\alpha 0} = e \cdot \alpha_{0}; \quad \alpha_{0} = \hbar c_{0}/e^{2}; \quad E_{e} = m_{e} c_{0}^{2} = e^{2}/r_{e};$$

$$r_{0p} = m_{e} r_{e}/m_{p} = e^{2}/E_{p}; \quad E_{p} = m_{p} c_{0}^{2} = e^{2}/r_{0p}; \quad \mu_{B} = e \hbar/2m_{e}; \quad \mu_{N} = e \hbar/2m_{p}.$$
 (2)

Здесь r_e и r_{0p} , m_e и m_p , E_e и E_p – классические радиусы, массы покоя, энергии покоя для электрона и протона, соответственно; c_0 – предельная скорость света в вакууме; \hbar – постоянная Планка; e – заряд электрона; α_0 – постоянная тонкой структуры; $e_{\alpha 0}$ – перенормированный заряд электрона; μ_B – магнетон Бора; μ_N – ядерный магнетон.

Далее будем использовать численные значения E_e = 0.51099907 МэВ, m_p/m_e = 1836.152701, E_p = 938.2723226 МэВ, r_e = 2.81794092 фм, r_{0p} = 1.534698568 ам. Отметим, что в данной работе модельные фемтообъекты — это активные объекты с размерами порядка классического радиуса электрона r_e . Модельные аттообъекты с размерами порядка классического радиуса протона r_{0p} описывают внутреннюю структуру нуклонов (наличие керна и скалярного, векторного облаков [12]). Во фрактальных квантовых системах (типа атомного и мюонного водорода) модельные аттообъекты могут приводить к изменению основных параметров (1), аномалиям магнитных свойств (2) и стохастическому поведению [8] модельных фемтообъектов, лептонов. В нашей модели основные параметры модельного фемтообъекта связаны с энергией покоя бозона Хиггса E_{H0} , основным параметром n_{A0} для черных дыр [1, 2], числом квантов n_F , n_F' фермионного ($n_F + n_F' = 1$) поля из анизотропной модели

(учитывающей наличие поля Хигтса) [3], космологическим красным смещением z'_{μ} [1, 2], эффективной восприимчивостью χ_0 в отсутствии поля Хигтса [4–7], эффективным числом N в модели сверхизлучения Дикке [2]. Численные значения этих параметров равны: E_{H0} =125.03238 ГэВ , n_{A0} =58.04663887 , n_F =0.945780069 , n'_F =0.054219931 , z'_{μ} =7.18418108 , χ_0 =0.257104198 , N=17.0073101 . По формулам (1) находим численные значения основных параметров модельного фемтообъекта ξ_{2p} =4.741876161 , Ω_{A0} =237.232775 ·10⁻⁶ , r_p =0.829458098фм и N'_p =17.21819709 .

Для учета стохастического поведения параметров модельного фемтообъекта введем случайную величину $\hat{\xi}_{rp}$ с двумя возможными значениями ξ_{1p} , ξ_{2p} и соответствующими им вероятностями P_{1p} , P_{2p} , и математическим ожиданием $M(\hat{\xi}_{rp})=1$. На основе параметров ξ_{2p} , Ω_{A0} из (1) находим вероятности P_{1p} , P_{2p} , возможное значение ξ_{1p} , дисперсию $D(\hat{\xi}_{rp})$, среднее квадратичное отклонение $\sigma(\hat{\xi}_{rp})$ по формулам

$$\begin{split} P_{1p} &= \xi_{2p} / (\xi_{2p} + \Omega_{A0}); \quad P_{2p} = \Omega_{A0} / (\xi_{2p} + \Omega_{A0}); \quad P_{1p} + P_{2p} = 1; \\ \xi_{1p} &= (1 - \xi_{2p} P_{2p}) / P_{1p}; \quad D(\hat{\xi}_{rp}) = (\xi_{2p} - \xi_{1p})^2 P_{1p} P_{2p}; \quad \sigma(\hat{\xi}_{rp}) = D^{1/2}(\hat{\xi}_{rp}). \end{split} \tag{3}$$

Значения этих параметров из (3) равны: $P_{1p} = 0.999949973$, $P_{2p} = 50.027 \cdot 10^{-6}$, $\xi_{1p} = 0.999812796$, $D(\hat{\xi}_{rp}) = 700.495 \cdot 10^{-6}$, $\sigma(\hat{\xi}_{rp}) = 0.026466865$.

Далее вводим случайную величину $\hat{r}_p = r_p \cdot \hat{\xi}_{rp}$ с двумя возможными значениями r_p^* , r_e^* и соответствующими им вероятностями P_{1p} , P_{2p} . Если r_p постоянная величина, то возможные значения r_p^* , r_e^* , математическое ожидание $M(\hat{r}_p)$, дисперсию $D(\hat{r}_p)$, среднее квадратичное отклонение $\sigma(\hat{r}_p)$ находим по формулам

$$r_{p}^{*} = \xi_{1p} r_{p}; \quad r_{e}^{*} = \xi_{2p} r_{p}; \quad M(\hat{r}_{p}) = r_{p}^{*} P_{1p} + r_{e}^{*} P_{2p} = r_{p};$$

$$D(\hat{r}_{p}) = (r_{e}^{*} - r_{p}^{*})^{2} P_{1p} P_{2p}; \quad \sigma(\hat{r}_{p}) = D^{1/2}(\hat{r}_{p}). \tag{4}$$

Численные значения равны: $r_p^* = 0.82930282\,\mathrm{фm}$, $r_e^* = 3.933187582\,\mathrm{фm}$, $D(\hat{r}_p) = 481.936\cdot 10^{-6}(\mathrm{фm})^2$, $\sigma(\hat{r}_p) = 0.021953046\,\mathrm{фm}$. Наше расчетное значение протонного радиуса r_p^* практически совпадает с новым экспериментальным значением 0.8293 фм для протонного радиуса в атоме водорода, полученного методом 2S-4P спектроскопии (на основе квантовой интерференции) [11].

На основе анизотропной модели [1, 2, 4], находим связи радиусов r_p , r_p^* с другими характерными параметрами r_p' , x_p , y_p , $r_{p\tau}$, $r_{p\tau}^*$, $r_{p\mu}$

$$r'_p - r_p = x_p$$
; $x_p = r_p \operatorname{sn}(u_\mu; k_\mu)$; $y_p = r_p \operatorname{cn}(u_\mu; k_\mu)$; $x_p^2 + y_p^2 = r_p^2$;
 $r_p - y_p = 3(r'_p - r_{p\tau})$; $r^*_{p\tau} = r_{p\tau} n_{F\tau}$; $2r_{p\mu} = r'_p (1 - S_{1u} - S_{2u}) - 4(r_p - r_p^*)$. (5)

Параметр $\mathrm{sn}(u_{\mu};k_{\mu})=\mathrm{sin}\,\varphi_{\mu}=0.057234291$ связан с углом φ_{μ} [1, 2]; квантовые числа $n_{F\tau}=0.950987889$, $n'_{F\tau}=1-n_{F\tau}$ связаны с лептонным квантовым числом $\Omega_{\tau L}=(n'_{F\tau})^2=0.002402187$ из [5]; параметры $|S_{1u}|=0.046741575$, $S_{2u}=0.033051284$ определены в [4]. На основе выражений (5) находим численные значения характерных параметров: $r'_p=0.876931544\,\varphi_{\rm M}$, $x_p=0.047473446\,\varphi_{\rm M}$, $y_p=0.828098429\,\varphi_{\rm M}$, $r_{p\tau}=0.876478321\,\varphi_{\rm M}$, $r^*_{p\tau}=0.833520268\,\varphi_{\rm M}$, $r_{p\mu}=0.841841587\,\varphi_{\rm M}$. Наши расчетные значения r'_p и $r_{p\mu}$ практически совпадают со значениями 0.8768 $\varphi_{\rm M}$ (the CODATA value) и 0.84184 $\varphi_{\rm M}$ (определенное на основе тонкого и сверхтонкого расщепления в рамках квантовой электродинамики) [9], соответственно. Наше расчетное значение $r^*_{p\tau}$ практически совпадает со значением 0.8335 $\varphi_{\rm M}$ для мюонного водорода [10]. Наша анизотропная модель [1, 2, 4] также дает возможность оценить погрешность измерений δr_p , $\delta r'_p$ по формулам

$$\delta r_{p} = \chi_{32} r'_{p} = r_{p\chi} \operatorname{sn}(u_{\mu}; k_{\mu}) [1 + \operatorname{sn}(u_{\mu}; k_{\mu})]; \quad r_{p\chi} = 2r_{e} \chi_{11} / (z'_{\mu} n_{F});$$

$$\delta r'_{p} = r_{d\tau} S_{2u}; \quad r_{d\tau} = |\chi_{ef}| r_{F\tau}; \quad r_{F\tau} = n_{F\tau} r'_{p}.$$
(6)

С учетом χ_{11} =0.181800122, χ_{32} =0.010405201, $|\chi_{ef}|$ =0.250425279 из [1, 2] и выражений (6) находим оценки погрешностей измерений δr_p =0.009124649фм, $\delta r_p'$ =0.006902512фм, которые не противоречат экспериментальным оценкам 0.0091фм из [11], 0.0069фм из [9], соответственно. При этом расчетное значение радиуса $r_{d\tau}$ =0.208842481фм из нашей модели находится вблизи среднего квадратичного радиуса распределения электрического заряда в керне нуклонов равного 0.21фм [12]. Радиус $r_{F\tau}$ =0.833951278фм связан с характерными радиусами $r_{F\tau}'$, $r_{\tau L}$ и значением $\Omega'_{\tau I}$ =0.97597813 соотношениями

$$r_{F\tau}' = n_{F\tau}' r_p'$$
; $(r_{F\tau}')^2 + (r_{\tau L})^2 = (r_p')^2$; $r_{\tau L}^2 = \Omega_{\tau L}' (r_p')^2$; $\Omega_{\tau L}' = 1 - \Omega_{\tau L} = n_{F\tau} (1 + n_{F\tau}')$. (7) Численные значения этих радиусов равны: $r_{F\tau}' = 0.042980266 \, \text{фм}$, $r_{\tau L} = 0.866334751 \, \text{фм}$.

Аномалии магнитных моментов лептонов могут определяться влиянием реликтового излучения. При этом реликтовое излучение может приводить к эффектам перенормировки исходных параметров: постоянной тонкой структуры α_0 , заряда электрона e, предельной скорости распространения фотонов в вакууме c_0 ; масс покоя m_e , m_μ , m_τ и магнетонов μ_B , $\mu_\mu = e\hbar/2m_\mu$, $\mu_\tau = e\hbar/2m_\tau$ для электрона, мюона, τ -лептона, соответственно. Магнитные моменты лептонов $<\hat{\mu}_e>$, $<\hat{\mu}_\mu>$, $<\hat{\mu}_\tau>$ для электрона, мюона, τ -лептона, соответственно, определяются выражениями

$$2 < \hat{\mu}_e > = (2 + \Omega_{\mu e})\mu_B; \quad 2 < \hat{\mu}_\mu > = (2 + \Omega_{\mu \mu})\mu_\mu; \quad 2 < \hat{\mu}_\tau > = (2 + \Omega_{\mu \tau})\mu_\tau.$$
 (8)

Аномальные вклады в магнитные моменты и эффекты перенормировки описываются параметрами $\Omega_{\mu e}$, $\Omega_{\mu \mu}$, $\Omega_{\mu \tau}$ для электрона, мюона, τ -лептона, соответственно, на основе лептонного числа $\Omega_{\tau L}$

$$\Omega_{\mu e} = \Omega_{\tau L} - \Omega_{HL}; \quad \Omega_{HL} = E_{HL}/E_{H0}; \quad E_{HL} = n'_{H3}E_e; \quad N' = 17.21088699;$$
 (9)

$$\Omega_{uu} = \Omega_{\tau L} - \Omega'_{NL}; \quad \Omega'_{NL} = E'_{NL}/E_{H0}; \quad E'_{NL} = N'E_e; \quad (N' - N) \cdot \chi_0 = n'_{uF};$$
 (10)

$$\Omega_{\mu\tau} = \Omega_{\tau L} - 0.5(\Omega_{HL} + \Omega_{GL}); \quad \Omega_{GL} = E_{GL}/E_{H0}; \quad E_{GL} = n_G E_e.$$
 (11)

Дополнительные вклады Ω_{HL} , Ω'_{NL} , Ω_{GL} определяются на основе энергий E_{HL} , E'_{NL} , E_{GL} и энергии покоя бозона Хиггса E_{H0} . Из (9)–(11) следует, что указанные дополнительные энергии определяются числами квантов n'_{H3} , N', n_G и энергией покоя электрона E_e . При этом

$$n'_{H3} = n_{H3} / (1 + \Omega_{0\nu}); \quad 1 + \Omega_{0\nu} = 1 + (n'_F)^2 = 1 + (N'_P - N)^2 \cdot \chi_0^2;$$
 (12)

$$n_{H3} = Q_{H3} n_{h2} = 0.5 Q_{H3} n_{A0}; \quad n_{A0} = z'_{\mu} (z'_{\mu} + 1) - n_Q / n_g; \quad n_Q = 2n_G.$$
 (13)

Здесь $n_g=8$, $n_Q=6$, $n_G=<\hat{c}_G\,\hat{c}_G^+>=3$ и $n_G'=<\hat{c}_G^+\,\hat{c}_G>=2$ допускают интерпретацию как чисел квантов глюонного, кваркового, возбужденного и основного состояний гравитационного полей, соответственно; плотность нейтрино $\Omega_{0v}=0.002939801$ [4]. На основе (13) находим $n_{H3}=20.33926863$. С учетом (12), (10) получим $n_{H3}'=20.27965049$, $n_{\mu F}'=0.052340473$. На основе (9)–(11) находим энергии $E_{HL}=10.36288254\,\mathrm{MpB}$, $E_{NL}'=8.794747246\,\mathrm{MpB}$, $E_{GL}=1.53299721\,\mathrm{MpB}$; дополнительные вклады $\Omega_{HL}=82.88159067\cdot10^{-6}$, $\Omega_{NL}'=70.33975716\cdot10^{-6}$, $\Omega_{GL}'=12.26080164\cdot10^{-6}$. Найденные параметры $\Omega_{\mu e}/2=1159.652705\cdot10^{-6}$, $\Omega_{\mu \mu}/2=1165.923621\cdot10^{-6}$, $\Omega_{\mu \tau}/2=1177.307902\cdot10^{-6}$ практически совпадают с данными [14] для аномалий магнитных моментов лептонов.

Новые постоянные Хаббла. Параметры активных нанообъектов и фемтообъектов связаны с космологическими параметрами. Для описания ускоренно расширяющейся Вселенной в модели I [17] и анизотропной модели [1, 2, 4] были введены постоянные Хаббла H_{01} , H_{02} , H_{0} , характерные расстояния L_{01} , L_{02} , L_{0} , скорости υ_{01} , υ_{02} , υ_{0}

$$H_{01} = c_0 / L_{01} = v_{01} / L_0; \quad H_{02} = c_0 / L_{02} = v_{02} / L_0; \quad H_0 = v_0 / L_0.$$
 (14)

Здесь $L_0=1\,\mathrm{M}\,\mathrm{n}\,\mathrm{k}$. Значения $H_{01}=73.2\,\mathrm{km}\cdot\mathrm{c}^{-1}\cdot\mathrm{M}\,\mathrm{n}\,\mathrm{k}^{-1}$, $L_{01}=4.0954948\,\mathrm{\Gamma}\,\mathrm{n}\,\mathrm{k}$ (расстояние до сверхновой типа 1а), $\upsilon_{01}=73.2\,\mathrm{km}\cdot\mathrm{c}^{-1}$ и $H_{02}=70.415674\,\mathrm{km}\cdot\mathrm{c}^{-1}\cdot\mathrm{M}\,\mathrm{n}\,\mathrm{k}^{-1}$, $L_{02}=4.2574359\,\mathrm{\Gamma}\,\mathrm{n}\,\mathrm{k}$ (горизонт событий), $\upsilon_{02}=70.415674\,\mathrm{km}\cdot\mathrm{c}^{-1}$ получены на основе анализа взрыва сверхновых типа 1а [3] и измерениям по Цефеидам, соответственно. Постоянная Хаббла $H_0=67.83540245\,\mathrm{km}\cdot\mathrm{c}^{-1}\cdot\mathrm{M}\,\mathrm{n}\,\mathrm{k}^{-1}$, скорость $\upsilon_0=67.83540245\,\mathrm{km}\cdot\mathrm{c}^{-1}$ были введены в [1, 2, 4] для описания излучения гравитационных волн, реликтовых фотонов от бинарных черных дыр, нейтронных звезд на основе выражения

$$\upsilon_0 = \upsilon_{01}/\Omega_{tH}$$
; $\Omega_{tH} = Q_{H0} + |S_{01}'|$; $Q_{H0} = \upsilon_{01}/\upsilon_{02} = H_{01}/H_{02} = L_{02}/L_{01}$. (15)
Здесь $Q_{H0} = 1.039541282$, $|S_{01}'| = 0.039541282$.

Новые экспериментальные данные о затухании γ -лучей на межгалактическом фоне [18] дают возможность ввести новую постоянную Хаббла H_0^* , скорость υ_0^* , плотность материи Ω_m на основе выражений

$$H_0^* = v_0^* / L_0; \quad v_0^* = v_{01} / \Omega_{tH}^*; \quad \Omega_{tH}^* - \Omega_{tH} = S_{012}; \quad S_{012} = |S_{01}'| - S_{02}'.$$
 (16)

Здесь $S_{02}'=0.03409$. Численные значения $H_0^*=67.49443576\,\mathrm{km\cdot c^{-1}\cdot Mn\kappa^{-1}}$, $\upsilon_0^*=67.49443576\,\mathrm{km\cdot c^{-1}}$, $\Omega_m=(n_F'+\Omega_{c1}')/2=0.141145722$ (параметр $\Omega_{c1}'=0.228071512$ связан со щелью в энергетическом спектре реликтовых фотонов) близки к экспериментальным данным из [18]. Из (16) следует связь параметров H_{01} , υ_{01} для ускоренно расширяющейся Вселенной с новыми параметрами H_0^* , υ_0^* . С другой стороны, наши параметры H_0 , υ_0 и новые параметры H_0^* , υ_0^* близки к основным параметрам H_0' , υ_0' космологической модели Λ CDM (плоской космологии). В нашей модели H_0' , υ_0' определяются выражениями

$$H'_0 = \nu'_0 / L_0$$
; $\nu'_0 = \nu_{01} / \Omega'_{tH}$; $\Omega'_{tH} = \Omega^*_{tH} + \Omega_{0\nu} + n_g \Omega_{A0} / n_{A0}$. (17)

Значения $H_0'=67.30995226\,\mathrm{km\cdot c^{-1}\cdot Mn\kappa^{-1}}$, $\upsilon_0'=67.30995226\,\mathrm{km\cdot c^{-1}}$ близки к параметрам модели плоской космологии.

Солнечный ветер и гелиопауза. Солнце является источником солнечного ветра (потоков фотонов и различных частиц) [19]. Фотоны достигают Земли за 8 минут, а высокоэнергетические частицы приходят с запаздыванием на 100 минут [20]. Для оценки характерных расстояний и времен используем выражения

$$L_{ES}' = L_{ES} / Q_{H0} = c_0 t_{ES} = \upsilon_{H0} t_{ES}'; \quad n_{H0} = Q_{H0}^2 = (1 + |S_{01}'|)^2 = \upsilon_{01}^2 / \upsilon_{02}^2, \quad \upsilon_{H0}^2 = c_0^2 / n_{H0}$$
. (18) С учетом численных значений расстояния от Земли до Солнца $L_{ES} = 1$ аu $= 1.495995288 \cdot 10^8$ км , предельной скорости света в вакууме $c_0 = 2.99792458 \cdot 10^5$ км с⁻¹ находим оценки показателя преломления среды $n_{H0} = 1.080646077$, скорости распространения фотонов в среде $\upsilon_{H0} = 2.883891801 \cdot 10^5$ км с⁻¹ , расстояния $L_{ES}' = 0.961962759$ аu , времен прихода фотонов на Землю от Солнца в вакууме $t_{ES} = 480.0293392$ с и в среде $t_{ES}' = 499.0103147$ с .

Для оценки времени запаздывания t_{0m} частиц, приходящих на Землю от Солнца, используем выражения

$$2t_{0m} = \tau_{0\gamma} \ln N_{0m}; \quad \tau_{0\gamma} = \tau_{0\alpha} / n_{0\alpha}; \quad \tau_{0\alpha} = v_{0\alpha}^{-1}; \quad n_{0\alpha} = 1.5 + |\xi_{0H}|^2;$$

$$\ln N_{0m} = 2n_{0\alpha} \ln N_{0\alpha}; \quad Q_{H2}N_{0\alpha} = 0.5 + \Omega'_{c1} + n'_{F\tau}; \quad v_{0\alpha} = v_{H0} / N_{0A}. \quad (19)$$

Выражения (19) получены в рамках теории сверхизлучения Дикке и описывают основные параметры $\tau_{0\gamma}$, t_{0m} импульса сверхизлучения в среде из состояния с числом частиц N_{0m} . На основе численных значений N_{0A} =3.557716045 \cdot 10⁵, ν_{H0} =50.182731 Γ ц, $|\xi_{0H}|^2$ =0.181800122, Q_{H2} =1/3, $n_{F\tau}'$ =0.049012111 находим оценки частоты $\nu_{0\alpha}$ =141.0532217 мк Γ ц, времени релаксации $\tau_{0\alpha}$ =118.1587096 мин, фрактального параметра $n_{0\alpha}$ =1.681800122, времени когерентной спонтанной релаксации $\tau_{0\gamma}$ =70.25728449 мин, эффективных чисел активных частиц $N_{0\alpha}$ =2.331250869 и N_{0m} =17.23047995, времени задержки t_{0m} =100.0101199 мин.

Для оценок характерных параметров для области вблизи границы гелиопаузы сначала находим связи энергий покоя E_{0E} и E_{H0} , масс покоя M_E и m_{H0} , гравитационных радиусов Шварцшильда R_{GE} и R_{H0} для Земли и бозона Хиггса, соответственно, по формулам

$$E_{0E} / N_a E_{H0} = M_E / N_a m_{H0} = R_{GE} / N_a R_{H0} = n_{0E}; \quad E_{H0} = c_0^2 m_{H0};$$

 $m_{H0} = c_0^2 R_{H0} / 2GN_a; \quad R_{GE} = A_G E_{0E}; \quad A_G = R_{H0} / E_{H0} = 2GN_a / c_0^4;$
 $R_{GE} = N_{GE} L_{ES} = n_{0E} N_a R_{H0}; \quad M_E = 5.977 \cdot 10^{27} \text{ r}.$ (20)

На основе выражений (20) находим параметры теории A_G =0.960836162 фм(эВ) $^{-1}$, n_{0E} = 73.87419814, R_{GE} =5.347530124·10 18 км, N_{GE} =3.574563481·10 10 .

С учетом (18) в рамках анизотропной модели [4] находим характерные скорости υ_{hS} , υ'_{hS} , расстояния L_{hS} , L'_{hS} , время прихода сигнала от гелиопаузы до Земли t_{hS} из выражений

$$\upsilon'_{hS} = Q_{H0} \upsilon_{hS} = |\chi_{ef}| \upsilon_{01}; \quad L_{hS} = N_{hS} L_{ES}; \quad L'_{hS} = N'_{hS} L_{ES}; \quad L^*_{hS} = L_{hS} / Q_{H0};
N'_{hS} = n_{H0} N_{hS}; \quad L_{hS} / R_{GE} = \upsilon_{hS}^2 / c_0^2; \quad L_{hS} / L_{ES} = t_{hS} / t_{ES}.$$
(21)

На основе выражений (18)–(21) и значения | χ_{ef} |= 0.250425279 из [4], находим оценки

$$\begin{split} \nu_{hS} = & \mid \chi_{ef} \mid \nu_{02} = 17.63386481 \, \mathrm{km} \, \mathrm{c}^{-1} \, ; \quad N_{hS} = 123.6734916 \, ; \quad N_{hS}' = 133.6472735 \, ; \\ & L_{hS} = 1.850149607 \cdot 10^{10} \, \mathrm{km} \, ; \quad t_{hS} = t_{ES} N_{hS} = 16.49080679 \, \mathrm{vaca} \, . \end{split}$$

Отметим, что скорость υ_{hS} близка к скорости υ_{V2} = 17.5 км с⁻¹ зонда V2, расстояние L_{hS}^* = 118.9692932 au находится вблизи расстояния до границы гелиопаузы L_{V2} = 119 au из [26].

Для описания переходной области вблизи границы гелиопаузы вводим моменты времени t_1 , t_2 , t_3 , расстояния L_1 , L_2 , L_3 . Далее находим характерные временные интервалы t_{31} , t_{21} , t_{32} по формулам

$$t_{31} = t_3 - t_1 = 1 / v_{31}; \quad v_{31} = (1 - \psi_{02}) v_{H0} S_{2u} / N_{0A}; \quad t_{21} = t_2 - t_1 = t_{31} P_{\tau};$$

$$t_{32} = t_3 - t_2 = t_{31} P_{\tau}'; \quad P_{\tau} + P_{\tau}' = 1; \quad P_{\tau}' = 1 / (2 + S_{03}').$$
(22)

Используя параметры $\psi_{02}=0.984494334$, $S'_{03}=0.460458718$ из [4], получим численные значения: частоты $v_{31}=0.072287263\,\mathrm{mk}\Gamma_{\mathrm{II}}$; вероятностей $P_{\tau}=0.593571722$, $P'_{\tau}=0.406428278$; временных интервалов $t_{31}=160.1122188\,\mathrm{дней}$, $t_{21}=95.03808539\,\mathrm{дней}$, $t_{32}=65.07413336\,\mathrm{дней}$. Полученные значения интервалов t_{21} и t_{32} практически совпадают с временными интервалами 95 дней и 65 дней для переходной области вблизи границы гелиопаузы из [26, Fig. 1a].

Характерное расстояние L_3 для межзвездного пространства (за границей гелиопаузы при $L_3 > L_2$) определяем из выражений

$$L_3 = N_{L3}L_{ES}; \quad N_{L3} = (1 - \Omega_{hL} - S_{2u})N_{hS}.$$
 (23)

Используя параметры Ω_{hL} = 0.000118617 из [4, 5], N_{hS} из (21), находим значение N_{L3} = 119.5712542 и оценку расстояния L_3 = 119.5712542 аи . Для оценки расстояния L_1 (внутри гелиосферы при $L_1 < L_2$) используем характерные расстояния $L_{\mu e}$, $L_{\mu\mu}$, $L_{\mu\tau}$ для e, μ , τ -лептонов, соответственно, определяемые выражениями

$$L_{\mu e} = N_{\mu e} L_{ES}; \quad N_{\mu e} = n_{\mu e} N_{hS}; \quad n_{\mu e} = (2 + \Omega_{\mu e}) - (1 + S_{1u});$$

$$L_{\mu \mu} = N_{\mu \mu} L_{ES}; \quad N_{\mu \mu} = n_{\mu \mu} N_{hS}; \quad n_{\mu \mu} = (2 + \Omega_{\mu \mu}) - (1 + S_{1u});$$

$$L_{\mu \tau} = N_{\mu \tau} L_{ES}; \quad N_{\mu \tau} = n_{\mu \tau} N_{hS}; \quad n_{\mu \tau} = (2 + \Omega_{\mu \tau}) - (1 + S_{1u}). \tag{24}$$

Используя параметры $\Omega_{\mu e}$, $\Omega_{\mu\mu}$, $\Omega_{\mu\tau}$ из (9)–(11), на основе (24) находим оценки расстояний $L_{\mu e}$ =118.1796344 au , $L_{\mu\mu}$ =118.1811855 au , $L_{\mu\tau}$ =118.1840014 au . Для поиска характерного расстояния L_2 (как границы гелиопаузы) рассмотрим случайную величину \hat{L}_2 с двумя возможными значениями L_3 из (23), L_1 = $L_{\mu e}$ из (24) и соответствующими им вероятностями $P_{\psi 01}$, $P'_{\psi 01}$. Для математического ожидания $M(\hat{L}_2)$, дисперсии $D(\hat{L}_2)$, отклонения $\sigma(\hat{L}_2)$ имеем выражения

$$M(\hat{L}_{2}) = P_{\psi 01} L_{3} + P'_{\psi 01} L_{\mu e} = L_{2}; \quad D(\hat{L}_{2}) = (L_{3} - L_{\mu e})^{2} P_{\psi 01} P'_{\psi 01}; \quad \sigma(\hat{L}_{2}) = D^{1/2}(\hat{L}_{2});$$

$$P_{\psi 01} + P'_{\psi 01} = 1; \quad P'_{\psi 01} = \psi_{01} / (1 + S'_{03} + \psi_{01}); \quad \psi_{01} = 1.015268884. \tag{25}$$

Численные значения расстояния L_2 =119.0005661au , пространственных интервалов L_{32} = L_3 – L_2 = 0.57068813au , L_{21} = L_2 – $L_{\mu e}$ = 0.8209317au практически совпадают с характерными значениями 119 au, 0.57 au, 0.82 au, соответственно, из [26, Fig. 1a]. На основе (22), (25) находим средние значения скоростей υ_{21} (внутри гелиосферы), υ_{32} (за границей гелиопаузы), скачок скоростей $\delta\upsilon_{21}$ (на границе гелиопаузы) и отношение скоростей υ_{32} / υ_{21}

$$\upsilon_{21} = L_{21} / t_{21} = L_{31} P_{\psi 01} / t_{31} P_{\tau}; \quad \upsilon_{32} = L_{32} / t_{32} = L_{31} P'_{\psi 01} / t_{31} P'_{\tau}; \quad L_{31} = L_{3} - L_{1};
\delta \upsilon_{21} = \upsilon_{32} - \upsilon_{21}; \quad \upsilon_{32} / \upsilon_{21} = \psi_{01} = \varepsilon_{01} / E_{H0} = \upsilon_{01} / \nu_{H0}.$$
(26)

Численные значения равны: υ_{21} =14.95635805 км с⁻¹, υ_{32} =15.18472495 км с⁻¹, $\delta\upsilon_{21}$ = 228.366896 м с⁻¹. Отметим, что вероятности $P_{\psi 01}$ и P_{τ} связаны между собой через условную вероятность $P_{\psi \tau}$, а отношение скоростей и скачок скоростей позволяют ввести вероятности P_{ψ} , P_{ψ}' выражениями типа

$$P_{\psi 01} = P_{\tau} P_{\psi \tau}; \quad P_{\psi \tau} = (2 + S'_{03}) / (1 + S'_{03} + \psi_{01}) = 1 / (1 + n_{01}); \quad P_{\psi} + P'_{\psi} = 1;$$

$$P_{\psi} = 1 / \psi_{01} = \upsilon_{21} / \upsilon_{32}; \quad P'_{\psi} = \delta \upsilon_{21} / \upsilon_{32}; \quad n_{01} = (\psi_{01} - 1) / (2 + S'_{03}). \tag{27}$$

Из (27) следует, что n_{01} является функцией двух аргументов ψ_{01} и S'_{03} . Если поле Хиггса отсутствует ($\psi_{01}=1$), то из (27) получим: $n_{01}=0$; вероятности $P_{\psi\tau}=1$, $P_{\psi 01}=P_{\tau}$, $P_{\psi}=1$, $P'_{\psi}=0$; скачок скорости $\delta \upsilon_{21}=0$ и равенство скоростей $\upsilon_{21}=\upsilon_{32}$. Наличие поля Хиггса ($\psi_{01}\neq 1$) приводит к появлению скачка скоростей при пересечении границы гелиопаузы. Замена параметра S'_{03} в (27) на другие параметры

 S'_{0x} , S_{xu} (x = 1, 2, 3, 4) энергетических (частотных) спектров приводит к изменению вероятностей и стохастическому поведению скоростей υ_{21} , υ_{32} .

Анизотропная модель [4] и выражения (1), (4) позволяют нам получить связи скоростей v_{32} , v_{21} с характерными скоростями $v_{\psi u}$, v_{eu} (активных нанообъектов, фемтообъектов, входящих в состав солнечного и галактического ветра) типа

$$\upsilon_{32} = n_F' \upsilon_{\psi u} = \chi_0 \upsilon_{eu} = \psi_{01} \upsilon_{21}; \quad \upsilon_{\psi u} = \xi_{2p} \upsilon_{eu}; \quad \xi_{2p} = r_e^* / r_p.$$
 (28)

На основе выражений (28) находим оценки скоростей υ_{eu} = 59.04358906 км с⁻¹, $\upsilon_{\psi u}$ = 279.9773874 км с⁻¹. С другой стороны, характерная скорость солнечного ветра $\upsilon_{\psi u}$ связана с постоянными Хаббла H_{01} и H_{02} , H_0 , H_0^* , H_0' , скоростями υ_{01} и υ_{02} , υ_0 , υ_0^* , υ_0' для моделей из (14), (15), (16), (17), соответственно, выражениями типа

$$0.5 \upsilon_{\psi u} = 2 \upsilon_{02} - \upsilon_{0A} = \upsilon_W - \upsilon_q - \upsilon_{0A}; \quad \upsilon_q = \upsilon_{01} - \upsilon_{02} = \upsilon_W - 2\upsilon_{02};$$

$$\upsilon_W = \upsilon_{01} + \upsilon_{02} = \upsilon_0 \Omega_{tH} + \upsilon_{02} = \upsilon_0^* \Omega_{tH}^* + \upsilon_{02} = \upsilon_0' \Omega_{tH}' + \upsilon_{02}; \quad \upsilon_{0A} = c_0/N_{0A}.$$
(29)

Значения скоростей равны: $\upsilon_{0A} = 0.84265426\,\mathrm{km\,c^{-1}}$, $\upsilon_W = 143.615674\,\mathrm{km\,c^{-1}}$, $\upsilon_q = 2.784326\,\mathrm{km\,c^{-1}}$.

Скорость υ_{hS} из (21) связана с характерными скоростями реликтовых фотонов υ_{ra} , υ_{ra}^* и скоростями υ_{02} , υ_0^* , $\upsilon_{0\rho}$, υ_W , $\upsilon_{h\rho}$ выражениями типа

$$2\upsilon_{hS}\upsilon_{ra} = \upsilon_{ra}^*\upsilon_{02}; \quad \upsilon_{ra} = c_0 / N_{ra}; \quad \upsilon_{ra}^* = 2 | \chi_{ef} | \upsilon_{ra}; \upsilon_{ra}^*\upsilon_{0\rho} = \upsilon_{ra}\upsilon_0^*; \quad \upsilon_W^2 = \upsilon_{0\rho}^2 + \upsilon_{h\rho}^2.$$
(30)

Значения скоростей равны: $\upsilon_{ra} = 287.9039053\,\mathrm{km\,c^{-1}}$, $\upsilon_{ra}^* = 144.1968316\,\mathrm{km\,c^{-1}}$, $\upsilon_{0\rho} = 134.7596298\,\mathrm{km\,c^{-1}}$, $\upsilon_{h\rho} = 49.65182785\,\mathrm{km\,c^{-1}}$.

Экспериментальные данные, полученные зондом Wind (интервал изменения скоростей солнечного ветра $600 \div 300$ км с⁻¹,, Fig.6 из [25]), на радиотелескопах УТР-2, УРАН-2 (Fig.5 из [25]) показали, что солнечный ветер на орбите и за орбитой Земли состоит из набора потоков частиц с различными скоростями и плотностями. Структура этих потоков зависит от времени, солнечной активности [19, 20]. Анализ [25] межмодовых (внутримодовых) взаимодействий частиц различных потоков был выполнен методом межпланетных мерцаний на основе поведения пространственных и временных корреляционных функций для интенсивности излучения. Значения скоростей $2\upsilon_{0\rho}$, $\upsilon_{\psi u}$ и υ_{ra} близки к характерным скоростям 270, 280 и 290 км с⁻¹ отдельных мод солнечного ветра из [25].

Детальный анализ многомодовой структуры солнечного ветра в нашей модели возможен на основе спектров типа $\upsilon_{\psi ux} = 2\upsilon_{\psi u}S_{xu}$ и $\upsilon_{rax} = 2\upsilon_{ra}S_{xu}$. Из (30) следует возможность интерпретации скоростей $\upsilon_{0\rho}$ и $\upsilon_{h\rho}$ как радиальной и поперечной компонент суммарной скорости υ_W . Наличие поперечных компонент $\pm \upsilon_{h\rho}$ солнечного ветра вблизи Солнца подтверждают экспериментальные данные, собранные зондом Parker Solar Probe [21–24]. Поведение поперечной компоненты (Fig. 2 из [22])

является стохастическим и изменяется в диапазоне от 50 до -50 км с $^{-1}$. В [24] такое поведение медленного солнечного ветра связывают с наличием экваториальных корональных дыр на Солнце. Быстрый солнечный ветер со скоростями $2\upsilon_{0\rho}$ возникает вблизи полюсов Солнца.

В нашей модели также возможно описание многомодовой структуры солнечного и галактического ветра при пересечении гелиопаузы на основе скоростей υ_{eu} из (28), υ_W из (29), υ_{ra}^* из (30) и соответствующих им спектров скоростей. Экспериментальные данные (Fig. 4d из [27], Fig. 2 из [29]) подтверждают стохастическое поведение и изменение скорости частиц солнечного ветра при пересечении гелиопаузы от 150 км с⁻¹ до 100 км с⁻¹. Сложное динамическое поведение компонент плазмы (Fig. 3, 4 из [29]) со скоростями вблизи υ_{eu} , $2\upsilon_{eu}$ внутри гелиосферы указывает на наличие граничного слоя вблизи гелиопаузы.

Для оценки характерных энергий ε_{0A} , E_{0A} , $\varepsilon_{\lambda A}$, эффективной длины волны λ_A , эффективного числа N_{0n} частиц используем выражения типа

$$E_{H0} / \varepsilon_{0A} = E_{0A} / E_G = N_{0A}; \quad E_{H0} / E_{0A} = \varepsilon_{0A} / E_G = N_{0n};$$
 $E_{H0} / E_G = N_{HG} = N_{0n}N_{0A}; \quad \varepsilon_{\lambda A}^2 = \varepsilon_{0A}E_{0A} = E_{H0}E_G; \quad \lambda_A = a_{\lambda} / \varepsilon_{\lambda A}.$ (31)

С учетом параметров N_{0A} =3.557716045 \cdot 10⁵, N_{HG} =1.031830522 \cdot 10¹⁶, a_{λ} из [6] находим оценки: ε_{0A} =351.4400206 кэВ, E_{0A} =4.311073329 эВ, $\varepsilon_{\lambda A}$ =1.230887363 кэВ, λ_A =1.007114093 нм, N_{0n} =2.900261036 \cdot 10¹⁰.

Наличие многомодовой структуры солнечного и галактического ветра, поля Хиггса приводит к замене $\varepsilon_{\lambda A}$, λ_A на $\varepsilon_{\lambda A}^*$, λ_A^* по формулам

$$\varepsilon_{\lambda A}^* = \psi_{rc}\varepsilon_{bb}; \quad \lambda_A^* = a_\lambda / \varepsilon_{\lambda A}^* = 2R_{\lambda A}; \quad E_{\lambda A} = R_{\lambda A} / A_G;$$

$$\varepsilon_{bb} = \varepsilon_{0A}(|S_{1u}| + S_{2u}); \quad \psi_{rc} = 2\Delta_{rc} / E_{0A} = (\varepsilon_{01} - \varepsilon_{02})S_{1u} / \varepsilon_{02}S_{2u}. \tag{32}$$

Численные значения параметров равны: ε_{bb} = 28.04240401 кэВ, ψ_{rc} = 0.04420725 , Δ_{rc} = 95.29034744 мэВ , $\varepsilon_{\lambda A}^*$ =1.239677565 кэВ , λ_A^* = 0.999972933 нм , $E_{\lambda A}$ = 0.520365996 МэВ . Энергия $E_{\lambda A}$ (для частиц солнечного ветра внутри гелиосферы) связана с энергией $E_{\lambda L}$ (для частиц галактического ветра за гелиопаузой) выражениями типа

$$E_{\lambda A} = (\Omega_{\tau L} + n_g \Omega_{0G}) E_{\lambda L}; \quad \Omega_{0G} N_{0A} = 1.5 + \Omega'_{c1} + n'_{F\tau};$$

$$E_{rc}^2 = E_{0A}^2 - 4\Delta_{rc}^2; \quad (E'_{rc})^2 = E_{0A}^2 + 4\Delta_{rc}^2.$$
(33)

Численные значения параметров равны: Ω_{0G} =4.99501253 \cdot 10⁻⁶, $E_{\lambda L}$ =213.0772532 МэВ , E_{rc} =4.306858745 эВ , E_{rc}' =4.315283797 эВ .

Полученные в нашей модели оценки энергий ε_{bb} , $E_{\lambda L}$ согласуются с энергиями 28 кэВ, 213 МэВ из эксперимента [26], а энергия $E_{\lambda A}$ согласуется с энергией 0.5 МэВ из эксперимента [28].

Магнитные характеристики частиц солнечного и галактического ветра имеют особенности поведения при пересечении гелиопаузы: наблюдается скачок магнитного поля с 0.42 до 0.68 нТ (Fig. 1a из [27]); компоненты магнитного поля могут иметь

различные знаки (Fig. 3 из [27]); наличие магнитного барьера (Fig. 4a из [27]); изменение направления компонент магнитного поля (Fig. 6b, с из [27]).

В нашей модели для оценки компонент магнитных полей $B_{y\beta x}$, $B_{y\beta x}^*$ используем частотные спектры типа

$$v_{y\beta x} = \gamma_n B_{y\beta x} / 2\pi = 2v_{y\beta} S_{0x}'; \quad v_{y\beta x}^* = \gamma_n B_{y\beta x}^* / 2\pi = 2v_{y\beta} S_{ux}; \quad y = 0,1,2;$$

$$v_{y\beta} = v_{0y} / N_{ra}; \quad B_{2\beta 1}' = B_{2\beta 1}^* / (1.5 + n_{zg}' + S_{012}); \quad v_{00} = v_{H0}; \quad v_{02} = \psi_{02} v_{H0}. \tag{34}$$

Здесь мы используем известное ядерное гиромагнитное отношение $\gamma_n/2\pi=0.6535\,\mathrm{M}\Gamma\mathrm{u}/\mathrm{k}$ Э для дейтрона ($^2\mathrm{H}$) [12], $n'_{zg}=0.114317037$ [4]. На основе (34) находим оценки: частоты $v^*_{2\beta1}=4.435348039\,\mathrm{m}\Gamma\mathrm{u}$; скачка магнитных полей с $B'_{2\beta1}=0.419014654\,\mathrm{h}$ до $B^*_{2\beta1}=0.678706662\,\mathrm{h}$ при пересечении гелиопаузы. Численные значения отклонений полей типа $\delta B=B_{0\beta1}-B_{0\beta2}=0.080401508\,\mathrm{h}$, $\delta B^*=B^*_{0\beta1}-B^*_{0\beta2}=0.201919485\,\mathrm{h}$ и суммы отклонений $\delta B+\delta B^*=0.282320993\,\mathrm{h}$ Т характерны для стохастического поведения магнитного поля от времени внутри гелиосферы и согласуются с экспериментальными данными (Fig. 6 из [27]).

Выводы. Во фрактальных квантовых системах рассмотрены модельные фемтообъекты — активные объекты с размерами порядка классического радиуса электрона. Введены основные параметры модельного фемтообъекта, которые связаны с известными параметрами из квантовой электродинамики и бозоном Хиггса. Для учета стохастического поведения параметров вводятся случайные величины с двумя возможными значениями и соответствующими им вероятностями. Показано, что полученные оценки радиуса протона, погрешностей измерений на примере атома водорода и оценки аномалий магнитных моментов лептонов согласуются с экспериментальными данными.

Теоретически исследованы взаимосвязи основных параметров активных фемтообъектов с бозоном Хиггса и полем Хиггса во фрактальных моделях Вселенной. Эти активные объекты могут определять состав, структуру и поведение солнечного ветра (потоков различных частиц) вблизи Солнца, Земли и в межзвездном пространстве (вблизи гелиопаузы). Для описания структуры солнечного ветра, гелиопаузы предложены новые постоянные Хаббла. Оценки основных параметров солнечного ветра согласуются с экспериментальными данными, полученными космической обсерваторией Planck (на основе Fermi-LAT и Cerenkov telescopes), радиотелескопами UTR-2 и URAN-2, зондами Parker Solar Probe, Voyager 2 и Voyager 1.

Результаты могут быть использованы для поиска решения проблемы, связанной с вирусом Covid-2019 (на основе активных фемтообъектов и нанообъектов), а также в космической медицине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Abramov V.S. Gravitational Waves, Relic Photons and Higgs Boson in a Fractal Models of the Universe / V.S. Abramov // C.H. Skiadas and I. Lubashevsky (eds.), 11th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG 2019. – P 1-14
- 2. Abramov V.S. Superradiance of Gravitational Waves and Relic Photons from Binary Black Holes and Neutron Stars / V.S. Abramov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. 2019. Vol. 83, No 3. P. 364-369.

- 3. Riess A.G. Observational Evidence from Supernovae for an Accelerating Universe and a Cosmological Constant / A.G. Riess, A.V. Filippenko, P. Challis et al. // Astronomical Journal, 1998. Vol. 116, No 3. P. 1009-1038.
- 4. Abramov V.S. Active Nanoobjects, Neutrinos and Higgs Fields in Anisotropic Models of Fractal Cosmology / V.S. Abramov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. 2019. Vol. 83, No 12. P. 1516-1520.
- 5. Abramov V.S. Supernonradiative states, neutrino and Higgs Boson in fractal quantum systems / V.S. Abramov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. 2020. Vol. 84, No 3. P. 284-288.
- Abramov V.S. Active Nanoobjects, Neutrino and Higgs Boson in a Fractal Models of the Universe / V.S. Abramov // C.H. Skiadas and Y. Dimotikalis (eds.), 12th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. – Springer Nature Switzerland AG 2020. – P 1-14
- 7. Abramov V.S. Super-nonradiative states in fractal quantum systems / V.S. Abramov // XIII International Workshop on Quantum Optics (IWQO-2019). EPJ Web of Conferences, 220, 2 p., 2019.
- 8. Abramova O.P. Coupled Fractal Structures with Elements of Cylindrical Type / O.P. Abramova, A.V. Abramov // C.H. Skiadas and Y. Dimotikalis (eds.), 12th Chaotic Modeling and Simulation International Conference, Springer Proceedings in Complexity. Springer Nature Switzerland AG 2020. P. 15-26.
- 9. The size of the proton / R. Pohl, A. Antognini, F. Nez et al. // Nature. 2010. Vol. 466 (7303). P. 213-217.
- 10. The Rydberg constant and proton size from atomic hydrogen / A. Beyer, L. Maisenbacher, A. Matveev et al. // Science. 2017. Vol. 358 (6369). P. 79-85.
- 11. Kolachevsky N. 2S–4P spectroscopy in hydrogen atom: the new value for the Rydberg constant and the proton charge radius / N. Kolachevsky // IWQO 2019: Collection of abstracts. Vladimir, September 9 14, 2019. Moscow, Trovant. 2019. P. 32.
- 12. Вонсовский С.В. Магнетизм микрочастиц / С.В. Вонсовский. Москва: Наука, 1973. 280 с.
- 13. Final results of the OPERA experiment on ντ appearance in the CNGS neutrino beam / N. Agafonova, A. Alexandrov, A. Anokhina et al. // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120, 211801 P. 1-7.
- 14. Review of Particle Physics. / R.M. Barnett, C.D. Carone, D.E. Groom et al. // Phys. Rev. D54. 1996. No 1. P. 1-22.
- 15. Abramov V.S. The Higgs Boson in Fractal Quantum Systems with Active Nanoelements / V.S. Abramov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences Physics. 2016. Vol. 80, No 7. P. 859-865.
- 16. Abramov V.S. Pairs of Vortex-Antivortex and Higgs Boson in a Fractal Quantum System / V.S. Abramov // CMSIM Journal. 2017. No 1. P. 69-83.
- 17. Abramov V.S. Cosmological Parameters and Higgs Boson in a Fractal Quantum System / V.S. Abramov // CMSIM Journal. 2017. No 4. P. 441-455.
- 18. A New Measurement of the Hubble Constant and Matter Content of the Universe Using Extragalactic Background Light γ-Ray Attenuation / A. Domínguez, R. Wojtak, J. Finke et al. // The Astrophysical Journal. 2019. Vol. 885, No 2. P. 137.
- 19. Щукина Н. Солнце источник жизни и причина катастроф. Часть І. Звезда по имени Солнце / Щукина Н. // Вселенная, Пространство, Время. 2016. № 8 (145). С. 4-11.
- 20. Щукина Н. Солнце источник жизни и причина катастроф. Часть 2. Свет, дающий жизнь / Щукина Н. // Вселенная, Пространство, Время. -2016. -№ 9 (146). С. 16-23.
- 21. Probing the energetic particle environment near the Sun / D.J. McComas, E.R. Christian, C.M.S. Cohen et al. // Nature. 2019. Vol. 576 (7786). P. 223-227.
- 22. Alfvénic velocity spikes and rotational flows in the near-Sun solar wind / J.C. Kasper, S.D. Bale, J.W. Belcher et al. // Nature. 2019. Vol. 576 (7786). P. 228-231.
- 23. Near-Sun observations of an F-corona decrease and K-corona fine structure / R.A. Howard, A. Vourlidas, V. Bothmer et al. // Nature. 2019. Vol. 576 (7786). P. 232-236.
- 24. Highly structured slow solar wind emerging from an equatorial coronal hole / S.D. Bale, S.T. Badman, J.W. Bonnell et al. // Nature. 2019. Vol. 576 (7786). P. 237-242.
- 25. Large-scale structure of solar wind beyond Earth's orbit reconstructed by using data of two-site interplanetary scintillation observations at decameter radiowaves / N.N. Kalinichenko, M.R. Olyak, A.A. Konovalenko et al. // Kinematics and Physics of Celestial Bodies. 2019. Vol. 35, No 1(205). P. 27-41.
- 26. Energetic charged particle measurements from Voyager 2 at the heliopause and beyond / S.M. Krimigis, R.B. Decker, E.C. Roelof et al. // Nature Astronomy. 2019. No 3. P. 997-1006.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

- 27. Magnetic field and particle measurements made by Voyager 2 at and near the heliopause / L.F. Burlaga, N.F. Ness, D.E. Berdichevsky et al. // Nature Astronomy. 2019. No 3. P. 1007-1012.
- 28. Cosmic ray measurements from Voyager 2 as it crossed into interstellar space / E.C. Stone, A.C. Cummings, B.C. Heikkila et al. // Nature Astronomy. 2019. –No 3. P. 1013-1018.
- 29. Voyager 2 plasma observations of the heliopause and interstellar medium / J.D. Richardson, J.W. Belcher, P. Garcia-Galindo et al. // Nature Astronomy. 2019. No 3. P. 1019-1023.
- 30. Gurnett D.A.. Plasma densities near and beyond the heliopause from the Voyager 1 and 2 plasma wave instruments / D.A. Gurnett, W.S. Kurth // Nature Astronomy. 2019. No 3. P. 1024-1028.

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

ACTIVE FEMOOBJECTS AND HIGGS BOSON IN ANISOTROPIC FRACTAL MODELS OF THE UNIVERSE

V.S. Abramov

The parameters of active nanoobjects and femtoobjects are coupled with cosmological parameters, with new values of the Hubble constants. These active objects can determine the compound, structure and behavior of the solar wind (streams of various particles) near the Sun, Earth and in interstellar space (near the heliopause). The relationships of such active objects with the parameters of the Higgs boson and the Higgs field are determined. Estimates of the main parameters are conformed with the experimental data obtained by the Planck space observatory (based on Fermi-LAT and Cerenkov telescopes), UTR-2 and URAN-2 radio telescopes, Parker Solar Probe, Voyager 2 and Voyager 1. Within the framework of the anisotropic model, a description of the main characteristics of the model femtoobject and its relationships with the parameters of the Higgs boson and the Higgs field was performed. To take into account the stochastic behavior of the parameters of a model femtoobject (an active object with dimensions of the order of the classical electron radius), random variables are introduced. Using the example of a hydrogen atom, we estimated the radius of a proton, its mean square deviation, and compared it with an experiment. Estimates of the anomalous contributions to the magnetic moments of leptons based on the lepton quantum number are obtained.

Keywords: model femtoobject, Higgs boson and Higgs field, fractal models of the Universe, Hubble constants, structure of the solar wind, heliopause, hydrogen atom, proton and electron radii, magnetic moments of leptons.

Абрамов Валерий Сергеевич

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ГУ «Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина», г. Донецк, ДНР.

E-mail: vsabramov2018@gmail.com

Abramov Valeriy Sergeevich

Candidate of Physics and Mathematical Sciences, Senior Research Officer, State institution "Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A.A. Galkin", Donetsk, DPR. E-mail: vsabramov2018@gmail.com

УДК 538.11

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ РАССЕЯНИЯ УПРУГИХ ВОЛН ПРИ НАЛИЧИИ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2020. Б.Р. Правук, В.Д. Пойманов

На примере линейной атомной цепочки с дальним порядком взаимодействия в рамках решеточной модели получены граничные условия для уравнений динамики четвертого порядка. Показано, что переход к континуальному описанию в рамках данной модели невозможен из-за наличия поверхностных волн с исчезающе малой длиной.

Ключевые слова: граничные условия, поверхностные волны, характеристическое уравнение

Введение. Граничные условия (ГУ) к динамическим уравнениям имеют исключительную важность, так как они определяют свойства соответствующих волноводов и преобразователей сигналов, такие как энергетический (частотный) коэффициенты рассеяния [1]. Наряду c характеристическим (дисперсионным) уравнением, определяющим типы волн в неограниченной среде, ГУ селектируют те волны, распространение которых ими допускается. В общем виде эти условия для дифференциального уравнения второго порядка, как правило, выражают собой непрерывность соответствующей динамической переменной (ГУ первого рода Лирихле), и сохранение потока энергии (непрерывность производных, ГУ второго рода Неймана) либо линейных комбинаций динамических переменных и их производных (ГУ третьего рода) [2].

В общем случае такие ГУ в континуальной модели могут быть получены путем интегрирования соответствующих динамических уравнений по малой окрестности границы, структура которой зачастую выражается с помощью дельта-функции Дирака. Однако континуальное приближение в действительности имеет границы применимости — частота волн должна обеспечивать малость константы решетки по сравнению с длиной распространяющейся волны. В противном случае запись ГУ в одном из указанных видов несправедлива и для решения задачи рассеяния требуются точные уравнения решеточной модели. Это обусловлено тем, что при длинах волн, сравнимых с константой решетки, вводимые для описания динамических переменных решеточные функции, меняются сравнительно быстро и их представление в виде конечного ряда некорректно.

ГУ в дифференциальных уравнениях порядка выше второго необходимы для расчета коэффициентов рассеяния не только упругих, но и, например, спиновых волн. Существует несколько работ из области магноники, в которых проблема ГУ обсуждается достаточно полно, однако без учета дальнего порядка взаимодействия [3–5]. Предельный переход к континууму в граничных условиях для намагниченности был получен в [6].

Структура работы. Выбрав в качестве модели хорошо известную одномерную линейную цепочку, мы рассматриваем ГУ как динамические уравнения для тех граничных атомов, в которых структура уравнений нарушена по сравнению с атомами внутри среды. Вначале рассматривается ближний порядок взаимодействия, для которого в решеточной модели получается спектр и граничные условия. Далее во всех выражениях осуществляется континуальный предел. Затем предпринимается попытка обобщения результатов на случай наличия дальнего порядка взаимодействия между

атомами второй координационной сферы, что приводит к повышению порядка уравнения в континуальной модели. Полученные ГУ затем применяются для расчета амплитудных коэффициентов рассеяния.

Предполагается, что все взаимодействия носят квазиупругий характер и равновесному положению атомов соответствуют недеформированные пружины. Без ограничения общности будем считать все жесткости пружин положительными, а массы атомов одинаковыми в обоих средах.

І. Линейная одномерная цепочка с ближним порядком взаимодействия. В неограниченной одномерной упругой среде уравнения динамики в решеточной модели имеют вид:

$$M\ddot{u}_n = K(u_{n+1} - u_n) + K(u_{n-1} - u_n) = K(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n), \tag{1}$$

где K – жесткость пружины, M – масса, u_n – смещение n-го атома.

Решение в виде решеточной функции $u_n u(x_n)$, $\sim e^{i(kna-\omega t)}$ $(x_n=na)$ после подстановки в (1) дает следующий спектр:

$$\omega = 2 \omega_0 \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad \omega_0 = \sqrt{K/M},$$

обращая который находим:

$$ka = \pm 2 \arcsin\left(\frac{\omega}{2\omega_0}\right).$$

Рассмотрим две граничащие полубесконечные цепочки, граничные атомы которых связаны пружиной жесткости $K = M\Omega^2$. Пусть из среды слева на границу падает упругая волна единичной амплитуды. Смещения атомов каждой среды представим в виде:

$$u_{ln} = e^{-ik_l n_l a} + Re^{+ik_l n a}, \quad u_{rn} = Te^{ik_r n a},$$
 (2)

т. к. для левой среды $x = -n_l a$. Отметим, что фазовый множитель, связанный с толщиной границы включен в соответствующие амплитудные коэффициенты. Поэтому граничные атомы будем нумеровать индексом «0». Тогда динамические уравнения граничных атомов, представляющие собой ГУ в решеточной модели, запишутся как:

$$-\omega^2 u_{l0} = \omega_l^2 (u_{l1} - u_{l0}) + \Omega^2 (u_{r0} - u_{l0}),$$

$$-\omega^2 u_{r0} = \omega_r^2 (u_{r1} - u_{r0}) + \Omega^2 (u_{l0} - u_{r0}).$$
 (3)

Подставляя сюда (2) после преобразований получим $\left(\varphi = \frac{ka}{2}\right)$:

$$R = -\frac{\left(\Omega^{2} - 2i\omega_{r}\omega e^{i\varphi_{r}} - \omega^{2}\right)\left(\Omega^{2} + 2i\omega_{l}\omega e^{-i\varphi_{l}} - \omega^{2}\right) - \Omega^{4}}{\left(\Omega^{2} - 2i\omega_{r}\omega e^{i\varphi_{r}} - \omega^{2}\right)\left(\Omega^{2} - 2i\omega_{l}\omega e^{+i\varphi_{l}} - \omega^{2}\right) - \Omega^{4}},$$

$$T = -\frac{2i\Omega^{2}\omega\omega_{l}\left(e^{-i\varphi_{l}} + e^{i\varphi_{l}}\right)}{\left(\Omega^{2} - 2i\omega_{r}\omega e^{i\varphi_{r}} - \omega^{2}\right)\left(\Omega^{2} - 2i\omega_{l}\omega e^{+i\varphi_{l}} - \omega^{2}\right) - \Omega^{4}}.$$

$$(4)$$

Положим $Ka = \chi$, $\frac{M}{a} = \rho$, $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m}} = a\sqrt{\frac{\chi}{\rho}} = Ca$. В длинноволновом пределе $ka \ll 1$, и переменные можно разложить в ряд Тейлора и после подстановки в (1) получается хорошо известное волновое уравнение для решеточной функции $u_n = u(x_n)$:

$$\ddot{u} = C^2 u''$$

описывающей смещение атомов и определенную во всех точках, но при этом совпадающей со значениями величин u_n в узлах решетки.

Выполняя аналогичный переход в спектре, получаем линейный закон дисперсии $\omega = Ck$. Такое приближение справедливо для области частот $\omega \ll \frac{c}{a}$. Как отмечалось, ГУ представляют собой динамические уравнения движения граничных атомов. Переходя от решеточных к распределенным переменным, уравнения (3) можно переписать в виде:

$$-\omega^2 a^2 u_{l1} = C_l^2 (u_{l2} - u_{l1}) + c^2 (u_{r1} - u_{l1}),$$

$$-\omega^2 a^2 u_{r1} = C_r^2 (u_{r2} - u_{r1}) + c^2 (u_{l1} - u_{r1}),$$
(5)

где $c^2 = a^2 \frac{K}{M}$. Так как жесткость пружины, соединяющая граничные атомы отлична от жесткостей внутренних пружин, то это обстоятельство нарушает симметрию уравнений граничных атомов по сравнению с внутренними. При $C_l = C_r = c$, исходная структура правой части в виде разностной второй производной восстанавливается и содержит квадрат константы решетки в правой части. В данном же случае каждое слагаемое справа будет содержать лишь первую производную и таким образом, для граничных атомов динамическая часть имеет более высокий (второй) порядок малости по константе решетки.

Производя теперь разложения в ряд Тейлора для граничных атомов

$$u_{l2} = u_{l1} - au'_{l1} + \frac{a^2}{2}u''_{l1}, \qquad u_{r2} = u_{r1} + u'_{r1}a + \frac{a^2}{2}u''_{r1},$$

перепишем уравнения (5):

$$c^{2}\delta u + C_{l}^{2}au'_{l1} + a^{2}\left(C_{l}^{2}\frac{u''_{l1}}{2} + \omega^{2}u_{l1}\right) = 0,$$

$$-c^{2}\delta u - C_{r}^{2}au'_{r1} + a^{2}\left(C_{r}^{2}\frac{u''_{r1}}{2} + \omega^{2}u_{r1}\right) = 0,$$
(6)

где $\delta u = u_{r1} - u_{l1} = \delta u_0(a) + \delta u_1(a)$ — разность значений функции на границе, зависящая от a и не равная нулю. Однако $\delta u_0(0) = 0$, т. е. условие непрерывности функции в континуальном пределе выполняется точно. Поэтому, формально полагая $a \to 0$, нужно исключить из системы величину с $\delta u_1(0)$ путем сложения уравнений:

$$(C_l^2 u'_{l1} - C_r^2 u'_{r1})a + \left(\frac{1}{2}(C_l^2 u''_{l1} + C_r^2 u''_{r1}) + \omega^2 u_{l1}\right)a^2 = 0,$$

откуда следует второе ГУ:

$$C_l^2 u'_{l1} = C_r^2 u'_{r1}. (7)$$

В пределе тождественных сред (7) удовлетворяется автоматически, а в квадратичном приближении в (6) получается условие:

$$\omega^2 u + C^2 u^{\prime\prime} = 0.$$

т. е. – уравнение динамики для внутреннего атома.

Перегруппируем слагаемые в выражениях (4) по степеням a для последующего предельного перехода к континууму. При $a \to 0$ динамические слагаемые имеют более высокий порядок малости и ими можно пренебречь. Оставляя в выражениях нулевое слагаемое по a, получим в континуальном приближении:

$$R = \frac{c_r - c_l}{c_r + c_l}, \qquad T = \frac{2c_l}{c_r + c_l}, \qquad R + T = 1.$$
 (8)

Сравним полученный результат с континуальной моделью, в которой:

$$u_l(x) = e^{ik_l x} + Re^{-ik_l x}, \ u_r(x) = Te^{ik_r x}.$$

Используя закон дисперсии в каждой среде $\omega = c_{l/n} k_{l/n}$ условие непрерывности $u_l(0) = u_r(0)$ и ГУ (7), получим ту же систему, что и в предельном случае решеточной модели:

$$1 + R = T$$
, $c_1^2 k_1 (1 - R) = c_r^2 k_r T \leftrightarrow c_1 (1 - R) = c_r T$,

из которой следует (8).

II. Цепочка с нелокальным взаимодействием атомов. Рассмотренный для ближнего порядка взаимодействия методический прием получения ГУ попытаемся обобщить на случай дальнего порядка, введя дополнительные пружины, связывающие атомы через один. Тогда уравнение динамики атомов неограниченной среды будет иметь вид:

$$-M\omega^2 u_n = K(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) + R(u_{n+2} + u_{n-2} - 2u_n).$$
 (9)

Полагая в (9) $u_n \sim e^{i(kna - \omega t)}$, получим характеристическое уравнение:

$$M\omega^2 = 4\left(K\sin^2\frac{ka}{2} + R\sin^2ka\right),\,$$

обращая которое, получим:

$$\sin\frac{ka}{2} = \pm \sqrt{\frac{1}{2} \left(\left(\frac{K}{4R} + 1 \right) \pm \sqrt{\left(\frac{K}{4R} + 1 \right)^2 - \frac{M\omega^2}{4R}} \right)}. \tag{10}$$

Проводя анализ (10), можно получить возможные типы волн, представленные на рис. 1. Область 1 соответствует двум объемным волнам вида $\pm k_v$ (прямая и обратная) и двум поверхностным $\pm (\pi - ik_s)$, область 2 — двухпарциальным объемным волнам $\pm k_{v1}$ и $\pm k_{v2}$, 3 — двухпарциальным поверхностным $\pm (\pi - ik_{s1})$ и $\pm (\pi - ik_{s2})$, и 4 — объемно-поверхностным $\pm (k_v \pm ik_s)$. Указанные области разделены прямой y = 2x и параболой $y = x^2 + 1$.

Положим $Ka = \chi_1$, $2Ra = \chi_2$, $\frac{M}{a} = \mu$. Корни, соответствующие знаку «+», имеют конечное значение в континуальном пределе. Следовательно, соответствующие им волны не могут иметь длину, много большую чем

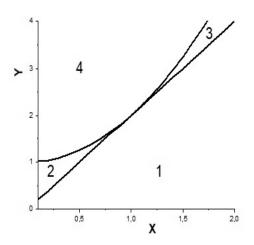


Рис. 1. Карта фононных состояний на плоскости параметров $x=\frac{K}{4R}$ и $y=\frac{M\omega^2}{4R}$

константа решетки. Поэтому для их описания континуальное приближение неприменимо, т. к. решеточные функции меняются быстро на расстояниях порядка константы решетки. Оставшиеся два корня

$$\sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{\chi_1}{2\chi_2} + 1 \right) \left(1 - \sqrt{1 - a^2 \frac{\mu \omega^2}{2\chi_2 \left(\frac{\chi_1}{2\chi_2} + 1 \right)^2}} \right)} \approx \frac{a\omega}{2} \sqrt{\frac{\mu}{(\chi_1 + 2\chi_2)}} = \frac{ka}{2}$$

имеют конечный предел.

Из (9) также можно видеть, что представление слагаемых в виде разностных производных

$$-M\omega^2 u = (K+4R)u'' + Ru''''$$

приводит к характеристическому уравнению

$$-\mu\omega^2 = -k^2(\chi_1 + 2\chi_2) + a^2\frac{\chi_2}{2}k^4,$$

два корня которого уходят на бесконечность в континуальном пределе, что соответствует исчезающе малым длинам волн.

Выпишем уравнения динамики граничных и предграничных атомов, которые и являются точными граничными условиями в решеточной модели:

$$K_{l}(u_{l1} - u_{l0}) + R_{l}(u_{l2} - u_{l0}) + k(u_{r0} - u_{l0}) + r(u_{r1} - u_{l0}) + M\omega^{2}u_{l0} = 0,$$

$$K_{l}(u_{l2} + u_{l0} - 2u_{l1}) + R_{l}(u_{l3} - u_{l1}) + r(u_{r0} - u_{l1}) + M\omega^{2}u_{l1} = 0,$$

$$K_{r}(u_{r1} - u_{r0}) + R_{r}(u_{r2} - u_{r0}) + k(u_{l0} - u_{r0}) + r(u_{l1} - u_{r0}) + M\omega^{2}u_{r0} = 0,$$

$$K_{r}(u_{r2} + u_{r0} - 2u_{r1}) + R_{r}(u_{r3} - u_{r1}) + r(u_{l0} - u_{r1}) + M\omega^{2}u_{r1} = 0,$$
(11)

В уравнения (11) следует подставить:

$$u_{ln} = e^{-ik_{lv}na} + R_v e^{ik_{lv}na} + R_s e^{ik_{ls}na}, \quad u_{rn} = T_v e^{ik_{rv}na} + T_s e^{ik_{rs}na}.$$
 (12)

Далее в (11) следовало бы, подобно тому, как это сделано в [6], разложить динамические переменные в ряд Тейлора в области длин волн, намного больших константы решетки. Однако из-за быстрого убывания поля поверхностных волн в данной задаче такой переход будет некорректным.

Результат численного расчета по формулам (11)–(12) представлен на рис. 2 для частот, соответствующих области двух объемных и двух поверхностных волн в каждой среде.

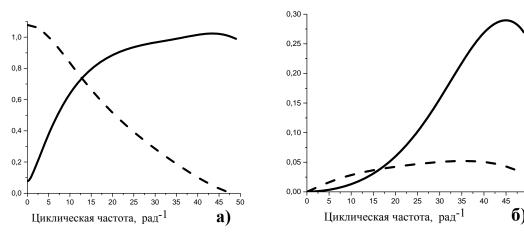


Рис. 2 Абсолютные величины амплитудных коэффициентов отражения (сплошная линия) и прохождения (пунктирная линия) объемных (а) и поверхностных (б) упругих волн в одномерной цепочке с нелокальным взаимодействием между атомами. Результат приведен для модельных значений параметров $K_l=7$ Н/м, $K_r=6$ Н/м, $R_l=0.7$ Н/м, $R_l=0.3$ Н/м, k=1 Н/м, k=0.2 Н/м, k=0.01 кг для области частот, для которых в каждой среде существует одна объемная и одна поверхностная волна (область 1 на рис. 1)

Как следует из результатов расчета — амплитуды возникающих вследствие нелокальности взаимодействия поверхностных волн имеют немонотонную зависимость от частоты и сравнимую с объемными волнами амплитуду.

Выводы. Таким образом — для нахождения коэффициентов рассеяния при наличии дальнего порядка взаимодействия континуальная модель неприемлема и потому для этого следует использовать точные уравнения решеточной модели, которые и являются граничными условиями. Отметим, что при этом влияние динамического слагаемого в уравнении становится существенным, в то время как в континуальной модели оно исчезающе мало.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ландау Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. М.: Наука, 1982. 621 с.
- 2. Владимиров В.С. Уравнения математической физики / В.С. Владимиров. М.: Наука, 1988. 512 с.
- 3. Magnetization boundary conditions at a ferromagnetic interface of finite thickness / V. V. Kruglyak, O. Y. Gorobets, Y. I. Gorobets, and A. N. Kuchko // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. Vol. 26. P. 406001.
- 4. Barnaś J. On the Hoffmann boundary conditions at the interface between two ferromagnets / J. Barnaś // JMMM. 1991. Vol. 102. P. 3191991.
- 5. Mills D.L. Spin waves in ultrathin exchange-coupled ferromagnetic multilayers: the boundary conditions at the interface / D.L Mills. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 199213100.
- 6. Кругляк В.В. Спектр спиновых волн в идеальном мультислойном магнетике при модуляции всех параметров уравнения Ландау-Лифшица / В.В. Кругляк, А.Н. Кучко, В.И. Финохин // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. С. 842.

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

THE BOUNDARY CONDITIONS FOR THE PROBLEM OF SCATTERING OF ELASTIC WAVES IN THE PRESENCE LONG-RANGE INTERACTIONS

B.R. Pravuk, V.D. Poimanov

On the example of a linearly atomic chain with a long-range order of interaction, the boundary conditions for fourth-order dynamics equations are obtained in the framework of the lattice model. It is shown that the transition to a continual description in the framework of this model is impossible due to the presence of surface waves with a vanishingly small length.

Keywords: boundary conditions, surface waves, characteristic equation.

Правук Богдан Русланович

студент кафедры Теоретической физики и нанотехнологий ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР. E-mail: kilbi5353@gmail.com

Пойманов Владислав Дмитриевич

Кандидат физико-математических наук, старший преподаватель кафедры Теоретической физики и нанотехнологий ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР. E-mail: Vladislav.Poymanow@yandex.ru

Pravuk Bogdan Ruslanovich

student of the Department of theoretical physics and nanotechnology,
Donetsk National University, Donetsk, DPR.

E-mail: kilbi5353@gmail.com

Poimanov Vladyslav Dmitrievich

Candidate of Physics and Mathematical Sciences, Senior lecturer of the Department of theoretical physics and nanotechnology,

Donetsk National University, Donetsk, DPR. E-mail: Vladislav.Poymanow@yandex.ru

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 546.786:544.342

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ИЗОПОЛИМОЛИБДАТОВ ИЗ ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2020. Е.Е. Белоусова, Е.Ю. Пойманова, Е.В. Хомутова, В.В. Кравченко, К.А. Чебышев

На основе результатов моделирования процессов комплексообразования изополимолибдатанионов в системах Na_2MoO_4 (C=0,01; 0,1 моль/л) – HCl – NaCl – $DMF(0\div30$ об.%) – H_2O при $25,0\pm0,1$ °C установлено, что для синтеза солей целесообразнее использовать растворы с концентрацией MoO_4^{2-} более 0,1 моль/л и содержанием ДМФА 30 об.%. Синтезированы и охарактеризованы на основании данных химического, рентгенофазового, дифференциально-термического и ИК-спектроскопического методов анализа соли состава $[N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26} \cdot 3C_3H_7ON \cdot 4H_2O; N(C_2H_5)_4]_2Mo_6O_{19} \cdot C_3H_7ON \cdot 3H_2O; <math>[N(C_2H_5)_4]_2Mo_4O_{13} \cdot 2C_3H_7ON \cdot 3H_2O.$

Ключевые слова: моделирование, изополимолибдат, водно-диметилформамидный раствор, синтез.

Введение. Молибден является одним из наиболее востребованных в современной технике и медицине химических элементов. Определенный интерес вызывают кислородсодержащие соединения молибдена (VI), к которым относятся и полиоксомолибдаты, обладающие рядом свойств, позволяющих найти им применение в качестве катализаторов, антикоррозийных покрытий, сорбентов и медицинских материалов [1-3].

Поэтому поиск новых соединений, содержащих ионы молибдена (VI), выявление условий образования и свойств их в поликристаллическом состоянии остается весьма актуальной задачей.

Одним из таких путей является получение соединений методом осаждения из водных растворов, обеспечивающих однородность продукта, высокую дисперсность, а потому и активную поверхность, что так необходимо в технологии. Этот метод является единственным в получении изополимолибдатов, образующихся в подкисленных растворах ортомолибдат-аниона. Но при этом существует ряд сложностей, так как в растворах состояние изополианионов существенно зависит от концентрации, кислотности среды, температуры и продолжительности процессов поликонденсации [4–6].

Основной особенностью поведения ортомолибдат-анионов ${\rm MoO_4}^{2-}$ при подкислении растворов является то, что поликонденсация в системе с образованием изополимолибдат-анионов (ИПМА) происходит по схеме

$$n MoO_4^{2-} + m H^+ \leftrightarrows ИПМА + k H_2O$$

только при условии $C_{Mo}>1\cdot10^{-3}~M$ и при увеличении кислотности ($Z=v(H^+)/v(MoO_4^{-2-})$). Согласно проведенным ранее исследованиям [7, 8] в водных системах $Na_2MoO_4-HNO_3-H_2O$ при Z=0,00-2,50 в зависимости от концентрации Na_2MoO_4 происходит образование изополимолибдат-анионов согласно следующих схем:

1) $C_{Mo} = 0.01-0.05$ моль/л

$$MoO_4^{2-} \xrightarrow{H^+} Mo_2O_7^{2-} \xrightarrow{1.0-1.5} HMo_7O_{24}^{5-} \xrightarrow{1.4-2.0} Mo_8O_{28}^{4-} \xrightarrow{> 2.0} H_2Mo_8O_{28}^{2-}$$

2) $C_{\text{Mo}} = 0.02-0.05 \text{ моль/л}$

$$MoO_4^{2-}$$
 \longrightarrow $Mo_4O_{13}^{2-}$ \longrightarrow $H_2Mo_6O_{24}^{4-}$

3) $C_{Mo} = 0.1 \text{ моль/л}$

$$MoO_4^{2-}$$
 \longrightarrow $Mo_4O_{13}^{2-}$ \longrightarrow $HMo_6O_{21}^{5-}$ \longrightarrow $Mo_7O_{24}^{6-}$ \longrightarrow $Mo_8O_{26}^{4-}$

Системное изучение состояния ИПМА в водно-органических растворах с привлечением математического моделирования, как описано нами в работе [8] для водных систем, ранее проведено не было, но в литературе имеются отрывочные сведения о синтезе некоторых изополимолибдатов в водно-органических средах с некоторыми катионами, содержащими в составе гекса- и октамолибдат-анионы. Выяснение вопроса о влиянии природы среды на состав образующегося изополимолибдат-аниона при подкислении и его переходе в твердую фазу смогло бы дополнить теорию синтеза полиоксометаллатов.

Поэтому целью данной работы являлось исследование процессов равновесия в системе $Na_2MoO_4-HCl-\mathcal{D}M\Phi A-H_2O$ при Z=0,00-2,50, где $\mathcal{D}M\Phi A-\mathcal{D}M\Phi A$ диметилформамид (C_3H_7NO), и обоснование условий синтеза изополимолибдатов с катионом тетраэтиламмония.

Экспериментальная часть. Методы исследования. Для сравнения протекающих равновесных процессов при подкислении раствора ортомолибдат-аниона в водной и водно-диметилформамидной средах и перехода образующихся изополианионов молибдена (VI) в состав их солей использовался метод рН-потенциометрического титрования с последующей математической обработкой экспериментальных данных. Математическое моделирование процессов образования ИПМА в системах $Na_2MoO_4 - HCl - NaCl - H_2O(C_3H_7NO)$ проводили при помощи метода Ньютона, реализованного в программе CLINP 2.1 [9], что позволило построить диаграммы распределения изополимолибдат-анионов в зависимости от кислотности среды и разработать условия синтеза кристаллических солей.

Измерения значений рН проводили на иономере "И-160" при 25 ± 0.1 °C (ошибка 0,05 ед. рН). Ионную силу во время рН-потенциометрических исследований взаимодействий создавали введением водного раствора NaCl.

Для измерения рН в водно-органических растворах стандартный индикаторный (стеклянный) электрод выдерживали в исследуемом смешанном растворителе, измеряли значения р $H_{\text{в-д}}$, а затем определяли р $a(H^+)$ по уравнению [10–12]: р $a(H^+)$ = р $H_{\text{в-д}}$ – Δ , где р $H_{\text{в-д}}$ – показания прибора, Δ – поправка, выраженная в единицах рH. Поправки Δ при расчете рH в зависимости от содержания органического растворителя (об.%) были взяты согласно литературным данным: 0,02 (10), 0,12 (20), 0,22 (30).

Инфракрасные (ИК) спектры образцов в матрице из КВг записывали на ИК-спектрометре с преобразователем Фурье FTIR "Spectrum BXII" (Perkin-Elmer) в области волновых чисел $v = 400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ ($\delta = \pm 0.8 \text{ см}^{-1}$).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах ДРОН – 3M и Rigaku Ultima IV (CuK_{α} -излучение, Ni-фильтр). Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для

установления фазового состава образцов составляла 2 град/мин. Определение фазового состава проводили с помощью программы Match (ICDD).

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey, в динамическом режиме нагрева в диапазоне температур 20–850 °C ($\delta = \pm 10~\mathrm{K}$) в алундовых тиглях без крышки в среде неподвижного воздуха. Скорость нагревания составляла 5 °С·мин⁻¹. Как образец сравнения использовали оксид алюминия.

Изучение морфологии поверхности полученных солей методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии, а также их рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием аналитического комплекса сканирующего электронного микроскопа JSM 6490 LV. Съемка проводилась для образцов, нанесенных на токопроводящий углеродный скотч в режиме регистрации обратнорассеянных электронов (BEI) при элементном анализе фаз, которые входят в состав образцов, и в режиме детектирования вторичных электронов (SEI) при изучении поверхности полученных солей. Материал катода — гексаборид лантана (LaB₆). Ускоряющее напряжение 10-20 кВ.

Обсуждение результатов. Моделирование равновесий в растворах Na₂MoO₄-HCl - NaCl - H₂O - DMF при содержании DMF 0-30 об. %. Изучение состояния ионов в растворах проводили методом рН-потенциометрического титрования. Для готовили водно-диметилформамидные растворы молибдата натрия ЭТОГО соответствующим содержанием ДМФА, которые титровались диметилформамидным раствором соляной кислоты. В оба раствора добавляли хлорид натрия для поддержания постоянной ионной силы раствора (I = 0.5 моль/л). Выбор содержания органического растворителя 0-30 об. % в системе обусловлен максимально возможной концентрацией MoO_2^{4-} в водно-ДМФА растворе.

В результате pH-потенциометрического титрования были получены зависимости pH = f(Z). Далее для обработки полученных зависимостей pH от Z использовали программу CLINP 2.1, с помощью которой подобраны такие модели, которые позволили адекватно описать экспериментальные зависимости для всех составов растворителей, и с доверительной вероятностью 95% рассчитаны логарифмы концентрационных констант образования индивидуальных ИПМА при 25 °C (табл. 1).

Таблица 1 Значения концентрационных констант $\lg K_C$ образования ИПВА (с доверительной вероятностью 95 %)

Частица	Z	$lgK_{c}\left(S\right) \left(I=0,5\text{ моль/л}\right)$ при содержании ДМФА, об. %					
частица	Z	0 %	10 %	20 %	30 %		
$Mo_2O_7^{2-}$	1,000	10.78	10.17	11,07	11.32		
		(0.08)	(4.27)	(0.26)	(0.15)		
$Mo_4O_{14}^{4}$	1.000	24.93	25.55	27.13	28.13		
		(1.78)	(0.12)	(0.01)	(0.01)		
Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	1.143	51.61	51.85				
		(0.03)	(0.06)	_	_		
HMo ₇ O ₂₄ ⁵⁻	1.286	55.27	55.83	59.01	61.23		
		(0.02)	(0.04)	(0.02)	(0.004)		
$H_2Mo_7O_{24}^{-4}$	1.429			62.00	65.01		
		_	_	(0.03)	(0.01)		

Примечание: в скобках указаны значения S – среднеквадратичных отклонений.

Рассчитанные константы образования позволили построить диаграммы распределения разных ионных форм в соответствии с кислотностями в этих условиях (рис. 1).

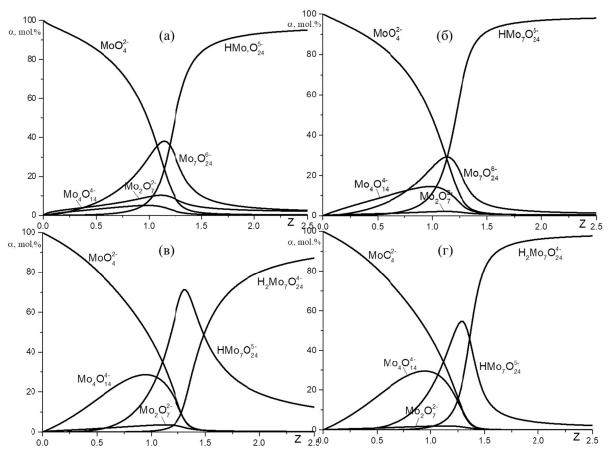


Рис. 1 Диаграммы распределения ионов в системах Na_2MoO_4 (C=0,01 моль/л) – HCl – NaCl – H_2O – ДМФА с содержанием ДМФА (0 об.%): a) 0; б) 10, в) 20, г) 30

По данным ранее проведенных исследований было установлено, что для синтеза солей целесообразнее использовать более концентрированные водно-диметил-формамидные растворы с концентрацией ортомолибдат-анионов более 0,1 моль/л и содержанием ДМФА 30 об.%.

По данным диаграммы распределения ИПМА (рис. 2) можно предложить схему их перехода в растворах $Na_2MoO_4 - HCl - H_2O - ДМФА$ (30 об. %); ($C_{Mo} = 0,1$ моль/л; I = 0,5 моль/л) в области Z = 0-2,5:

$$\begin{array}{c} Mo{O_4}^{2\text{-}} {\longrightarrow} Mo_4{O_{13}}^{2\text{-}} {\longrightarrow} Mo_6{O_{21}}^{6\text{-}} {\longrightarrow} \\ {\longrightarrow} Mo_7{O_{24}}^{6\text{-}} {\longrightarrow} Mo_8{O_{26}}^{4\text{-}}. \end{array}$$

Для того, чтобы наглядно убедиться во влиянии растворителя на образование ИПМА, а также с целью установить соответствие между состоянием ионов в жидкой и твердой фазе, далее был проведен синтез

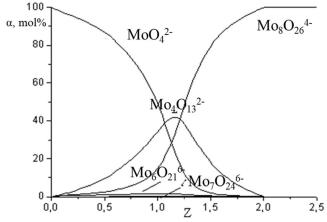


Рис. 2. Диаграмма распределения ионов в системах Na_2MoO_4 (C=0,1 моль/л)— $HCl-NaCl-H_2O-ДM\Phi A$ с содержанием $ДM\Phi A$ 30 об.%

солей с органическим катионом тетраэтиламмонием при разных кислотностях в воднодиметилформамидной среде с концетрацией молибдата натрия 0,1 моль/л и содержанием ДМФА 30 %.

Условия синтеза изополимолибдатов тетраэтиламмония в водно-органической среде. В связи с тем, что в литературе описаны некоторые изополимолибдат-ионы с тетрабутил- и тетраэтиламмонием, а для тетраэтиламмония известен синтез гексамолибдата путем экстракции, то для выявления характерных закономерностей при синтезе в зависимости от рН и концентрации была использована соль хлорид тетраэтиламмония.

Полученные соли с органическим катионом имели окраску от белого до желтоватого. Крупные кристаллические осадки получены добавлением диметилформамида. Результаты исследований по синтезу солей в водной и воднодиметилформамидной среде показали, что индивидуальные продукты образуются при следующих Z: 1,14; 1,29; 1,50; 1,60; 1,80, составы которых приведены в табл. 2.

Таблица 2 Химические составы выделенных изополимолибдатов тетраэтиламмония

Vионопиости 7	Характеристики выделенных солей					
Кислотность, Z	Вода	вода-ДМФА				
1,14	$[N(C_2H_5)_4]_5HMo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	$[N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26}\cdot nC_3H_7ON\cdot mH_2O$				
1,14	Кристаллы белого цвета	Кристаллы белого цвета				
1.20	$[N(C_2H_5)_4]_2Mo_4O_{13}\cdot 6H_2O$	$[N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26}\cdot nC_3H_7ON\cdot mH_2O$				
1,29	Кристаллы белого цвета	Кристаллы белого цвета				
1,50	$[N(C_2H_5)_4]_2Mo_6O_{19}\cdot 4H_2O$	$[N(C_2H_5)_4]_2Mo_4O_{13}\cdot nC_3H_7ON\cdot mH_2O$				
	Порошок и кристаллы желтого	Кристаллы белого цвета (1 фаза)				
	цвета	$[N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26}\cdot nC_3H_7ON\cdot mH_2O$				
		Кристаллы белого цвета (2 фаза)				
1,75–1,80	$[N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26}.6H_2O$	$[N(C_2H_5)_4]_2Mo_6O_{19}\cdot C_3H_7ON\cdot mH_2O$				
	Кристаллы белого цвета	Порошок и кристаллы желтого цвета				
		(1 фаза)				
		$[N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26}\cdot nC_3H_7ON\cdot mH_2O$				
		Кристаллы белого цвета (2 фаза)				
1,60		$[N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26}\cdot nC_3H_7ON\cdot mH_2O$				
		Кристаллы белого цвета				

Идентификацию анионов синтезированных порошкообразных и кристаллических продуктов проводили методом ИК-спектроскопии.

Колебания в области 900 см^{-1} относятся к колебаниям концевых связей Mo=O; $840-750 \text{ см}^{-1}$ – асимметричные колебания мостиковых связей Mo-O-Mo; $400-600 \text{ см}^{-1}$ – симметричные колебания мостиковых связей Mo-O-Mo. Таким образом, характер колебаний в ИК-спектрах в области $400-1000 \text{ см}^{-1}$ – так называемой области «отпечатков пальцев» – позволяет предложить состав аниона в выделенных солях на основе сравнения с литературными данными.

При Z=1,50 из водно-диметилформамидном раствора в 1 фазе получен тетра-, а через неделю во 2 фазе октамолибдат. При Z=1,60 вместо предполагаемого гексамолибдата получен октамолибдат тетраэтиламмония.

Интересные, на наш взгляд, получились результаты при Z = 1,80: в 1 фазе сразу после синтеза образовался мелкокристаллический желтого цвета гексамолибдат, а затем через неделю выкристаллизовался октамолибдат тетраэтиламмония.

Из разных фракций были выделены разные соли: фракция 1 (порошок лимонного цвета) соответствует теоретическому образованию октамолибдата, однако образуется гексамолибдат (рис. 3); фракция 2 (кристаллы белого цвета) соль октамолибдата, соответствует рассчитанному по уравнению соединению (рис. 4).

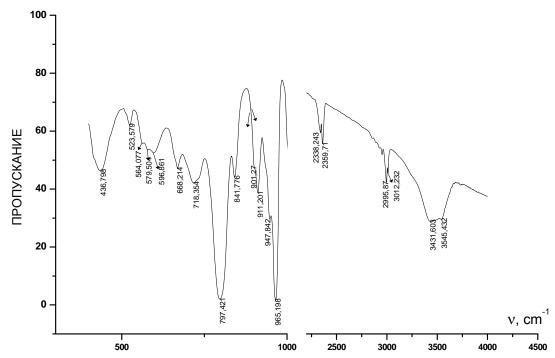


Рис. 3 ИК-спектр 1-й фракции соли тетраэтиламмония, выделенной при Z = 1,80 состава $[N(C_2H_5)_4]_2Mo_6O_{19}\cdot 4C_3H_7ON\cdot 3H_2O$

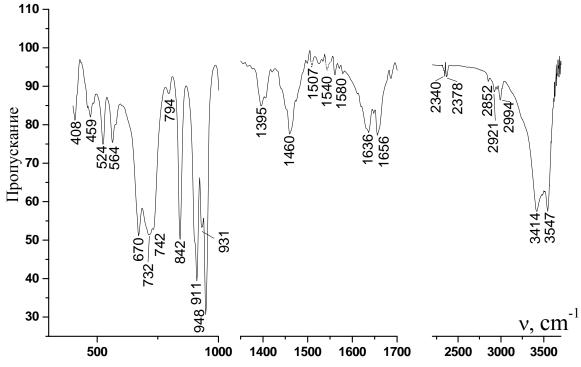


Рис. 4 ИК-спектр 2-й фракции соли тетраэтиламмония, выделенной при Z=1,80 состава $N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26}\cdot 5C_3H_7ON\cdot 6H_2O$

водно-диметилформамидной среде стабилизируется Таким образом, октамолибдат-анион, который образуется практически опытах при во всех Z ≥ 1,14, а гептамолибдат-анион в кислотностях отличие от водной среды не образуется в этих условиях. Нужно отметить, что при кислотности Z = 1,80 равновесие при добавлении катиона смещается в сторону образования гексамолибдата, после отделения которого наблюдается образование стабильной фазы октамолибдата. В водной среде гексамолибдат был выделен только при добавлении через неделю в систему диметилформамида, а в водно-органической образуется как первая фаза, однако, при большем значении кислотности.

Результаты рентгенофазового анализа индивидуальных сольватов тетра-,окта- и гексамолибдатов тетраэтиламмония указывают на образование кристаллических продуктов, о чем свидетельствуют интенсивные рефлексы, а различные углы отражения на рентгенограмме каждого образца свидетельствуют об их различной кристаллической структуре, расшифровать которую по данным ASTM на данный момент не удалось, что подтверждает их индивидуальность (рис. 5).

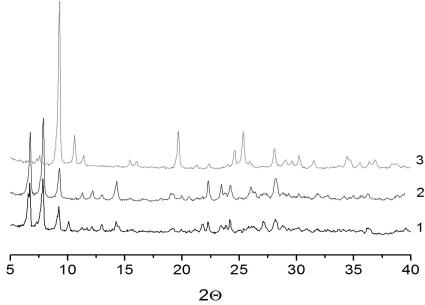


Рис. 5 Рентгенограммы сольватов изополимолибдатов тетраэтиламмония: $1-[N(C_2H_5)_4]_2Mo_4O_{13}\cdot 4C_3H_7ON\cdot 5H_2O,\ 2-[N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26}\cdot 5C_3H_7ON\cdot 6H_2O,\ 3-[N(C_2H_5)_4]_2Mo_6O_{19}\cdot 4C_3H_7ON\cdot 3H_2O$

Выволы.

- 1. Методом потенциометрического титрования и математического моделирования изучено состояние ИПМА в системах $Na_2MoO_4-HCl-NaCl-DMF(0\div30$ об.%) H_2O при $25,0\pm0,1$ °C. Рассчитаны ранее неизвестные концентрационные константы образования ИПМА. Установлены зоны доминирования ИПМА.
- 2. Установлено, что на осаждение изополимолибдатов катионов разной природы влияет кислотность, концентрация, соотношение исходных компонентов, природа катиона.
- 3. Установлено стабилизирующее воздействие ДМФА на гекса-, тетра-, октамолибдат-анионы.
- 4. Установлено, что в водно-диметилформамидной среде стабилизируется октамолибдат-анион практически во всем интервале кислотности. На основании

данных химического, рентгенофазового, дифференциально-термического и ИКспектроскопического методов анализа идентифицированы синтезированные соединения изополимолибдатов тетраэтиламмония и предложены их формулы:

$$\begin{split} &[N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26}\cdot 3C_3H_7ON\cdot 4H_2O;\\ &N(C_2H_5)_4]_2Mo_6O_{19}\cdot C_3H_7ON\cdot 3H_2O;\\ &[N(C_2H_5)_4]_2Mo_4O_{13}\cdot 2C_3H_7ON\cdot 3H_2O. \end{split}$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Long D.L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices / D.L. Long, E. Burkholder, L. Cronin // Chem. Soc. Rev. 2007. Vol. 36, No 1. P. 105-121.
- 2. Kozhevnikov I.V. Catalysts for Fine Chemical Synthesis / I.V. Kozhevnikov // Catalysis by Polyoxometalates. NewYork: Wiley, 2002. Vol. 2. 216 p.
- 3. Bae E. Photocatalytic bacterial inactivation by polyoxometalates / E. Bae, J.W. Lee, B.H. Hwang // Chemosphere. 2008. –Vol. 72. P. 174-181.
- 4. Tytko K.H. Mechanism of formation of polyanions in aqueous solution. Mechanism of formation of polytetramolybdate ion Mo_4O_{14} $^{4-}$ / K.H. Tytko, O. Glemser // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1976. Vol. 19. P. 239.
- Johansson G. On the formation of hepta- and octamolybdates in aqueous solution. X-ray scattering and Raman measurements / G. Johansson, L. Pettersson, N. Ingri // Acta Chem. Scanda. – 1979. – Vol. A33. – P 305
- 6. Розанцев Г.М. Полиоксометаллат-анионы d-элементов V и VI групп в растворе и в составе солей: дисс. . . . докт. хим. наук / Г.Розанцев. Донецк, 2012.
- 7. Sykes A.G. Molybdenum: the element and aqueous solution chemistry. In «Comprehensive coordination chemistry: The synthesis, reactions, properties and applications of coordination compounds» / A.G. Sykes // Pergamon Press. 1987. Vol. 3. P. 1229–1264.
- 8. Деякі уточнення стану аніонів молібдену (VI) у підкислених водних розчинах / О.І. Сазонова, К.Є. Білоусова, Г.М. Розанцев, Н.Д. Щепіна // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. 2012. Вип. 19(199). С. 48–56.
- 9. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Ю.В. Холин. Харьков: Фолио, 2000. 288 с.
- 10. Александров В.В. Кислотность неводных растворов / В.В. Александров. Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. ун-те, 1981. С. 32-90.
- 11. Papanastasiou, G. Determination of hydrogen ion activity in various binary dimethylformamide/water and ternary dimethylformamide/dioxane/water solvent systems / G. Papanastasiou, I. Ziogas // Analitica Chimica Acta. 1989. No 221. P. 295-303.
- 12. Пойманова Е.Ю. Определение условий образования декавольфрамат-анионов в воднодиметилформамидной среде / Е.Ю. Пойманова, Г.М. Розанцев, Е.Е. Белоусова // Вісник Донецького національного університету. Сер. А: Природничі науки. — 2012. —№ 1. — С. 152-156.

Поступила в редакцию 06.04.2020 г.

FEATURES OF SYNTHESIS OF ISOPOLYMOLYBALDATES FROM AQUEOUS-DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS

Ye. Ye. Belousova, Ye. Yu. Poimanova, Ye.V. Khomutova, V.V. Kravchenko, K.A. Chebyshev

On the basis of the results of modeling of complexation processes of isopolymolybdate-anions in the systems Na_2MoO_4 (C=0,01; 0,1 mol/L) – HCl – NaCl – $DMF(0\div30 \text{ vol.}\%)$ – H_2O at $25,0\pm0,1$ °C was established that solutions with concentration (MoO_4^{2-}) > 0,1 mol/L and 30% DMF are more efficient to use for synthesis of the salts. On the basis of elemental, FTIR, DTA and X-ray analysis were identified the salts $[N(C_2H_5)_4]_4Mo_8O_{26}$; $3C_3H_7ON\cdot 4H_2O$; $N(C_2H_5)_4]_2Mo_6O_{19}$; $C_3H_7ON\cdot 3H_2O$; $[N(C_2H_5)_4]_2Mo_4O_{13}$; $2C_3H_7ON\cdot 3H_2O$.

Keywords: modeling, isopolymolybdate, aqueous-dimethylformamide solutions, synthesis.

Белоусова Екатерина Евгеньевна

Кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: v.v.bilousov@gmail.com

Пойманова Елена Юрьевна

Кандидат химических наук; старший преподаватель кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР. E-mail: poymanovahe@gmail.com

Хомутова Екатерина Валерьевна

Кандидат биологических наук; старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР. E-mail: kat.khomutova@gmail.com

Кравченко Виолетта Владимировна

Аспирант ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Чебышев Константин Александрович

Научный сотрудник кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР. E-mail: chebyshev.konst@mail.ru

Bilousova Yekateryna Yevgenyevna

Candidate of Chemical Sciences; Associate Professor at the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE «Donetsk National University», Donetsk, DPR.

E-mail: v.v.bilousov@gmail.com

Poimanova Yelena Yuryevna

Candidate of Chemical Sciences; Senior lecturer at the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE «Donetsk National University», Donetsk, DPR. E-mail: poymanovahe@gmail.com

Khomutova Yekaterina Valeryevna

Candidate of Biological Sciences; Senior researcher, SI "Institution of physico-organic chemistry and coal chemistry by L.M. Litvinenko", Donetsk, DPR.

E-mail: kat.khomutova@gmail.com

Kravchenko Violetta Vladimirovna

Postgraduate, SI "Institution of physico-organic chemistry and coal chemistry by L.M. Litvinenko", Donetsk, DPR.

Chebyshev Konstantin Aleksandrovich

Researcher at the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE "Donetsk National University", Donetsk, DPR. E-mail: chebyshev.konst@mail.ru

УДК 541.122: 541.132:547.288.4

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ И СТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ АРИЛТОЛУОЛСУЛЬФОНАТОВ

© 2020. Т.М. Зубарева, И.А. Белоусова, Т.С. Гайдаш, Н.Г. Разумова, Б.В. Панченко, Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов

Исследованы кинетические закономерности реакций щелочного гидролиза арилтолуолсульфонатов в мицеллярной псевдофазе бромида цетилтриметиламмония и димерного детергента на основе D,L-камфорной кислоты. Показано, что влияние основности уходящей группы однотипно как в мицеллах поверхностно-активных веществ, так и в воде. Однако, коэффициенты Бренстеда для взаимодействия арилтолуолсульфонатов с гидроксид-анионом в мицеллах \sim в 2 раза ниже, чем в воде. Мицеллярные эффекты детергентов обусловлены концентрированием реагентов и изменением характера микроокружения. Для мономерного детергента они невелики ($\sim 10^2$), в случае димерного однонаправленное действие обоих факторов приводит к значительному увеличению скорости \sim в 10^3 – 10^4 раз. Димерный детергент может послужить основой систем для эффективного разложения/утилизации субстратов-экотоксикантов.

Ключевые слова: арилтолуолсульфонаты; щелочной гидролиз; мономерные и димерные катионные поверхностно-активные вещества; уходящая группа.

Введение. Амфифильные соединения нашли и находят свое применение в биотехнологиях, катализе, фармакологии, медицине современных Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются как реакционная среда для проведения многих важнейших химических процессов [3-6]. обеспечивают отличающиеся по своим свойствам реакционные области для различных молекул (микроокружение). структурных фрагментов реагирующих наблюдаемые скорости увеличиваются по сравнению с водой, т.е. имеет место так называемый мицеллярный «катализ» [7-8]. Дизайн новых амфифильных соединений с контролируемыми свойствами, несомненно, должен базироваться на установлении закономерностей самоорганизации и корреляционных соотношений «химическая структура-функциональная активность наносистем».

В настоящее время отсутствует детальный анализ роли структурных факторов в супрамолекулярном катализе. Реакция щелочного гидролиза — иономолекулярный процесс, изучение которого в присутствии катионных ПАВ позволяет установить природу мицеллярных эффектов детергентов и значимость изменения нуклеофильной реакционной способности гидроксид-иона, а также влияния гидрофобных свойств ПАВ/субстрата на эффективность солюбилизации соединений [3–6, 9, 10]. Крайне полезной для рассмотрения полярности микроокружения и структуры переходного состояния при переносе реакции из воды в мицеллярную псевдофазу была бы информация о кинетических закономерностях щелочного гидролиза эфиров с варьируемой уходящей группой.

Реакция щелочного гидролиза замещенных фенил-4-толуолсульфонатов — 2,4- $(NO_2)_2\Phi$ TC, 2,5- $(NO_2)_2\Phi$ TC, 2,6- $(NO_2)_2\Phi$ TC, 2,4,6-Cl $_3\Phi$ TC, 4-N $_2\Phi$ TC, 2,4-Br $_2\Phi$ TC, 4-C $_6$ H $_5$ -N $_8$ N Φ TC, 3-NO $_2\Phi$ TC изучена в присутствии димерного ПАВ — производного D,L-камфорной кислоты (GS) и мономерного ЦТАБ.

Выбор димерного катионного GS как объекта исследования обусловлен тем, что это соединение обладает рядом преимуществ по сравнению с другими димерными катионными ПАВ: низким значением критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и температуры Крафта, хорошей растворимостью в воде, что позволяет использовать его в реакциях без содетергента. Кроме того, как следует из кондуктометрических данных [11], мицеллы GS характеризуются более высокой степенью электролитической диссоциации по сравнению с сомицеллами на основе димерных ПАВ с мостиковыми группами (–CH₂)_п— и мономерного ЦТАБ [12, 13]. Это обстоятельство способствует лучшему сближению малых гидрофильных ионов с субстратом. При этом концентрирование гидрофильного гидроксид-иона на положительно заряженной мицеллярной поверхности в большей степени связано с кулоновскими взаимодействиями, а солюбилизация эфиров определяется, в основном, их гидрофобными свойствами. Представлялось принципиально важным установить, насколько общими являются факторы, контролирующие мицеллярные эффекты GS и ЦТАБ, а также реализуются ли кинетические преимущества применения мицелл GS как реакционной среды.

Экспериментальная часть. Синтез детергента GS осуществляли следующим образом: смесь аминоспирта, полученного взаимодействием диглицидного производного D,L-камфорной кислоты с 5-кратным избытком диметиламина в метаноле с последующим высушиванием в вакууме, нагревали с 1-бромгексадеканом (7 % избыток) в ацетонитриле в ампуле в течение 10 ч при 120 °C. Осадок отфильтровывали, кристаллизовали из безводного ацетонитрила и высушивали в вакууме [11]. Выход продукта — 81%. Т.пл. 52—55 °C [14]. Структура соединения подтверждена данными спектроскопии 1 H ЯМР и элементного анализа. 0,94 т (6H, 2 ω -CH₃, J 6,6 Г Π), 1,13-1,34 м (65H, средняя часть цепи и 3CH₃, цикл в спейсере, 1,5291,78 м (4H, 2 α -CH₂), 2,89 т (1H, J 9,2 Г Π), 3,09 с (12H, 4-CH₃-N), 3,21-3,39 м (10H, 2CH₂-N, 2CH-OH и 2CH₂-O), 4,85-4,08 м (4H). Найдено, %: C 61,78; H 10,32; Br 15,88; N 2,73. C₅₂H₁₀₄Br₂N₂O₆. Вычислено, %: C 61,64; H 10,35; Br 15,77; N 2,76.

Ариловые эфиры 4-толуолсульфоновой кислоты приготовлены ацилированием соответствующих фенолов толуолсульфохлоридом в присутствии триэтиламина [15]. Температура плавления и используемые для очистки растворители приведены в табл. 1.

Бромид цетилтриметиламмония («Sigma-Aldrich») перекристаллизовывали из ацетонитрила.

¹Н ЯМР-спектры полученных соединений записывали на спектрометре BRUKER Avance-II-400 (9.4 Тл) в ДМСО-d₆, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. Все растворы готовили непосредственно перед проведением кинетических измерений. Необходимые значения рН устанавливали при 25 °С путем добавления малых количеств концентрированного раствора гидроксида калия. Для измерения рН использовали рН-метр «Меtrohm 744» (Швейцария). Контроль за ходом реакции осуществляли спектро-фотометрически по накоплению соответствующего фенолятиона при 25 °С (см. табл. 1), спектрофотометр Genesys 10 S UV-VIS, Thermo Electron Corp.

u _p	intobbit spriped i terryestey	проповон кислоты	
Субстрат	Тпл., °С	Растворитель	λ, нм
2,4(NO ₂) ₂ ΦTC	123 (122-123 [15])	абсолютный этанол	360
2,5(NO ₂) ₂ ФТС	116 (115-117 [15])	абсолютный этанол	440
2,6(NO ₂) ₂ ΦTC	135-136 (134-135 [15])	абсолютный этанол	430
2,4,6-(Cl) ₃ ФТС	83-84	гексан	320
4-NO ₂ ΦTC	98 (197-197,5 [15])	абсолютный этанол	400
2,4-(Br) ₂ ΦTC	120 (120 [15])	толуол-гексан	320
4-C ₆ H ₄ -N=N-ФТС	135-136 [15]	абсолютный этанол	430
3-NO ₂ ΦTC	116-117	толуол-гексан	380

Таблица 1 Температуры плавления и растворители для перекристаллизации ариловых эфиров 4-толуолсульфоновой кислоты

Метод расчета наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка ($k_{\text{набл.}}$, с⁻¹), детальное описание методики проведения кинетического эксперимента, а также метод спектрофотометрического определения величин р K_a приведены в работах [16, 17].

Результаты и их обсуждение. Щелочной гидролиз перечисленных выше эфиров в мицеллах димерного ПАВ (GS) и мономерного ЦТАБ протекает по двум параллельным маршрутам — в водной (в) и мицеллярной (м) фазах — с константами скорости второго порядка $k_2^{\rm M}$ и $k_2^{\rm B}$, л/(моль·с), характеризующими реакционную способность ОН⁻-иона в мицеллах ПАВ и в воде, соответственно, как продемонстрировано на схеме.

Схема $D_{n} + [S]_{B} = \begin{bmatrix} S \end{bmatrix}_{M}$ $K_{2} = k_{2}^{M}$ Продукты

Наблюдаемые константы скорости щелочного гидролиза возрастают с ростом рН реакционной смеси (рис. 1) и аналитической концентрации ПАВ (c_0 , моль/л) (рис. 2 и рис. 3). Для обработки результатов эксперимента была использована псевдофазная распределительная модель [7, 8; 18, 19].

Распределение субстрата S (суммарная концентрация $[S]_0$) между водой и мицеллами можно представить в виде уравнения (1) [18]:

$$[S]_{M} = K_{S} [D_{n}][S]_{0} / (1 + K_{S} [D]_{n}) = K_{S} c [S]_{0} / (1 + K_{S} c), (1)$$

где $[D]_n = [D]_0 - KKM = c_0 - KKM = c$, моль/л – концентрация мицелляризованного детергента; ККМ, моль/л – критическая концентрация мицеллообразования; K_S , л/моль – константа связывания субстрата.

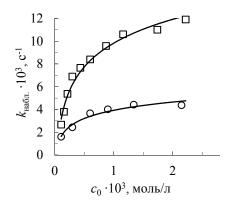
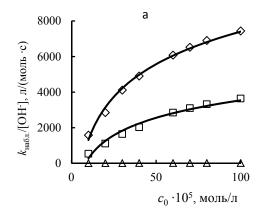


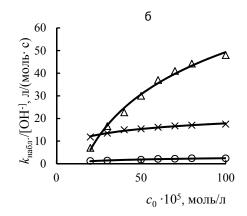
Рис. 1. Зависимость величин $k_{\text{набл.}}$, c^{-1} от концентрации c_0 , моль/л для щелочного гидролиза НФТС в мицеллах ЦТАБ (рН 13,27 (\square), рН 12,82 (\circ); боратный буфер, 25 °C)

С учетом уравнения (1) наблюдаемая скорость реакции описывается выражением:

$$k_{\text{\tiny HAGJL}} = \frac{k_{\text{\tiny M}} K_{\text{\tiny S}} c + k_{\text{\tiny 2}}^{\text{\tiny B}} [\text{OH}^{\text{\tiny -}}]}{1 + K_{\text{\tiny S}} c},$$
 (2)

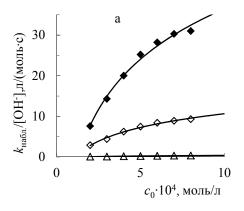
где $k_{\rm M}$, ${\rm c}^{-1}$ — приведенная константа скорости первого порядка в мицеллах детергента, $k_{\rm M}=k_2^{\rm M}/V_{\rm M}$, $V_{\rm M}$, л/моль — парциальный мольный объем. Для ЦТАБ величина парциального мольного объема полагалась равной 0,37 л/моль [18], а для GS использовали значение 0,597 л/моль [20].

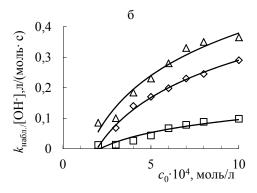




- а) 2,4- $(NO_2)_2\Phi TC$ (\Diamond); 2,5- $(NO_2)_2.\Phi TC$ (\square); 2,4- $(Br)_2\Phi TC$ (Δ); боратный буфер, 25 °C.
- б) 2,4-(Br)₂ Φ TC (Δ); 2,4,6-(Cl)₃ Φ TC (x); 3-NO₂ Φ TC (σ); боратный буфер, 25 °C.

Рис. 2. Зависимость величин $k_{\text{набл}}/[\text{OH}^-]$, $\pi/(\text{моль \cdot c})$ от концентрации GS (c_0 , моль/ π) для щелочного гидролиза замещенных арилтолуолсульфонатов





- а) 2,4-(NO₂)₂ Φ TC (\spadesuit); 2,5-(NO₂)₂. Φ TC (\Diamond); 3-NO₂ Φ TC (Δ); боратный буфер, 25 °C.
- б) 3-NO $_2$ ФТС (Δ); 2,4,6-(Cl) $_3$ ФТС (o), 2,4-(Br) $_2$ ФТС (\square); боратный буфер, 25 °С.

Рис. 3. Зависимость величин $k_{\text{набл.}}/[\text{OH}^-]$, $\pi/(\text{моль·c})$ от концентрации ЦТАБ для щелочного гидролиза замещенных арилтолуолсульфонатов

Результаты обработки кинетических данных щелочного гидролиза ариловых эфиров 4-толуолсульфоновой кислоты в присутствии детергентов GS и ЦТАБ в рамках псевдофазной распределительной модели приведены в табл. 2, 3.

Гидрофобные взаимодействия ответственны за процесс мицеллообразования, а величина ККМ – важнейшая характеристика этого процесса. Значение ККМ для ЦТАБ составляет ~ $7.0 \cdot 10^{-5}$, для GS – $2.7 \cdot 10^{-5}$ моль/л [11]. Аномально низкое значение ККМ для димерного катионного ПАВ GS существенно влияет на мицеллярные эффекты этого детергента в реакциях щелочного гидролиза арилтолуолсульфонатов. Процесс мицеллообразования ЦТАБ происходит при более высоких концентрациях, одни и те же наблюдаемые скорости щелочного гидролиза реализуются при различных значениях c_0 . Например, $k_{\text{набл.}} = 10^{-2} \, \text{с}^{-1}$ при расщеплении эфира $2.6 \cdot (\text{NO}_2)_2 \Phi \text{TC}$ в ЦТАБ достигается при $c_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а для детергента GS при $c_0 \approx 4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Таблица 2 Мицеллярные каталитические эффекты, физико-химические параметры щелочного гидролиза замещенных арилтолуолсульфонатов в GS; pH 11,0, боратный буфер, 25 $^{\circ}$ C

Rв	pK _a	$k_2^{\scriptscriptstyle \mathrm{B}}$,	$K_{S,}$	$k_2^{\scriptscriptstyle{\mathrm{M}}}$,	$k_2^{\scriptscriptstyle \mathrm{M}}/k_2^{\scriptscriptstyle \mathrm{B}}$	$k_{\text{набл.}}^{\text{м}}, c^{-1}$	$k_{{}_{\rm Ha6JL}}^{{}_{\rm B}},{\rm c}^{{}_{\rm -1}}$	$k_{ m {\scriptsize Ha}\delta J.}^{ m {\tiny M}}/k_{ m {\scriptsize Ha}\delta J.}^{ m {\tiny B}}$
субстрате		л/(моль·с)	л/моль	л/(моль·с)				
$2,4-(NO_2)_2$	2,47	0,71	1220 ± 100	0,23	0,32	0,22	$2,52 \cdot 10^{-5}$	8 700
$2,5-(NO_2)_2$	3,60	0,38	890 ± 180	0,13	0,34	0,11	1,33·10 ⁻⁵	8 400
2,4,6-Cl ₃	4,43	0,008	1370 ± 310	0,04	4,8	0,05	8·10 ⁻⁶	6 000
$4-NO_2$	6,38	0,0085	2100 ± 250	0,013	5,2	$2,1\cdot10^{-2}$	$8,5\cdot10^{-6}$	2 500
$2,4-(Br)_2$	_	0,0012	4130 ± 190	0,011	8,3	1,7·10 ⁻²	1,2·10 ⁻⁶	14 200
$4-C_6H_5N=N$	7,07	0,00055	2900 ± 460	0,0044	6,8	$1,7\cdot10^{-3}$	$6,5\cdot10^{-7}$	2 600
3-NO ₂	7,68	0,0025	2190 ± 340	0,0018	0,73	$2,4\cdot10^{-3}$	$2,5\cdot10^{-6}$	960

Примечание. ¹⁾ Величины $k_{\text{набл}}^{\text{м}}$, с⁻¹ оценены при c_0 , соответствующих связыванию субстрата в мицеллярной псевдофазе более 90 %

Таблица 3 Мицеллярные каталитические эффекты, физико-химические параметры щелочного гидролиза замещенных арилтолуолсульфонатов в ЦТАБ; рН 11,0, боратный буфер, 25 °C

R в субстрате	pK _a	k ₂ ,	$K_{\mathrm{S},}$	$k_2^{\scriptscriptstyle \mathrm{M}}$,	$k_2^{\scriptscriptstyle \mathrm{M}}/k_2^{\scriptscriptstyle \mathrm{B}}$	$k_{{ t ha}{6}{5}{5}}^{{ t M}}$, с ⁻¹	$k_{{ t ha}{6}{ t h}}^{{ t B}}$, ${ t c}^{{ t -1}}$	$k_{ ext{haбл.}}^{\scriptscriptstyle{ ext{M}}}/k_{ ext{haбл.}}^{\scriptscriptstyle{ ext{B}}}$
cyocipaic		л/(моль·с)	л/моль	л/(моль·с)				
$2,4-(NO_2)_2$	2,37	0,71	1250 ± 260	0,023	0,033	0,036	$8,0.10^{-4}$	45
$2,5-(NO_2)_2$	3,37	0,38	2500 ± 340	0,0045	0,012	0,011	$4,2\cdot10^{-4}$	26
$2,6-(NO_2)_2^{1}$	3,29	2,87	3140 ± 730	0,0019	0,00066	0,0038	9,1·10 ⁻⁵	42
2,4,6-Cl ₃	4.24	0,008	1030 ± 200	0,0022	0,02	3.10^{-4}	$8,0.10^{-6}$	38
$4-NO_2$	6,26	0,0085	3330 ± 290	0,0011	0,094	$2,6\cdot10^{-4}$	$8,5\cdot10^{-6}$	31
$2,4-(Br)_2$	-	0,0012	1640 ± 330	0,000071	0,068	$9,8\cdot10^{-5}$	$1,2\cdot10^{-6}$	82
3-NO ₂	7,60	0,0025	5900 ± 550	0,00016	0,064	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5\cdot10^{-6}$	20

Примечание. pH 9,5. 1) Величины $k_{\text{набл.}}^{\text{м}}$, c^{-1} оценены при c_0 , соответствующих связыванию субстрата в мицеллярной псевдофазе более 90 %.

Константы связывания $K_{\rm S}$ (см. табл. 2, 3), отражающие эффективность солюбилизации эфиров в мицеллах GS, располагаются в ряду: $K_{\rm S}$ 2,4-(Br)₂ Φ TC > $K_{\rm S}$ 4-C₆H₅-N=N- Φ TC > $K_{\rm S}$ 3-NO₂ Φ TC $\approx K_{\rm S}$ 4-NO₂ > $K_{\rm S}$ 2,4,6-(Cl)₃ Φ TC $\geq K_{\rm S}$ 2,4-(NO₂)₂ Φ TC $\geq K_{\rm S}$ 2,5-(NO₂)₂ Φ TC, а в мицеллярной псевдофазе ЦТАБ – $K_{\rm S}$ 3-NO₂ Φ TC > $K_{\rm S}$ 4-NO₂ $\approx K_{\rm S}$ 2,6-(NO₂)₂ Φ TC $\geq K_{\rm S}$ 2,4-(NO₂)₂ Φ TC $\geq K_{\rm S}$ 2,4-(NO₂)₂ Φ TC.

Таким образом характер изменения величин $K_{\rm S}$ однозначно указывает, что эффективность солюбилизации арилтолуолсульфонатов зависит не только от гидрофобности эфира, но и физико-химических свойств образующих мицеллярную псевдофазу ПАВ. Следует отметить, что отличия в значениях $K_{\rm S}$ не превышают $\sim 2-3$ раз. Поэтому вряд ли стоит анализировать причины отдельных отклонений, принимая во внимание существующие ограничения псевдофазной распределительной модели (например, отсутствие учета ион-обменных процессов) [3, 7, 8]. При этом следует иметь ввиду: связывание эфиров зависит от целого ряда факторов, в том числе и стерических, вклад которых оценить не представляется возможным.

Нуклеофильная реакционная способность гидроксид-иона в мицеллах GS сопоставима (или выше) с величинами $k_2^{\text{в.}}$ для щелочного гидролиза в воде и заметно ниже (~ в 10–100 раз) в мицеллярной псевдофазе ЦТАБ (см. табл. 2, 3). Такое изменение величин $k_2^{\text{м}}$ в присутствии димерного и мономерного ПАВ прежде всего отражает

характер микроокружения реагирующих молекул. Ранее проведенные исследования [14] показали, что мицеллы GS характеризуются насыщенной водой «рыхлой» мицеллярной поверхностью и это может снижать солюбилизирующую способность мицелл данного ПАВ по отношению к гидрофобным субстратам. Действительно, величины $K_{\rm S}$ в мицеллярной псевдофазе GS ниже, чем для ЦТАБ (ср. $K_{\rm S}$ в табл. 2, 3). С другой стороны, такая структура мицелл может способствовать лучшему сближению малых гидрофильных ионов с солюбилизатом, что находит свое отражение в нуклеофильной реакционной способности и мицеллярных эффектах (см. введение).

Скорости взаимодействия арилтолуосульфонатов с гидроксид-анионом в воде и мицеллах ПАВ при изменении основности уходящей группы на 5–6 единиц р K_a описываются уравнениями Бренстеда:

$$\lg k_2^{\text{B}} = (3.08 \pm 0.59) - (0.76 \pm 0.18), \qquad \text{n=7; } r = 0.968$$

lg
$$k_2^{\text{M}}(\text{ЦТАБ}) = (-0.97 \pm 0.27) - (0.36 \pm 0.05) \text{ pK}_a$$
, $n=6$; $r=0.968$ (4)

$$\lg k_2^{\text{M}}(GS) = (0.40 \pm 0.18) - (0.31 \pm 0.03) \text{ pK}_a, \qquad \text{n=6; } r = 0.978$$

Зависимости (3)–(5) хорошо описывают ДЛЯ эфиров, уходящие данные орто-положении которых В содержат объемистые заместители (рис. 4). Отсутствие стерических эффектов орто-заместителей свидетельствует о том, ЧТО переходное состояние реакции имеет структуру вершинах бипирамиды, которой располагаются атакующая уходящая группы.

Анализ зависимостей Бренстеда (3)–(5) показывает, что влияние основности уходящей группы на нуклеофильную реакционную способность гидроксид-иона β_{lg} однотипно как в мицеллярной псевдофазе ЦТАБ, GS, так и в воде (с ростом основности

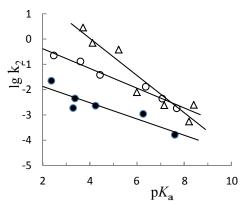


Рис. 4. Зависимости Бренстеда для щелочного гидролиза арилтолуолсульфонатов в воде (Δ), мицеллах GS (о) и ЦТАБ (\bullet), 25°C. Прямые построены по данным табл. 2, 3

величины $k_2^{\text{в}}$ и $k_2^{\text{м}}$ закономерно уменьшаются). Несмотря на однотипный характер Бренстедовских зависимостей, роль основности уходящей группы в реакциях щелочного гидролиза в мицеллярной псевдофазе GS и ЦТАБ отлична от таковой в воде. На это однозначно указывают коэффициенты Бренстеда в уравнениях (3)–(5): в воде величина $\beta_{\text{lg}} \sim$ в 2 раза выше, чем в мицеллах GS и ЦТАБ. Следовательно, должны существовать и различия в структуре переходных состояний. Однако, оценка только β_{lg} не позволяет получить информацию о распределении эффективных зарядов в переходном состоянии реакции. В воде анализ параметров Лефлера-Грюнвальда свидетельствует в пользу согласованного симметричного механизма переноса сульфонатной группы [15]. Вряд ли следует предполагать, что в мицеллярной псевдофазе происходит коренное изменение механизма реакции.

Мицеллярный каталитический эффект можно оценить как отношение наблюдаемых скоростей реакций в присутствии ПАВ и в воде при одной и той же кислотности среды (см. табл. 2, 3). При этом основными факторами, ответственными за рост $k_{\text{набл.}}$ в мицеллярной псевдофазе ПАВ, выступают эффекты концентрирования реагентов и

изменение нуклеофильной реакционной способности, обусловленное характером микроокружения. На это однозначно указывает сопоставление величин $k_2^{\rm M}/k_2^{\rm B}$, $K_{\rm S}$ и $k_{\rm Haбл.}(\Pi {\rm AB})/k_{\rm Haбл.}^{\rm B}$ (табл. 2, 3). В мицеллах ЦТАБ наблюдаемое увеличение скорости невелико и не превышает ~ 10^2 раз (см. табл. 3). В этом случае мицеллярный «катализ» обеспечивается только концентрированием субстрата. Иная ситуация реализуется в мицеллярной псевдофазе GS, где мицеллярные каталитические эффекты достигают ~ 10^3 – 10^4 раз (см. табл. 2). Максимальное увеличение скорости наблюдается для эфира 2,4-(Br)₂ФТС. Выше уже было отмечено, что наблюдаемые аномалии в мицеллярных эффектах в присутствии GS — следствие как концентрирования реагентов, так и увеличения нуклеофильной реакционной способности.

В заключение следует отметить, что димерный детергент GS — перспективная основа систем для разложения ацилсодержащих субстратов, в том числе и субстратов-экотоксикантов.

Выводы. Качественные закономерности гидролитических реакций в мицеллах мономерного и димерного ПАВ являются общими — влияние основности уходящей группы однотипно: с ростом основности нуклеофильная реакционная способность гидроксид-иона падает как в воде, так и мицеллярной псевдофазе ЦТАБ и GS.

Коэффициенты Бренстеда, отражающие чувствительность величин k_2 к основности уходящей группы (β_{lg}), в воде и мицеллах ПАВ отличаются \sim в 2 раза. Однако, оценки характера изменения β_{lg} недостаточно, чтобы постулировать коренное изменение структуры переходного состояния. Мицеллярный «катализ» в мономерных и димерных ПАВ обусловлен, прежде всего, концентрированием реагентов в мицеллах ПАВ; немаловажную роль играет и природа микроокружения, что находит свое отражение в величинах k_2^{M} , т.е. нуклеофильной реакционной способности гидроксид-иона.

Аномально низкие ККМ, хорошая растворимость в воде, значительные мицеллярные эффекты (увеличение $k_{\text{набл.}}$, c^{-1} в ~ $10^3 - 10^4$ раз по сравнению с водой) показывают, что димерные ПАВ типа GS могут послужить основой систем для разложения/утилизации субстратов-экотоксикантов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Multi-functional gemini surfactants: structure, synthesis, properties and applications / B. Brycki, I. Kowalczyk, A. Szulc et al. / R. Najjar (Ed.) Application and Characterization of Surfactants. InTech, Rijeka, 2017. P. 97–155.
- 2. Advances in the synthesis, molecular architectures and potential applications of gemini surfactants / Renu Sharma, Ajar Kamal, Maryam Abdinejad et al. // Adv. Coll. Int. Sci. 2017. Vol. 248. P. 35–68.
- 3. Samiey B. Effects of Surfactants on the Rate of Chemical Reactions / B. Samiey, C.-H. Cheng, J. Wu // J. Chem. 2014. Vol. 36. P. 1–14.
- 4. Bayissa L.D. Influences of Micelle Formation and Added Salts on the Hydrolysis Reaction Rate of p-Nitrophenyl Benzoate in Aqueous Buffered Media / L.D. Bayissa, Y. Ohmae, M. Hojo // Int. J. Chem. Kinetics. 2017. Vol. 49, Issue 2. P. 71–82.
- 5. Kinetic study on effect of novel cationic dimeric surfactants for the cleavage of carboxylate ester / B. Kumar, D. Tikariha, K.Kallol et al. // J. Phys. Org. Chem. 2013. Vol. 26. P. 626–631.
- 6. Dikationic hydroxylic surfactants: Aggregation behaviour, guest-host interaction and catalytic effect / Alla B. Mirgorodskaya, Farida G. Valeeva, Svetlana S. Lukashenko, et al. // J. Mol. Liq. 2018. Vol. 250. P. 229–235.
- 7. Khan M.N. Micellar Catalysis / M.N. Khan. // Surfactant Science Series. –2006. Vol. 133. CRC Press, Boca Raton, 2006. 482 p.
- 8. Sorella G. La Recent advances in catalysis in micellar media / G. La Sorella, G. Strukul, A. Scarso // Green Chem. 2015. Vol. 17, Issue 2. P. 644–683.

- 9. Effect of hydrocarbon structure of the headgroup on the thermodynamic properties of micellization of cationic gemini surfactants: An electrical conductivity study / Zhang Qi, Gao Zhinong, Xu Fenh, Tai Shuxin // J. Coll. Interface Sci. − 2012. − Vol. 371, № 1. − P. 73–81.
- 10. Реакционная способность неорганических α-нуклеофилов в процессах переноса ацильной группы в воде и мицеллах ПАВ: II. Системы на основе катионных димерных ПАВ в процессах щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната / Т.М. Зубарева, И.А. Белоусова, Т.М. Прокопьева и др. // Журн. орган. химии. 2020. Т. 56, вып. 1. С. 70–77.
- 11. Агрегационные свойства и электрохимические характеристики димерных детергентов, синтезированных на основе диэпоксидов / А.В. Аникеев, Т.М. Зубарева, И.А. Белоусова, и др. // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2010. Т. 1, № 4. С. 403–409.
- 12. Amphiphiles Self-Assembly: Basic Concepts and Future Perspectives of Supramolecular Approaches / D. Lombardo, M.A. Kiselev, S. Magazù, P. Calandrabhan // Adv Condensed Matter Phys. 2015. Vol. 2015. 22p.
- 13. Катализ щелочного гидролиза 4-нитрофенилдиэтилфосфоната мицеллами катионных димерных ПАВ / Т.М. Зубарева, А.В. Аникеев, Е.А. Карпичев и др. // Теорет. и эксперим. химия. 2011. Т. 47, № 2. С. 105–110.
- 14. Мицеллярная система на основе расщепляемого дикатионного поверхностно-активного вещества для разложения ФОС / Т.М. Зубарева, А.В. Аникеев, Е.А. Карпичев и др. // Теорет. и экспер. химия. 2011. Т. 47, № 6. С. 363–369.
- 15. Нуклеофильное замещение у тетракоординационного атома серы. III. Реакционная способность анионных кислородсодержащих нуклеофилов арилат- и алкоголят-анионов / Ю.С. Симаненко, Т.М. Прокопьева, В.А. Савелова и др. // Реакц. способн. орган. соедин. 1989. Т. 26, вып.1(93)—2(94). С. 30—54.
- 16. Функциональные детергенты, содержащие имидазоилевое ядро и типичные фрагменты αниуклеофилов основа высокоэффективных мицеллярных систем для расщепления эфиров кислот фосфора / Т. М. Прокопьева, И. В. Капитанов, И. А. Белоусова и др. // Журн. орган. химии. − 2015. −Т. 51, вып. 8. − С. 1105−1112.
- 17. Кислотно-основные свойства фенолов в мицеллах ПАВ / Т.М. Зубарева, И.А. Белоусова, Т.С. Гайдаш и др. // Вест. ДонНУ. Серия А. Естеств. Науки. 2019. № 3-4. С. 107–113.
- 18. Bunton Clifford A. The dependence of micellar rate effects upon reaction mechanism [Text] / Clifford A. Bunton // Adv. Coll. Interface Sci. 2006. Vol. 123-126. P. 333.
- 19. Organic Reaction Mechanisms / A.C. Knipe (Ed.) Wiley, 2018. 87 p.
- 20. Wetting S.D. Thermodynamic Studies of Aqueous m-s-m Gemini Surfactants / S.D. Wettig, R.E. Verrall // J. Coll. Interface Sci. 2001. Vol. 235, N 2. P. 310.

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

EFFECTS OF THE NATURE OF LEAVING GROUP AND THE STRUCTURE OF SURFACE ACTIVE COMPOUNDS ON ALKALINE HYDROLYSIS OF ARYLTOLUENE SULPHONATES

T.M. Zubareva, I. A. Belousova, T.S. Gaidash, N.G. Razumova, B.V. Panchenko, T.M. Prokop'eva, V.A. Mikhailov

Kinetic regularities in alkaline hydrolysis of aryl toluenesulfonates in the micellar pseudophase of cetyltrymethyl ammonium bromide and dimeric surfactant based on D,L-camphoric acid were studied. Effects of the leaving group basicity were shown to be as the same type in the micelles of surfactants and water. However, the Brensted coefficients for reactions of aryl toluenesulfonates with hydroxide anion in micelles are near two-fold less than those in water. Micellar effects of the surfactants are due to reagent concentrating and changes in microenvironment. All of them are not too large ($\sim 10^2$) for monomeric surfactant, whereas the unidirectional action of the two gives rise to significant (three or four orders of magnitude) increase in reaction rates. Dimeric surfactant can serve as a basis for the systems efficient in decomposition/recovery of ecotoxic substrates.

Keywords: aryl toluenesulfonates; alkaline hydrolysis; monomeric and dimeric surface active compounds; leaving group.

Зубарева Татьяна Михайловна

кандидат химических наук; научный сотрудник ГУ «Институт физикоорганической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Белоусова Ирина Алексеевна

кандидат химических наук; научный сотрудник ГУ «Институт физикоорганической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Гайдаш Татьяна Степановна

ведущий инженер ГУ «Институт физикоорганической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Разумова Нина Григорьевна

младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Панченко Борис Васильевич

кандидат химических наук; научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Прокопьева Татьяна Мефодиевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник; старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Михайлов Василий Александрович

кандидат химических наук; зав. отделом исследований нуклеофильных реакций ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР. E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

Zubareva Tatyana Mikhailovna

Candidate of Chemical Sciences; Researcher, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Belousova Irina Alekseevna

Candidate of Chemical Sciences; Researcher, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Gaidash Tatyana Stepanovna

Leading engineer, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Razumova Nina Grigoryevna

Junior researcher, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Panchenko Boris Vasilyevich

Candidate of Chemical Sciences; Researcher, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Prokop'eva Tatyana Mefodievna

Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher; Senior researcher, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, DPR.

Mikhailov Vasilii Aleksandrovich

Candidate of Chemical Sciences; Head of department, State Institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR. E-mail: v_mikhailov@yahoo.com

УДК 546.786+542.973+542.943

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА ВОЛЬФРАМОМЕТАЛЛАТОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

© 2020. Я.А. Мороз, М.В. Савоськин

Изучены свойства катализаторов, приготовленных на основе вольфрамометаллатов состава: $Kt_6[(OH)_2XW_9O_{30}]\cdot nH_2O$, $Kt=Na^+$, K^+ , NH_4^+ ; $X=Fe^{2^+}$, Co^{2^+} , Ni^{2^+} после их термообработки в реакциях гетерогенного окисления пропана и акролеина кислородом воздуха. Установлены некоторые закономерности изменения их каталитических свойств в зависимости от природы внешнесферных катионов и гетероатомов 3d-элементов, входящих во внутреннюю сферу комплексов. Полученные результаты исследований позволяют прогнозировать каталитические свойства аналогичных соединений при создании новых каталитических систем.

Ключевые слова: гетерополисоединения; вольфрам; 3d-элементы; состав; свойства; катализаторы; окисление.

Введение. Гетерополисоединения и продукты их термолиза входят в состав многокомпонентных катализаторов переработки и гидроочистки углеводородного сырья, окислительных реакций органического синтеза, каталитических электродов для водородных и метанольных топливных элементов и т. д. [1-8]. Целью данной работы является исследование каталитической активности продуктов термического гетерополивольфраматов $(\Gamma\Pi B)$ c общими формулами: разложения $X = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$ $Kt = Na^{+}, K^{+}, NH_{4}^{+};$ $Kt_6[(OH)_2XW_9O_{30}]\cdot nH_2O$, в реакциях гетерогенного окисления пропана и акролеина кислородом воздуха.

Экспериментальная часть. Синтез ГПВ проводили по методикам, приведенным в работах [4, 9]. Установление состава и строения гетерополианионов осуществляли методами химического анализа, ИК-спектроскопии по аналогии формы спектров в области валентных колебаний металлокислородного каркаса и рентгенофазового анализа по изоструктурности солей по данным их рентгенограмм. Использовали инфракрасный спектрометр UR-20 и рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 ($Cu_{K\alpha}$, Ni-фильтр).

Термогравитограммы записывали на дериватографе системы Φ . Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей со скоростью нагрева 5 °/ мин, масса образцов 0,7–0,8 г.

Удельную поверхность ГПВ и продуктов их термолиза измеряли по методу термодесорбции азота, концентрацию и силу кислотных центров – по методу [10].

Исследование каталитической активности в реакции окисления пропана кислородом воздуха проводили в безградиентном статическом реакторе, акролеина – в проточном реакторе. Идентификацию продуктов реакций и измерение их концентрации осуществляли методом газовой хроматографии.

Результаты и их обсуждение. Реакции гетерогенного каталитического окисления пропана и акролеина кислородом воздуха протекают при повышенных температурах (более 300 °C). Поэтому были исследованы термическая устойчивость вольфрамометаллатов натрия, калия и аммония и характер процессов, протекающих при их нагревании.

Результаты термического анализа показали, что в ходе термолиза происходит ступенчатая дегидратация этих соединений, удаление аммиака у аммонийных солей, кристаллизация промежуточных и конечных продуктов термолиза (табл. 1).

Таблица 1 Результаты термического анализа вольфрамометаллатов натрия, калия и аммония состава: $Kt_{6}[(OH)_{2}XW_{9}O_{30}]\cdot nH_{2}O \quad Kt=Na^{+},\ K^{+},\ NH_{4}^{-+};\ \ X=Fe^{2+},\ Co^{2+},\ Ni^{2+}$

Coorning	Дегидратация		Деаммонизация		Кристаллизация продуктов термолиза		
Соединения	t, °C	H ₂ O, моль	t, °C	NH ₄ ⁺ , г-экв	t, °C	продукты термолиза	
Na ₆ [(OH) ₂ XW ₉ O ₃₀] · 9H ₂ O	170 290	7 2	_	_	430	фаза ф	
	570	1	_	_	570	Na ₂ W ₂ O ₇ , Na ₂ W ₄ O ₁₃ , XWO ₄	
	180	13			400	$K_{1,2}H_{0,4}X_{0,2}W_{1,8}O_{6,4}$	
$K_6[(OH)_2XW_9O_{30}] \cdot 13H_2O$	540	1	_	_		$K_{1,2}X_{0,2}W_{1,8}O_{6,2}$ фазы со структурой типа пирохлора	
(NH ₄) ₆ [(OH) ₂ XW ₉ O ₃₀]·12H ₂ O	190	12	310	4	350	(NH ₄) _{0,2} H _{0,2} X _{0,1} W _{0,9} O ₃ фазы со структурой ГВБ	
	550	1	425	2 530		WO ₃ , XWO ₄	

Продуктами термолиза калийных солей вольфрамометаллатов железа, кобальта и никеля являются соединения переменного состава со структурой типа пирохлора, их рентгенограммы проиндицированы в предположении кубической сингонии, параметр решетки $a=10,35\,\text{ Å}$. При термолизе аммонийных солей образуются промежуточные продукты со структурой типа гексагональных вольфрамовых бронз (ГВБ). их рентгенограммы проиндицированы в предположении гексагональной сингонии, параметры решетки a=7,37; $c=7,67\,\text{ Å}$. Промежуточные продукты термолиза натриевых солей (фаза ϕ) идентифицировать не удалось (см. табл. 1).

Процессы термолиза вольфрамометаллатов зависят от природы щелочного металла во внешней сфере комплекса и протекают по следующим схемам:

Таким образом, по результатам термического анализа для исследования каталитической активности были взяты образцы натриевых и калийных солей вольфрамометаллатов железа, кобальта и никеля, прокаленные в течение 1 часа при температуре 430 °C, и аммонийных солей, прокаленные при температуре 350 °C.

При изучении кислотных характеристик поверхности катализаторов установлено, что на поверхности продуктов термического разложения вольфрамометаллатов натрия, калия и аммония имеются кислотные центры средней силы $+1.5 \le H_0 \le +3.3$. Концентрация кислотных центров Бренстеда (СБ) зависит от природы щелочного металла, входящего в состав катализатора. Наибольшую Бренстедовскую кислотность имеют продукты термолиза аммонийных солей вольфрамометаллатов - фазы со структурой гексагональных вольфрамовых бронз. Очевидно, это является следствием того, что при нагревании в процессе приготовления катализаторов аммонийные соли разлагаются с потерей аммиака и образованием W-OH групп. Выделение значительных количеств газообразных продуктов при нагревании в случае аммонийных солей приводит к формированию более развитой удельной поверхности катализаторов, чем у натриевых и калийных солей. Однако это не приводит к увеличению числа Льюисовских центров на единице поверхности. Это указывает на то, что природа Льюисовских центров на поверхности катализаторов в основном обусловлена не случайными дефектами, образовавшимися в процессе их приготовления, а самой дефектной природой структуры катализатора – фаз переменного состава типа $K_{1.2}H_{0.4}X_{0.2}W_{1.8}O_{6.4}$ пирохлора И гексагональных вольфрамовых бронз $(NH_4)_{2x}H_{2x}X_xW_{1-x}O_3$ (X = Fe, Co, Ni). Активность катализаторов в реакции высокотемпературного гетерогенного окисления пропана кислородом воздуха возрастает в ряду $Na^+ < K^+ < NH_4^+$ и $Fe^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+}$, т.е. наибольшей активностью обладает вольфрамокобальтат аммония (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2 Некоторые физико-химические характеристики катализаторов, приготовленных на основе вольфрамометаллатов $Kt_6[X(OH)_2W_9O_{30}]\cdot nH_2O$, $Kt=Na^+$, K^+ , NH_4^+ ; $X=Fe^{2^+}$, Co^{2^+} , Ni^{2^+}

Состав катализатора	Тип структуры	Цвет	$C_{\text{Б}} \cdot 10^4$, мг-экв / м ²	Общая кислотность поверхности, мг-экв / м ²	Удельная поверх- ность, м ² / г	k·10 ⁴ окисления пропана, сек ⁻¹ м ⁻²
3Na ₂ O·FeO· 9WO ₃ ·H ₂ O	фаза ф	желтый	2,0	0,9	0,6	0,5
3Na ₂ O⋅NiO⋅9WO ₃ ⋅H ₂ O	фаза ф	зеленый	5,8	0,9	0,5	2,0
3Na ₂ O·CoO· 9WO·H ₂ O	фаза ф	синий	1,6	1,0	0,7	3,0
3K ₂ O·FeO· 9WO ₃ ·H ₂ O	пирохлор	желтый	0,1	1,1	0,8	0,8
3K ₂ O·NiO· 9WO ₃ ·H ₂ O	пирохлор	зеленый	0,1	1,0	0,9	2,4
3K ₂ O·CoO· 9WO ₃ ·H ₂ O	пирохлор	синий	0,1	1,0	0,9	5,3
$(NH_4)_2O \cdot FeO \cdot 9WO_3 \cdot H_2O$	ГВБ	светло- коричневый	25,8	0,8	1,2	1,1
$(NH_4)_2O \cdot NiO \cdot 9WO_3 \cdot H_2O$	ГВБ	темно- коричневый	27,3	1,1	1,1	3,0
(NH ₄) ₂ O·CoO· 9WO·H ₂ O	ГВБ	темно- коричневый	30,0	0,9	1,0	8,1

При изучении процесса гетерогенно-каталитического окисления пропана кислородом воздуха установлено, что изменение логарифма концентрации пропана ($\lg C_{np}$) во времени (τ) имеет вид прямой линии. По тангенсу угла наклона этой прямой к оси τ рассчитаны константы скоростей окисления в предположении псевдопервого порядка реакции по углеводороду. В данном случае не обнаруживается явная взаимосвязь каталитической активности и кислотности поверхности катализатора, что свидетельствует, очевидно, об окислении пропана поверхностным адсорбированным кислородом на твердом катализаторе.

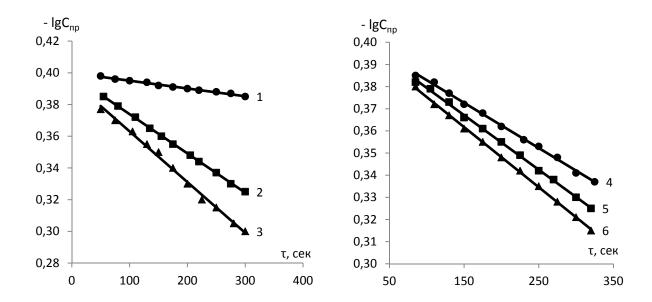


Рис. 1. Гетерогенно-каталитическое окисление пропана кислородом воздуха: 1 — на 9-вольфрамоферрате, 2 — на 9-вольфрамоникелате, 3 — на 9-вольфрамокобальтате натрия; 4 — на 9-вольфрамоникелате натрия, 5 — калия, 6 — аммония

В этом случае активность коррелирует с энергией связи кислорода с поверхность катализатора q_s а, следовательно, и цветом катализатора: чем интенсивнее окрашены оксиды металлов, тем ниже значение q_s и тем активнее катализатор. Несмотря на то, что это правило весьма приближенное, для данного процесса наблюдается хорошая корреляция между интенсивностью окраски катализатора и константой скорости окисления пропана на данном катализаторе. Характерно, что каталитическая активность простых оксидов железа, кобальта и никеля в реакции глубокого окисления пропана изменяется симбатно активности многооксидных систем, таких как гетерополивольфраматы и продукты их термолиза.

Окисление акролеина на вольфрамометаллатах натрия, калия и аммония протекает с образованием акриловой и уксусной кислот. Наличие в продуктах окисления оксида и диоксида углерода свидетельствует о протекании параллельных или параллельно-последовательных реакций. Общая активность и селективность (S) катализаторов по акриловой и по уксусной кислотам при увеличении температуры процесса проходит через максимум (рис. 2).

Максимум селективности по акриловой кислоте достигается при 300 °C, по уксусной – при 330 °C. Активность катализаторов при оптимальной температуре (300 и 330 °C соответственно) возрастает с увеличением концентрации кислотных центров Бренстеда на их поверхности. Одновременно с этим снижается селективность процесса, что, очевидно, связано с увеличением скоростей побочных реакций. Вследствие этого высокая избирательность процесса окисления акролеина в акриловую и уксусную кислоты наблюдается только при небольших степенях превращения акролеина. Каталитическая активность простых оксидов железа, кобальта, никеля и вольфрама и их механические смеси проявляют значительно более низкую селективность в этих реакциях. Вероятной причиной этого различия по селективности является именно сочетание этих элементов в одном индивидуальном соединении с определенным типом структуры, а именно, фазах переменного состава со структурой типа пирохлора и гексагональных вольфрамовых бронз. Так, фазы типа гексагональных вольфрамовых

бронз образуются в процессе приготовления кремневанадиймолибденовых катализаторов высокотемпературных процессов окисления органических соединений. Разрушение этой структуры в случае аммонийных солей при температуре 425 °C приводит к резкому падению активности катализаторов.

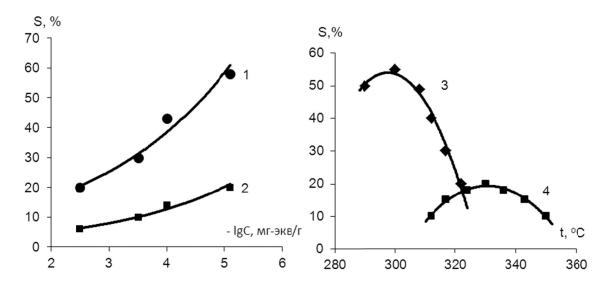


Рис. 2. Гетерогенно-каталитическое окисление акролеина кислородом воздуха. Зависимость селективности (S) процесса по акриловой кислоте (1,3) и по уксусной кислоте (2,4) от кислотности (C_6) и температуры катализатора

Выводы. Изучены свойства катализаторов, приготовленных на основе вольфрамометаллатов состава: $Kt_6[(OH)_2XW_9O_{30}]\cdot nH_2O$, $Kt=Na^+$, K^+ , NH_4^+ ; $X=Fe^{2^+}$, Co^{2^+} , Ni^{2^+} в реакциях гетерогенного окисления пропана и акролеина кислородом воздуха. Установлены некоторые закономерности изменения их каталитических свойств в этих реакциях в зависимости от внешнесферных катионов и внутрисферных гетероатомов 3d-элементов. Продукты термолиза калийных и аммонийных солей вольфрамометаллатов — фазы со структурой типа пирохлора и гексагональных вольфрамовых бронз являются перспективными соединениями для приготовления катализаторов окисления акролеина в акриловую кислоту.

Полученные данные позволяют прогнозировать каталитические свойства аналогичных гетерополисоединений при создании новых каталитических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Чередниченко Л.А. Каталитические свойства гетерополивольфраматов с 3d-элементами и продуктов их термолиза [Текст] / Л.А. Чередниченко, Я.А. Мороз // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59, № 5. С. 560—565
- 2. Влияние состава и морфологии наноразмерных сульфидов переходных металлов, приготовленных с использованием гетерополисоединений со структурой Андерсона [X(OH)₆Mo₆O₁₈]^{п-} (X = Co, Ni, Mn, Zn) и [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻, на их каталитические свойства [Текст] / П.А. Никульшин, А.В. Можаев, И.Д. Ишутенко и др. // Кинетика и катализ − 2012. − Т. 53, № 5. − С. 660−672.
- 3. Пат. № 2573561. (РФ RU). 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 Самар. гос. техн. ун-т (РФ RU). № 2014103126/04; заявл. 29.01.14; опубл. 20.01.16. Бюл. № 2.
- 4. Поп, М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты [Текст] / М.С. Поп; перевод с англ. под ред. Е.Н. Юрченко. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

- 5. Пат. № 2561711. (РФ RU). 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 гетерополисоединений для водородных и метанольных топливных элементов [Текст] / Н.А. Фролова, Ю.А. Добровольский; заявитель и патентообладатель Ин-т проблем хим. физики РАН (RU). № 2012148409/07; заявл.14.11.12; опубл. 10.09.15. Бюл. № 25.
- 6. Томина Н.Н. Методы очистки нефтяных фракций [Текст] / Н.Н. Томина, Н.М. Максимов, А.А. Пимерзин. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2014. 292 с.
- 7. Пат. № 2509729. (РФ RU). 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. Бондюэлль (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.
- 8. 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.
- 9. Мороз Я.А. Закономерности синтеза гетерополисоединений с 3d-элементами [Текст] / Я.А. Мороз // Вестн. Донецк. нац. у-та. Серия А: Естеств. науки. 2017. –№ 1. С. 92 110.
- 10. Танабе К. Твердые кислоты и основания [Текст] / К. Танабе М.: Мир, 1973. 168 с.

Поступила в редакцию 24.01.2020 г.

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF THE THERMOLYSIS PRODUCTS OF TUNGTENMETALLATES IN OXIDATION REACTIONS

Y.A. Moroz, M.V. Savos'kin

The properties of catalysts prepared on the basis of tungstenmetallates of the composition: $Kt_6[(OH)_2XW_9O_{30}]\cdot nH_2O$, $Kt=Na^+$, K^+ , NH_4^+ , $X=Fe^{2^+}$, Co^{2^+} , Ni^{2^+} after their heat treatment in the reactions of heterogeneous oxidation of propane and acrolein with air oxygen have been studied. Some regularities of the change in their catalytic properties was established depending on the nature of the outer-sphere cations and heteroatoms of the 3d-elements entering the inner sphere of the complexes. The results of the research will be useful in predicting the catalytic properties of similar compounds in the development of new catalytic systems.

Keywords: heteropolycompounds; tungsten; 3d-elements; composition; properties; catalysts; oxidation.

Мороз Ярослав Анатольевич

кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР. E-mail: jaroslavchem@mail.ru

Савоськин Михаил Витальевич

кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР. E-mail: ipocc.dn@yandex.ru

Moroz Yaroslav

Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Worker;

State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

Savos'kin Michael

Candidate of Chemical Sciences, Senior Research Worker:

State institution «L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry», Donetsk, DPR.

УДК 532.6:544.72+547.288.4

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА НА ТЕНЗИОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИКАТИОННЫХ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ОКСИМОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

© 2020. С.Л. Хилько, А.А. Котенко, Т.М. Прокопьева, В.А. Михайлов

Методом кольца Дю Нуи исследовано влияние длины углеводородного радикала на тензиометрические (динамическое и равновесное поверхностное натяжение) характеристики растворов дикатионных имидазолиевых оксимов на границе раздела жидкость — газ. Выявлена высокая поверхностная активность дикатионных оксимов, которая зависит от длины углеводородных радикалов. Экспериментальные зависимости равновесного поверхностного натяжения имидазолиевых оксимов хорошо описываются в рамках реориентационной модели адсорбции ПАВ на межфазных границах.

Ключевые слова: дикатионные имидазолиевые оксимы; поверхностное натяжение; реориентационная модель; динамическая тензиометрия.

Ведение. В последние годы одним из актуальных направлений синтеза димерных ПАВ является получение функционализированных производных, когда в состав мостиковых фрагментов вводятся различные гидрофильные группы [1, 2]. Функционализация мостикового фрагмента дикатионных ПАВ является важным направлением в мицеллярном катализе [3, 4]. Так, введение в структуру мостикового фрагмента дикатионного диалкилимидазолия ковалентно связанной оксимной группы (=N-OH) способствует резкому увеличению реакционной способности в процессах нуклеофильного замещения, например, при расщеплении токсичных эфиров кислот фосфора и серы [5].

Интерес к димерным ПАВ связан с необычными коллоидно-химическими свойствами, отличными от свойств их мономерных аналогов. Димерные ПАВ обладают уникальными структурными особенностями: они способны к образованию переменных агрегатных образований, морфология которых может регулироваться при изменении их молекулярных структур [6, 7]. Эти свойства определяются типом гидрофильных групп, длиной углеводородных заместителей, размерами и структурой мостиковых фрагментов [8].

Целью работы было исследование тензиометрических характеристик поверхностных слоев дикатионных имидазолиевых ПАВ, функционализированных оксимной группой, в зависимости от длины углеводородного радикала, методом динамической тензиометрии.

Экспериментальная часть. В работе исследованы свойства межфазных слоев дикатионных оксимов (дихлорид 1,3-бис(3'-алкилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана) имидазолиевых солей, структура которых приведена на рис. 1.

Рис. 1. Схема получения дикатионных имидазолиевых оксимов, n = 12, 14, 16.

Метод синтеза таких ПАВ (см. рис. 1) и их каталитическая активность в реакциях нуклеофильного замещения описаны в работе [9].

Поверхностное натяжение (γ , мH/м) водных растворов имидазолиевых ПАВ в зависимости от времени жизни поверхности (t, c) измеряли динамическим методом кольца Дю Нуи (тензиометр TE-1, Lauda, Germany) в интервале от 10 до 10^6 секунд. Принцип работы прибора описан в [10]. Значения поверхностного натяжения рассчитывали с учетом поправочных коэффициентов Харкинса-Джордана [11]. Ошибка при измерении поверхностного натяжения не превышала ± 0.1 мH/м.

Теоретическая часть. Для описания зависимостей поверхностного (межфазного) натяжения растворов ПАВ на границе раздела жидкость-газ мы использовали теоретическую модель, которая учитывает переориентацию молекул ПАВ и их сжимаемость в поверхностном слое. Реориентационная модель, предложенная Йоосом [12], предполагает, что молекула ПАВ может занимать в поверхностном слое различные площади в зависимости от стадии процесса адсорбции. Термодинамика этой модели была разработана в работе [13]. Молекулы ПАВ могут занимать в поверхностном слое такие площади: ω_1 — конечное состояние адсорбированной молекулы и начальное состояние — ω_2 . При этом $\omega_2 > \omega_1$. В этой модели промежуточные состояния молекулы в процессе адсорбции не учитываются.

Основные уравнения теоретической модели с учетом сжимаемости поверхностного слоя приведены ниже [14].

Уравнение состояния поверхностного слоя имеет вид:

$$-\frac{\Pi\omega_0}{RT} = \ln(1 - \Gamma\omega) + \Gamma(\omega - \omega_0) + a(\Gamma\omega)^2$$

Уравнения изотерм адсорбции в состояниях 1 и 2:

$$bc = \frac{\Gamma_1 \omega_0}{\left(1 - \Gamma \omega\right)^{\omega_1/\omega_0}} \exp\left(-\frac{\omega_1}{\omega_0} (2a\Gamma \omega)\right)$$

$$bc = \frac{\Gamma_2 \omega_0}{(\omega_2/\omega_1)^{\alpha} (1 - \Gamma \omega)^{\omega_2/\omega_0}} \exp\left(-\frac{\omega_2}{\omega_0} (2a\Gamma \omega)\right)$$

Отношение адсорбций в двух состояниях:

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_2} = \frac{(\omega_1/\omega_2)^{\alpha}}{(1-\Gamma\omega)^{(\omega_2-\omega_1)/\omega_0}} \exp\left(-\frac{(\omega_2-\omega_1)}{\omega_0}(2a\Gamma\omega)\right),\,$$

где $\Pi = (\gamma_0 - \gamma)$ – поверхностное давление, γ и γ_0 – поверхностное натяжение раствора и растворителя соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; b – константа адсорбционного равновесия; $\omega = (\omega_1 \Gamma_1 + \omega_2 \Gamma_2)/\Gamma$ – средняя молярная площадь ΠAB , ω_1 и ω_2 , Γ_1 и Γ_2 – молярные площади и адсорбции в состояниях 1 и 2; $\theta = \omega \Gamma = \omega_1 \Gamma_1 + \omega_2 \Gamma_2$ – степень покрытия монослоя ΠAB , $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$ – суммарная адсорбция ΠAB ; а – коэффициент межмолекулярного взаимодействия; α – параметр, который учитывает разную поверхностную активность молекул ΠAB в двух адсорбционных состояниях.

Модель учитывает сжимаемость поверхностного слоя (изменение молярной площади в насыщенных межфазных слоях ПАВ) в состоянии с минимальной площадью. С учетом сжимаемости поверхностного слоя ПАВ молярная площадь в состоянии 1 (ω_1) описывается уравнением [15]:

$$\omega_1 = \omega_0 (1 - \varepsilon \Pi \theta),$$

где ω_0 – молярная площадь при $\Pi = 0$; ϵ – коэффициент двумерного сжатия.

Детальное описание расчетов по реориентационной модели адсорбции ПАВ на межфазных границах и программа расчетов представлены в работе [16].

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 приведены зависимости динамического поверхностного натяжения растворов дикатионных оксимов с разной длиной углеводородного радикала от времени. Из этих данных следует, что процесс формирования поверхностного слоя на границе раздела жидкость-газ для таких ПАВ занимает значительное время.

В табл. 1 приведены данные о времени образования поверхностных слоев дикатионных оксимов. С увеличением концентрации раствора и длины углеводородного радикала в молекуле ПАВ время достижения равновесного значения поверхностного натяжения растворов уменьшается.

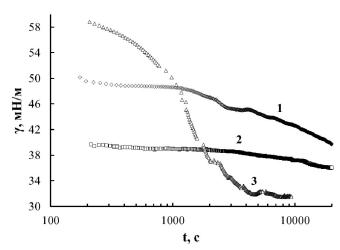


Рис. 2. Зависимость динамического поверхностного натяжения (у) растворов дикатионных оксимов от времени. Длина углеводородного радикала, n: 1-12, 2-14, 3-16. Концентрация $\Pi AB - 10^{-5}$ моль/л

Таблица 1 Время достижения равновесного значения поверхностного натяжения (γ_P) в зависимости от концентрации растворов дикатионных оксимов

	Время, t, с						
$C_{\Pi AB}$, моль/л	Оксим, n = 12	Оксим, n = 14	Оксим, n = 16				
10 ⁻⁶	4×10^{4}	2×10 ⁴	1×10 ⁴				
10 ⁻⁴	2×10 ⁴	1×10 ⁴	3×10^{2}				

На рис. 3 приведены экспериментальные зависимости равновесного поверхностного натяжения растворов дикатионных оксимов от концентрации. Линии на рисунке являются результатами расчетов поверхностного натяжедомицеллярных растворов ния для $(C_{\Pi AB} < KKM)$, выполненные по уравнереориентационной модели использованием расчетных программ [17]. Зависимости $\gamma = f(C_{\Pi AB})$ рассчитаны при следующих значениях параметров модели: $\omega_1 = 5.0 \times 10^5$ м²/моль, $\omega_2 = 9.6 \times 10^5 \text{ м}^2/\text{моль}, D=10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ (коэффициент диффузии), $b = 5.4 \times 10^4$ л/моль (константа адсорбционного равновесия).

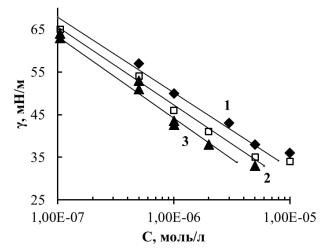


Рис. 3. Изменение равновесного поверхностного натяжения растворов дикатионных оксимов от концентрации ΠAB с различной длиной углеводородного радикала, n:1-12,2-14,3-16

Величина коэффициента диффузии $D=10^{-11}$ м²/с ниже значений, характерных для диффузионного механизма адсорбции, для которого порядок величины должен составлять $D=10^{-10}$ м²/с [18]. Это указывает на недиффузионный (барьерный) механизм адсорбции дикатионных оксимов на границе раздела жидкость-газ, при котором скорость установления равновесия между поверхностным и приповерхностным слоями существенно меньше скорости диффузии ПАВ к поверхности.

Поверхностная активность исследуемых ПАВ довольно высока. Рассчитанные по экспериментальным зависимостям $\gamma = f(C_{\Pi AB})$ значения критических концентраций мицеллообразования (ККМ) для дикатионных оксимов с разной длиной углеводородных радикалов (1-3) и, для сравнения, величины ККМ для монокатионного оксима и ЦТАБ, приведены в табл. 2.

Таблица 2 Значения величин критической концентрации мицеллообразования для ПАВ (${\rm Im}^+$ - катион имидалолия)

ПАВ	ККМ, моль/л
$[C_{12}H_{25}-Im^+-CH_2-C(NOH)-CH_2-Im^+-C_{12}H_{25}]$ 2Cl ⁻ (1)	3,9×10 ⁻⁶
$[C_{14}H_{29}-Im^{+}-CH_{2}-C(NOH)-CH_{2}-Im^{+}-C_{14}H_{29}] 2CI^{-}(2)$	2,9×10 ⁻⁶
$[C_{16}H_{33}-Im^{+}-CH_{2}-C(NOH)-CH_{2}-Im^{+}-C_{16}H_{33}] 2CI^{-}(3)$	1,1×10 ⁻⁶
$[C_{16}H_{33}\text{-Im}^{+}\text{-CH}_{2}\text{-C(NOH)-CH}_{3}]$ Cl ⁻	2,5×10 ⁻⁵
Цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ)	1,0×10 ⁻³

Выводы.

- 1. Выявлена высокая поверхностная активность дикатионных имидазолиевых оксимов (дихлориды 1,3-бис(3'-алкилимидазолий-1'-ил)-2-оксиминопропана) с разной длиной углеводородных радикалов на границе раздела жидкость-газ при исследовании динамического и равновесного поверхностного натяжения их водных растворов методом кольца Дю Нуи на границе раздела жидкость-газ. Поверхностная активность дикатионных имидазолиевых оксимов возрастает с увеличением длины углеводородного радикала.
- 2. Доказано, что экспериментальные зависимости равновесного поверхностного натяжения дикатионных имидазолиевых оксимов хорошо описываются с помощью реориентационной модели, которая учитывает переориентацию молекул ПАВ в поверхностном слое, путем сопоставления теории и эксперимента.
- 3. Анализ динамики формирования поверхностных слоев имидазолиевых оксимов в рамках реориентационной модели показал, что для таких ПАВ характерен недиффузионный (барьерный) механизм адсорбции на межфазной границе жидкость-газ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Surface dilatational properties of Gemini surfactants containing multiple hydroxyl groups / X. Pei, Q. Zhang, Z. Liu et al. // Colloid and Polymer Sci. 2016. Vol. 294, No 9. P. 1405-1412.
- 2. New ester based gemini surfactants: the effect of different cationic headgroups on micellization properties and viscosity of aqueous micellar solution / A. Bhadani, M. Tani, T. Endo et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 19474-19483.
- 3. Wettig, S.D. Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution / S.D. Wettig, P. Nowak, R.E. Verrall // Langmuir. 2002. Vol. 18, No 14. P. 5354-5359.
- 4. Akram, M. An ester-functionalized cationic gemini surfactant mediated structural transitions of porcine serum albumin (PSA) via binding interaction / M. Akram, F. Ansari, I.A. Bhat // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2017. Vol. 516. P. 245-253.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

- 5. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы. III. Реакционная способность сомицеллярных систем на основе функционализированных тетраалкиламмониевых и имидазолиевых ПАВ / Т.М. Прокопьева, И.В. Капитанов, И.А. Белоусова и др. // Журн. орган. химии. — 2015. — Т. 51. — С. 1105-1112.
- Fan, Ya-Xun. Effects of Molecular Structures on Aggregation Behavior of Gemini Surfactants in Aqueous Solutions / Ya-Xun Fan, Yu-Chun Han, Yi-Lin Wang // Acta Phys.-Chim. Sin. – 2016. – Vol. 32. – P. 214-226
- 7. Coarse-grained molecular dynamics study on the self-assembly of Gemini surfactants: the effect of spacer length / P. Wang, S. Pei, M. Wang et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19 (6). P. 4462-4466.
- 8. Menger, F.M. Gemini Surfactants with Acetylenic Spacers / F.M. Menger, J.S. Keiper, V. Azov // Langmuir. 2000. Vol. 16, No 5. P. 2062-2067.
- 9. Супернуклеофильные системы на основе функционализированных ПАВ в процессах расщепления 4нитрофениловых эфиров кислот фосфора и серы. І. Реакционная способность гидроксииминногопроизводного имидазолиевого димерного ПАВ / И.В. Капитанов, И.А. Белоусова, А.Е. Шумейко и др. // Журн. орг. химии. — 2013. — Т. 49. — Вып. 9. — С. 1308-1316.
- Miller, R. Dynamics of adsorption from solutions / R. Miller, A.V. Makievski, V.B. Fainerman // Surfactants-Chemistry, Interfacial Properties and Application. Studies in Interface Science. – Elsevier, 2001. – Vol. 13. – P. 287-295.
- 11. Русанов, А.И. Межфазная тензиометрия / А.И. Русанов, В.А. Прохоров. СПб: Химия, 1994. 400 с.
- 12. Joos, P. Dynamic Surface Phenomena / P. Joos. VSP. Utrecht: The Netherlands. 1999. 360 p.
- 13. Adsorption isotherm and surface tension aquation for a surfactant with changind partial molar area. Ideal surface layer / V.B. Fainerman, R. Miller, R. Wüstneck, A.V. Makievski // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 7669-7675.
- 14. Fainerman, B. Adsorption isotherms at liquid interfaces. / B. Fainerman, R. Miller // Encyclopedia of Surface and Colloid Science 2009. P. 1-15.
- 15. Models of two-dimensional solution assuming the internal compressibility of adsorbed molecules: a comparative analysis / V.B.Fainerman, V.I. Kovalchuk, E.V. Aksenenko et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 13700-13705.
- 16. Adsorption layer characteristics of Triton surfactants. Part 2. Dynamic surface tension and adsorption / V.B. Fainerman., S.V. Lylyk, E.V. Aksenenko et al. // Colloids Surfaces A. 2009. Vol. 334. P. 8-15.
- 17. Программы и примеры расчетов: http://www.sinterface.com.
- 18. Файнерман, В.Б. Кинетика формирования адсорбционных слоев на границе раздела раствор воздух / В.Б. Файнерман // Успехи химии. 1985. Т. 54, № 10. С. 1613-1631.

Поступила в редакцию 31.05.2019 г.

THE EFFECT OF HYDROCARBON RADICAL LENGTH ON THE TENSIOMETRIC CHARACTERISTICS OF DICATIONIC IMIDAZOLIUM OXYM AT LIQUID-GAS INTERFACE

S.L. Khilko, A.A. Kotenko, T.M. Prokop'eva, V.A. Mikhailov

The effect of the hydrocarbon radical length on tensiometric (dynamic and equilibrium surface tension) characteristics of solutions of dicationic imidazolium oximes at the liquid-gas interface has been studied by the methods of Du Nui ring. High surface activity of dication oximes was revealed, which depends on the length of hydrocarbon radicals. The experimental dependences of the equilibrium surface tension of imidazolium oximes can be described in the framework of the reorientation model of the adsorption of surfactants at interphase boundaries.

Keywords: dicationic imidazolium oximes; surface tension; reorientation model; dynamic tensiometry.

Хилько Светлана Леонидовна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник; ведущий научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР. E-mail: sv-hilko@yandex.ru.

Khil'ko Svetlana Leonidovna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher; Leading Researcher, State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

Котенко Алла Александровна

младший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк-114, ДНР. E-mail: allakotenko@ukr.net.

Прокопьева Татьяна Мефодиевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник; старший научный сотрудник ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк, ДНР.

Михайлов Василий Александрович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник; заведующий отделом исследований нуклеофильных реакций ГУ «Институт физикоорганической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк-114, ДНР. E-mail: v_mikhailov@yahoo.com.

Kotenko Alla Alexandrovna

Junior Researcher,

State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

Prokop'eva Tatiana Mefodievna

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher; Senior Researcher, State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR.

Mikhailov Vasilii Alexandrovych

Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher; Head of Department, State institution "L.M. Litvinenko's Institute of Physical Organic and Coal Chemistry", Donetsk, DPR. УДК 546.663'48'776

ЗАМЕЩЕНИЕ ТЕРБИЯ НА КАДМИЙ В СИСТЕМЕ Тb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}

© 2020. К.А. Чебышев, Е.И. Гетьман, А.В. Игнатов, Л.В. Пасечник, Н.И. Селикова

Исследовано гетеровалентное замещение тербия на кадмий в системе $Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}$. Образцы получены твердофазным синтезом при $1000\,^{\circ}C$ и изучены методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии. Введение кадмия приводит к переходу моноклинной структуры Tb_2MoO_6 в кубическую флюоритоподобную.

Ключевые слова: молибдат тербия-кадмия; твердые растворы; рентгенофазовый анализ; структура флюорита.

Введение. Изучение молибдатов редкоземельных элементов обусловлено комплексом проявляемых ими функциональных свойств. В зависимости от состава и структуры это могут быть люминофоры [1], катализаторы [2], ионные проводники [3] и др. Несмотря на разнообразие кристаллических структур молибдатов редкоземельных элементов, большинство из них являются производными от структуры флюорита и искажены благодаря различным способам упорядочения катионов и варьированию кислородной стехиометрии [4]. Так, в системах Ln₂O₃ – MoO₃ известны оксомолибдаты Ln₂MoO₆, кристаллизующиеся в различных пространственных группах. Для легких редкоземельных элементов (La, Pr, Nd, Sm) характерно образование тетрагональных структур, первоначально описанных в пространственной группе І-42m [5]. Позже [6], не проиндексированные рефлексы были учтены в пространственной группе I-42/acd. Также для описания слабого пьезоэлектрического эффекта была предложена нецентросимметричная пространственная группа І-4с2. Более тяжелые лантаноиды, а также иттрий кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой С2/с. Кроме того, для молибдата неодима описана низкотемпературная модификация (пр. гр. I2/c, z=8) полученная при 800°C раствор-расплавным методом в смеси состава $10 \text{ mol}\% \text{ PbO} + 25 \text{ mol}\% \text{ Nd}_2\text{O}_3 + 55 \text{ mol}\% \text{ MoO}_3$ [7].

Известна также «флюоритоподобная» или «кубическая» структура для молибдатов церия, празеодима и неодима. Структура модификации Се₂МоО₆ описывалась как флюоритная [8, 9]. Однако, методами дифракции нейтронов и XAFSспектроскопии показано, что церий и молибден расположены не разупорядоченно, а занимают определенные позиции в структуре [10]. Для молибдата празеодима состава Pr₂MoO₆ кристаллическая структура описана в пространственной группе Pn-3n с удвоенным параметром ячейки $a=2a_f$ [11]. Эта структура описана для ряда молибдатов полученных редкоземельных элементов, В восстановительных представленных как Ln₃Mo₂O₁₀ [12]. Состав соединений и кристаллическая структура были уточнены авторами как Ln₅Mo₃O₁₆ [13, 14]. Полученный в окислительных условиях неодимовый аналог молибдата описан формулой Nd₁₄Mo₆O₄₅ [15]. В дальнейшем данный тип соединений представляется как $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$, где $0 < \delta < 0.5$ – величина, зависящая от условий синтеза [16].

Ранее нами показано, что в окислительных условиях молибдаты состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ для лантаноидов, имеющих больший атомный номер, чем неодим, кристаллизуются в моноклинной структуре с пространственной группой C2/с типа

 Sm_2MoO_6 [17], что согласуется с данными о родственной связи их кристаллических структур, отличающихся способом упорядочения катионов и искажением исходной структуры флюорита.

Несмотря на то, что молибдаты состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ (Ln = Sm - Lu, Y) имеют моноклинную структуру в окислительных условиях, путем гетеровалентного замещения редкоземельного элемента на двухвалентный катион получены соединения $MeLn_4Mo_3O_{16}$ (Me = Ca, Sr, Cd, Pb) с кубической структурой, кристаллизующиеся в пространственной группе Pn-3n [18].

Путем восстановления молибдена водородом до более низких степеней окисления в молибдатах Ln_2MoO_6 получены соединения Ln_2MoO_5 (Ln=La, Pr, Nd, Srn, Gd, Tb, Dy, Ho и Y). Для лантана, празеодима и неодима низшие молибдаты описаны в моноклинной структуре типа Yb_2ReO_4 . Аналоги с более тяжелыми P3Э и иттрием кристаллизующиеся в анион-дефицитной структуре флюорита, после прокаливания при 1200 °C в вакууме также переходят в структуру типа Yb_2ReO_4 [19]. Позднее сообщалось о получении кубического соединения La_2MoO_5 без подробного описания структуры [20].

Соединения со структурой флюорита состава $Ln_2MoO_{6-\delta}$ получены восстановлением Mo^{+6} в более низкие степени окисления (+3, +4, +5), что повлекло за собой значительное увеличение электронной составляющей проводимости [21]. Их структура описана по данным дифракции нейтронов и рентгенофазового анализа. Эти соединения являются электронно-ионными кислородными проводниками с высокой проводимостью при средних температурах (200–900 °C).

Для модифицирования соединений Ln_2MoO_6 с моноклинной структурой можно использовать не только восстановление молибдена, но и гетеровалентное замещение лантаноида двухзарядным металлом по схеме:

$$2Ln^{+3} + 2O^{-2} = 2Me^{+2} + \Box$$

что, предположительно, даст возможность получить подобный материал без электронной составляющей проводимости и с вакансиями в кислородной подрешетке.

Изучение гетеровалентных замещений в моноклинных молибдатах Ln_2MoO_6 дает возможность установления взаимосвязи кристаллической структуры и состава для данных молибдатов редкоземельных элементов. В представленной работе изложены результаты исследования замещения тербия на кадмий в соединении Tb_2MoO_6 .

Экспериментальная часть. Молибдаты состава $Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}$ (значения x от 0 до 1.2) получали твердофазным синтезом из стехиометрических смесей оксидов металлов согласно реакции:

$$(2-x)/4Tb_4O_7 + xCdO + MoO_3 \rightarrow Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-\delta} + \delta O_2$$
.

Схема замещения:

$$Tb^{+3} + 1/2O^{-2} = Cd^{+2} + 1/2\Box$$
.

Предполагается, что вхождение в структуру кадмия на место трехзарядного РЗЭ повлечет за собой удаление кислорода и образование вакансии на его месте вследствие сохранения баланса зарядов в кристалле. При этом, благодаря дефициту кислорода произойдет переход из моноклинной фазы в кубическую, как происходит при восстановлении молибдена в $Ln_2MoO_{6-\delta}$. Однако, поскольку тербий может проявлять степень окисления +4, также возможно замещение по схеме:

$$2\text{Tb}^{+3} + = \text{Cd}^{+2} + \text{Tb}^{+4}$$
.

В данном случае баланс зарядов сохранится благодаря переходу тербия из степени окисления +3 в +4.

В качестве исходных компонентов использовали оксиды Tb_4O_7 , (не менее 99,9 %); MoO_3 и CdO квалификации «х.ч.». Для удаления адсорбированной влаги оксид тербия предварительно прокален при 1000 °C в течение 1 ч, а MoO_3 и CdO – 4 ч при 500 °C.

Взвешенные и гомогенизированные в агатовой ступке образцы подвергали термической обработке в течение 5 ч при температуре 500 °C для связывания молибденового ангидрида. Затем, их измельчали и прокаливали в течении 10 ч при температуре 800 °C, далее, в течение 60 ч при температуре 850 °C и 10 ч при 1000 °C. После каждого отжига образцы измельчали и исследовали методом РФА. Время прокаливания определялось постоянством фазового состава. Массу контролировали взвешиванием спресованных образцов до и после отжига при максимальной температуре синтеза (1000 °C). Потеря массы не превышала 0.2 %.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 в интервале углов 25–60° (20) со скоростью 2 град./мин. Параметры ячейки и количественный фазовый состав рассчитывали методом полнопрофильного анализа с использованием программы FULLPROF.2k (версия 3.40) с графическим интерфейсом WinPLOTR.

Микрозондовый элементный анализ проводили методом растровой электронной микроскопии на рентгеновском микроскопе JSM-6490LV с применением энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 по 38 фрагментам поверхности.

ИК-спектры снимали в диапазоне 4000–400 см⁻¹ на спектрометре ИК-Фурье ТЕНЗОР 27 (Bruker Optics).

Результаты и их обсуждение. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав образцов системы $Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}$ на различных стадиях взаимодействия. После прокаливания при $800\,^{\circ}C$ образец с x=0 содержит фазы со структурами Tb_2MoO_6 и Tb_7O_{12} (рис. 1). На рентгенограмме образца с x=0,2

появляются рефлексы, относящиеся к фазе оксида кадмия. При содержании кадмия более x = 0.8 появляется фаза молибдата кадмия.

Ha рис. 2 приведены рентгенофазового результаты анализа системы Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2} после прокаливания образцов при 1000 °C в течение 10 ч. Образец Tb₂MoO₆ имеет моноклинную структуру, кристаллизуется простран-В ственной группе C2/cпараметрами ячейки: a = 16.624(3) Å, b = 11.215(3) Å, $c = 5.441(2) \text{ Å}, \beta = 109.76(5)^{\circ}.$ При замещении тербия кадмием рефлексы появляются

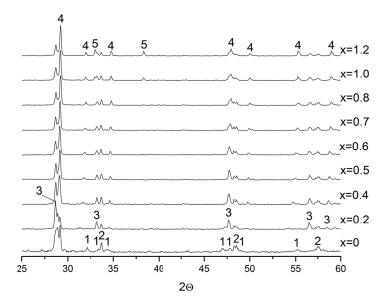


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы $Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}$ (10 ч при $800\ ^{\circ}C$). $1-Tb_2MoO_6;\ 2-Tb_7O_{12};\ 3-\varphi$ аза со структурой флюорита; $4-CdMoO_4;\ 5-CdO$

ческой флюоритоподобной фазы, которая присутствует во всех составах, содержащих кадмий. При x=0.4 появляются рефлексы оксида кадмия, а при x=0.8 — молибдата кадмия, интенсивность которых возрастает с увеличением содержания кадмия в системе.

Параметр ячейки кубифазы ческой составляет 5.400(3) Å и не меняется во всем диапазоне составов. Также неизменными остаются параметры ячейки моноклинной фазы. Это связано с тем, что кубическая фаза, стабилизируемая введением кадмия, имеет практически такой же формульный объем единицы флюоритной (157 Å^3) , структуры что моноклинная фаза (154 Одинаковый формульный объем и близость структур позволяют описать замещение тербия на морфотропный кадмий как переход с постепенным изменением локальной структуры кристаллообразующих единиц.

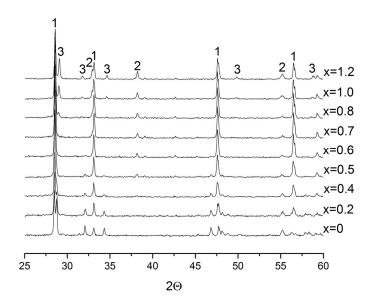


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы $Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}$ (10 ч при 1000 °C). x=0 — моноклинная структура; 1 — фаза со структурой флюорита; 2 — оксид кадмия; 3 — молибдат кадмия

Количественно фазовый состав рассчитывали методом полнопрофильного анализа. На рис. 3 приведена диаграмма распределения фаз в системе $Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}$

в зависимости от концентрации кадмия. Содержание моноклинной фазы при введении кадмия линейно уменьшается до полного ее исчезновения при x=0.6. Напротив, содержание кубической фазы растет и при x=0.7 достигает максимального значения 93 %.

Как было показано ранее уточнением структуры методом Ритвельда [22], при образовании кубических молибдатов РЗЭ и кадмия в подобных системах, в структуре заселенность позиций Ln1, Ln2 и Мо близка к единице, что обеспечивается перераспрелелением атомов кадмия молибдена в структуре. Область сосуществования моноклинной и кубической фаз, вероятно, соответствует размещению части

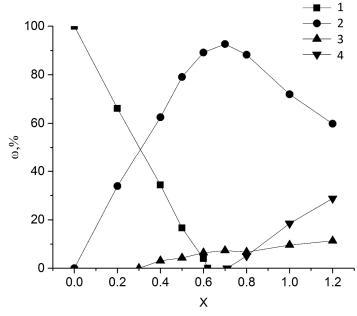


Рис. 3. Распределения фаз в системе $Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}$, прокаленной при $1000\,^{\circ}C$ в течение 10 ч. 1 – структура моноклинного Tb_2MoO_6 ; 2 – фаза с кубической структурой; 3 – оксид кадмия; 4 – молибдат кадмия

атомов кадмия в позициях молибдена. Появление фазы оксида кадмия (при x = 0.4) свидетельствует об окончании процесса замещения молибдена кадмием.

Необходимо также отметить, что поскольку оксид кадмия, не вошедший в состав молибдата тербия, не образует других соединений с молибденом в области до x = 0.7,

может происходить некоторое обогащение молибденом кубической структуры по сравнению с моноклинной.

Область значений 0.6 < x < 0.7 соответствует сосуществованию кубической фазы и фазы оксида кадмия (рис. 3), причем содержание фазы оксида кадмия является практически постоянным. В данном концентрационном диапазоне происходит замещение тербия на кадмий в кубической структуре соединения по схеме:

$$Tb^{+3} + 1/2O^{-2} \rightarrow Cd^{+2} + 1/2V_{O}$$
.

По-видимому, появление молибдата кадмия (при x > 0.7) связано с пределом замещения тербия на кадмий в образовавшейся кубической структуре молибдата тербия-кадмия.

Состав со значением x = 0.7, содержащий максимальное количество фазы с кубической структурой исследован методом сканирующей электронной микроскопии.

Морфология кристаллического порошка показана на (рис. 4). После прокаливания при 1000 °С в течение 10 ч частицы агрегированы, размер их составляет 0.5—1 мкм.

По данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа возгонка летучих компонентов в условия синтеза не обнаружена. Состав образца (исходное значение x=0.7) $Tb_{1,3}Cd_{0,7}MoO_{5,65}$ по результату анализа соответствует формуле $Tb_{1,31}Cd_{0,67}Mo_{1,00}O_{5,77}$, что удовлетворительно согласуется с заданным составом.

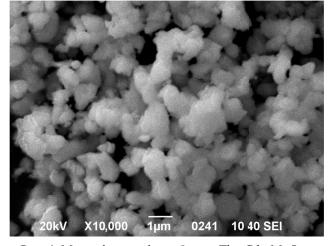


Рис. 4. Микрофотография образца $Tb_{1,3}Cd_{0,7}MoO_{5,65}$

На рис. 5 представлены ИК-спектры молибдатов тербия с моноклинной структурой, молибдата тербия-кадмия $Tb_{1.3}Cd_{0.7}MoO_{5.65}$ и кубического флюоритоподобного молибдата неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$.

На спектре 1 моноклинного молибдата тербия присутствуют 11 полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям Мо-О и Mo-O-Mo- v_1 (855 cm⁻¹), v_3 (785, 744, 714), v_4 (521, 494, 447, 412) [23]. Спектр 2 стабилизированного кадмием кубического молибдата содержит только 7 полос – v_1 (895, 855 см⁻¹), v_3 (817, 770, 710), v₄ (463, 422). Сокращение числа полос поглощения связано с повышением симметрии структуры при замещении тербия кадмием [22]. ИК-спектр полученного молибдата тербия-кадмия подобен спектру модибдата неодима (рис.5, спектр 3) с флюоритоподобной структурой, что подтверждает стабилизацию кубической структуры $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$.

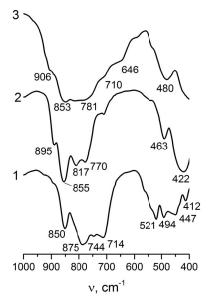


Рис. 5. ИК-спектры 1- моноклинный молибдат $Tb_2MoO_6, 2-Tb_{1.3}Cd_{0.7}MoO_{5.65}, 3-Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$

Выводы. Гетеровалентное замещение тербия кадмием в системе $Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}$, полученной твердофазным синтезом при $1000\,^{\circ}C$, приводит к образованию кубической флюоритоподобной фазы, кристаллизующейся в пространственной группе Pn-3n. Содержание в образцах фазы с моноклинной структурой, которой обладает немодифицированный состав молибдата тербия, уменьшается с увеличением степени замещения. В то же время содержание фазы с кубической структурой возрастает и достигает максимального значения $93\,\%$ для образца $Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}$ со значением x=0.7. Изменения в ИК-спектрах также указывают на стабилизацию в модифицированных кадмием образцах моноклинного Tb_2MoO_6 флюоритоподобной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Sol-gel preparation and photoluminescence properties of $CaLa_2(MoO_4)_4$: Eu^{3+} phosphors / J. Liao, D. Zhou, B. Yang et al // J. Lumin. -2013. Vol. 134 P. 533-538.
- 2. Evaluation of the role played by praseodymium molybdates in Pr₆O₁₁–MoO₃ catalysts for the selective oxidation of isobutene to methacrolein / F. De Smeta, P. Ruizb, B. Delmonb, M. Devillersa // Applied Catalysis A: General. 1998. Vol. 172. P. 333-349.
- 3. Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉ / P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke et al. // Nature. 2000. Vol. 104. P. 856-858.
- 4. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы / А.А. Евдокимов, В.А. Ефремов, В.К. Трунов и др. М.: Наука, 1991. 267 с.
- 5. Sillen L.G. La₂MoO₆, ein Lanthanoxymolybdat mit Schichtenstruktur / L.G. Sillen, K. Lundborg // Z. Anorg. Chem. 1943. Vol. 252. P. 2-8.
- Xue J. S. Polymorphs of Ln₂MoO₆: A Neutron Diffraction Investigation of the Crystal Structures of La₂MoO₆ and Tb₂MoO₆ / J. S. Xue, M. R. Antonio, L. Soderholm // Chem. Mater. – 1995. – Vol. 7. – P. 333-340
- 7. Polymorphism and Structure of Nd₂MoO₆ Single Crystals / A.M. Antipina, N.I. Sorokina, O.A. Alekseeva et.al. // Crystallogr. Rep. 2017. Vol. 62(4). P. 537-544.
- 8. Antonio M. R. The oxidation state of cerium in Ce₂MoO₆ / M. R. Antonio, J. S. Xue, L. Soderholm // J. Allovs Compounds. 1994 Vol. 207/208. P. 444.
- 9. Manthiram A. On the valence state of molybdenum in Ce_2MoO_6 A./ Manthiram, J. Gopalakrishnan // J. Less-Common Met. 1984. Vol. 99 P. 107.
- 10. Comparison of the Cation Valence and Coordination in Ce_2UO_6 and Ce_2MoO_6 . / M. R. Antonio, U. Staub, J. S. Xue, L. Soderholm // Chem. Mater. -1996. Vol. 8. P. 2673-2680.
- Preparation and structural study from neutron diffraction data of Pr₅Mo₃O₁₆ / M.J. Martínez-Lope, J.A. Alonso,
 D. Sheptyakov et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2010. Vol. 183, Iss. 12. P. 2974-2978.
- 12. Hubert P.-H .Sur l'existence nouvelle phase cubique a faces centrees des molybdites IV de lanthanides lourds a haute temperature / P.-H. Hubert, R. A. Pâris, M. Georges Champtetier. // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. Ser. C. 1970. Vol. 271. P. 1179-1181.
- 13. Hubert P. H. Contribution a l'etude des molybdites des terres rares. II. Molybdites cubiques Pn3n / P. H. Hubert // Bull. Soc. Chim. Fr. 1975. N 3-4. P. 475-477.
- 14. Hubert P.-H. Structure du molybdate de neodyme Nd₅Mo₃O₁₆ / P. H. Hubert, P. Michel, A. Thozet. // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. 1973. Vol. C276. P. 1779-1781.
- 15. Мохосоев М.В. Молибдаты неодима / М.В. Мохосоев, Е.И. Гетьман // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1969. Т. 5. С. 908-913.
- 16. Tsai M. Oxide Ion Conductivity in $Ln_5Mo_3O_{16-x}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd; $x \sim 0.5$) with a Fluorite-Related Structure / M. Tsai, M. Greenblatt, W. McCarroll // Chem. Mater. 1989. Vol. 1 (2). P. 253-259.
- 17. Crystal structure and electrical conductivity of Nd_{5-x}Sm_xMo₃O₁₆ solid solutions / K.A. Chebyshev, E.I. Get'man, L.V. Pasechnik et al. // Inorganic Materials. 2015. Vol. 51(10). P. 1033-1038.
- 18. Faurie J.P. Preparation de nouvelles phases MLn₄Mo₃O₁₆, MLn₆Mo₄O₂₂ structure derivee du type fluorine / J.P. Faurie // Bull. Soc. Chim. Fr. 1971. Vol. 11. P. 3865-3868.
- Mantidram A. Preparation and structure of some Ln₂MoO₅ oxides / A. Mantidram, J. Gopalakrishnan // Proc. Indian Acad. Sci. (Chemical Sciences). 1978. Vol. 87A(8). P. 267-273. https://doi.org/10.1007/BF03182142
- 20. Shi F. Structure and physical properties of new phase oxide La₂MoO₅ / F. Shi, Y. Ren, // Solid State Commun. 1995. Vol. 95. P. 745-747.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

- 21. Oxygen-deficient $R_2MoO_{6-\delta}$ (R = Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb) with fluorite structure as potential anodes in solid oxide fuel cells / A. Aguadero, M. J. Martínez-Lope, V. Pomjakushin, J. A. Alonso // European Journal of Inorganic Chemistry. 2011. P. 3226-3231. doi: {10.1002/ejic.201100234}.
- 22. Sinthesis, Srtucture Refinement and Conductivity of Ln_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2} / E.I. Ge'tman, K.A. Chebyshev, L.I. Ardanova, L.V. Pasechnik // Solid State Phenomena. 2015. Vol. 230. P. 45-50. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.230.45
- 23. Bode J.H.G. Vibrational spectra of compounds Ln₂MoO₆ and Ln₂WO₆ / J.H.G. Bode, H.R. Kuijt, M.A.J. Th Lahey, G. Blasse // J. Solid State Chem. 1973. Vol.8. P. 114-119.

Поступила в редакцию 06.04.2020 г.

SUBSTITUTION OF TERBIUM FOR CADMIUM IN THE Tb2-xCdxMoO6-x/2

K.A. Chebyshev, E.I. Getman, A.V. Ignatov, L.V. Pasechnik, N.I. Selikova

Aliovalent substitution in the $Tb_{2-x}Cd_xMoO_{6-x/2}$ series was studied by X-ray diffraction, IR spectroscopy and SEM. It is established that substitution terbium for cadmium in the monoclinic terbium molybdates leads to formation of the cubic fluorite-related phase with Pn-3n space group. The content of the phase with a monoclinic structure decreases and the cubic one increases with increasing of the substitution degree. The maximum content of the cubic phase is 93% for a sample with a value of x = 0.7.

Keywords: terbium-cadmium molybdates; solid solution; powder X-ray diffraction; fluorite-related structure

Чебышев Константин Александрович

научный сотрудник кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР. E-mail: chebyshev.konst@mail.ru

Гетьман Евгений Иванович

доктор химических наук, профессор. E-mail: gtmn@i.ua

Игнатов Алексей Владимирович,

кандидат химических наук, доцент; заведующий кафедрой неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: 8051978@gmail.com

Пасечник Людмила Валентиновна

старший научный сотрудник кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР. E-mail: lyudmilaps50@yandex.ru

Селикова Нелля Ивановна

старший научный сотрудник кафедры неорганической химии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

Chebyshev Konstantin Aleksandrovich

Researcher at the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE "Donetsk National University", Donetsk, DPR

E-mail: chebyshev.konst@mail.ru

Get'man Eugeny Ivanovich

Doctor of Chemical Sciences, Full Professor.

E-mail: gtmn@i.ua

Ignatov Aleksey Vladimirovich,

Candidate of Chemical Sciences, Docent; Head of the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE "Donetsk National University", Donetsk, DPR.

E-mail: 8051978@gmail.com

Pasechnik Lyudmila Valentinovna

Senior Researcher at the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE "Donetsk National University", Donetsk, DPR.

E-mail: lyudmilaps50@yandex.ru

Selikova Nellva Ivanovna

Senior Researcher at the Department of Inorganic Chemistry, SEI HPE "Donetsk National University", Donetsk, DPR.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 582.296.32: 632.15(477)

РАЗНООБРАЗИЕ ЖИЗНЕННЫХ ФОРМ МОХООБРАЗНЫХ В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ ДОНЕЦКО-МАКЕЕВСКОЙ АГЛОМЕРАЦИИ

© 2020. *Е.И. Морозова*

Представлен список разнообразия жизненных форм мохообразных в условиях антропогенной нагрузки Донецко-Макеевской агломерации.

Ключевые слова: мохообразные, бриоморфы, Донбасс, Bryobionta.

Введение. Бриобионты – неотъемлемая часть растительных сообществ Донбасса, являются перспективной сферой исследований на данный момент, в связи с их специфической реакцией на воздействия внешней среды как гаметофитного направления развития высших растений и пионеров эволюционного освоения суши. Имея способность уклонятся от конкуренции, многие *Bryobionta* осваивают широкий спектр микрониш, иногда не отвечающих требованиям для полноценного существования обычных травянистых или древесных растений, большое разнообразие которых способствует модификации бриоморф и жизненных стратегий [1].

Сведенья о видовой представленности мохообразных [2–4] и результатах их использования в качестве объектов в реализации экологических программ [3, 6–9] содержатся всего в нескольких публикациях.

Цель работы – дать представление о количестве и разнообразии жизненных форм мохообразных в условиях антропогенной нагрузки Донецко-Макеевской агломерации.

Материал и методика исследования. Рекогносцировочные и маршрутные сборы образцов *Bryobionta* проведены в 2017–2019 гг. во все сезоны. Изучение бриоморф мохообразных происходили в момент сбора образца и подтверждались при дальнейшем наблюдении. Категории экотопов и схема их зонально-территориальной дифференциации в Донецко-Макеевской агломерации были описаны ранее [10, 11].

Таксономическая идентификация и микропрепарирование проведены в соответствии с рекомендациями приоритетных определителей и справочных списков [12, 13]. При установлении у мохообразных видов их бриоморф использован анатомоморфологический метод [14, 15].

Анализ результатов. Как указывают тенденции биологической эволюции, сообщества растений и животных устойчивее и продуктивнее, если они состоят из видов с разнообразными жизненными формами. Следовательно, изучение жизненных форм, их динамики исключительно важно при познании закономерностей приспособления популяций и организмов к тем или иным условиям среды. Сообщество полнее использует ресурсы среды и имеет более разнообразные внутренние связи, если оно не однородно. Без изучения жизненных форм невозможно изучить ценотическую структуру — один из основных аспектов структурно-функциональной организации биогеоценоза.

Заслуга в определении термина «форма роста» в такой науке, как бриология, принадлежит немецкому исследователю Г. Мейзелю, понимавшему его как архитектуру растения, определяемую особенностями взаимного расположения его побегов [16, 17].

При работе были проанализированы системы жизненных форм, предложенные разными авторами с начала XX века. В результате представляются различными формы роста мохообразных, или, так называемые, бриоморфы. Она являет собой габитус растений, неразрывно связанный с биологией их развития и, что важно, внутренней структурой их органов, возникшей в результате исторически сложившегося приспособления растений к определенным почвенно-экологическим и ценотическим условиям, что важно для территории изучаемого центрального промышленного донбасса. Амплитуда варьирования отдельных факторов среды характеризует экологическую пластичность вида. Установлено, что промышленная среда (как вариант агрессивного гетерогенного влияния) действует на форму через изменение интенсивности и направления роста, а также длительности жизни вегетативных органов растения, что согласуется с публикациями по этой теме [16, 17].

Выделяемые формы роста, зарегистрированные в исследуемые годы на территории Донецко-Макеевской промышленной агломерации, схематически изображены на рис. 1:

- 1) подушки прямостоячие побеги расходятся из одной точки с образованием более/менее компактных куполообразных групп; ветви принимают направление роста основных побегов; ветвление исключительно поблизости верхушки побега;
- 2) дерновинки образованы параллельными вертикальными побегами, система напоминает ворсинки ковра, рост в вертикальном направлении;
- 3) древовидная форма побеги симподиальные, вначале дающие столоны, становящиеся прямостоячими, нижняя часть побега без ветвей, несет чешуевидные листья; нормальные листья и обильное ветвление в верхней части побега, с образованием «кроны»;
- 4) коврики главные побеги ползучие, часто с ризоидами, боковые побеги часто обильные, с ограниченным ростом, восходящие или горизонтальные, сильно переплетенные или параллельные;
- 5) сплетения главные побеги длинные, беспорядочно и часто ветвящиеся, сильные, ризоиды редкие, ветви согнутые или приподнимающиеся.

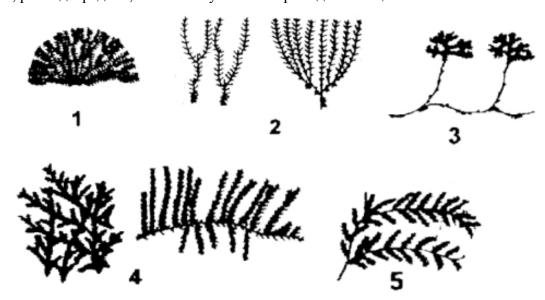


Рис. 1. Бриоморфы центрального Донбасса: 1- подушки; 2- дерновинки; 3- древовидная форма; 4- коврики; 5- сплетения

В растительных сообществах Донецко-Макеевской промышленной агломерации представлен богатый ряд экониш, пригодных (незанятых, свободных, вакантных) для жизни и заселения мохообразных, благодаря чему высок индекс общего разнообразия бриоморф, что дает возможность дифференциального геоботанического анализа по исследуемой таксономической группе.

Таблица 1 Варианты типизированных жизненных форм мохообразных, регистрируемых в Донецко-Макеевской промышленной агломерации (2017–2019 гг.)

	Бриоморфа	Пример типичного вида			
	подушковидная	Syntrichia ruralis (Hedw.) F. Weber & Mohr, Bryum caespiticium Hedw.			
Дернина	настоящая	Weissia controversa Hedw., Tortula muralis Hedw., Barbula unguiculata Hedw.			
Подушка	дернистая	Grimmia pulvinata (Hedw.) Sm.			
Подушка	настоящая	Orthotrichum diaphanum Brid.,			
	талломный ковер	Marchantia polymorpha L.			
Ковер	плоский ковер	Pylaisia polyantha (Hedw.) Schimp., Platygyrium repens (Brid.) Schimp.			
	вертикально-ветвистый ковер	Brachythecium mildeanum (Schimp.) Schimp.			
Сплетение	разветвленно-ветвистые сплетения	Pleurozium schreberi (Willd. ex Brid.) Mitt, Campyliadelphus chrysophyllus (Brid.) R.S.Chopra			
	перисто-ветвистые сплетения	Hylocomium splendens (Hedw.) Bruch et al.			
	гидрофитное сплетение	Leptodictium riparium (Hedw.) Warnst.			

Преобразование структур жизненных форм мохообразных тесно связанно с условиями влажности, температурного режима и освещенности, плотности и химизма субстрата. По данным таблицы видно, что в Донецко-Макеевской агломерации присутствуют 10 видов экобиоморф, на данных этапах исследований отсутствует лишь теоретически предполагаемая древовидная. Особым предметом полевого наблюдения была регистрация объектов именно в микропонижениях — локациях нанорельефа по структуре орографии, соответствующего условиям большей влажности, скопления ночных капиллярных остатков, уменьшения смещения воздушных масс и, соответственно, механического повреждения от передвигающихся предметов. Более 40% регистрируемых видов и соответствующих им жизненных форм тяготеют к эпифитности.

Преобладают на изученных субстратах короткодернинные, например Ceratodon purpureus (Hedw.) Brid, и плоскоковриковые – Platygyrium repens (Brid.) Schimp., формы, которые наиболее устойчивы к вытаптыванию и рекреационной нагрузке, что является одним из главных лимитирующих факторов в условиях антропогенных ландшафтов – при механической трансформации и переформировании поверхностных почвенных горизонтов. На бедных (олиготрофных) по степени обеспеченности благоприятными условиями почвах и субстратах - там, где другие виды растений существовать вовсе не могут или имеют сложности с выживанием, т.е. бетонные антропогенные сооружения, терриконники, комплексы низкого бонитета, мохообразных формируются плотные бриоморфы, такие как настоящая подушка, например, у многих видов рода Orthotrichum Hedw., и дерновинная, Grimmia pulvinata (Hedw.) Sm., которые способствуют выжить и доминировать на определенном экотопе.

В таких случаях бириобионты являются не только доминантами, но и эдификаторами микросообществ при первичном освоении ландшафта техногенного происхождения. Такой пример иллюстрирует эффект эцезиса при первичном освоении экотопа и подготовке токсичного субстрата к дальнейшему поселению цветковых видов растений с широкой экологической амплитудой.

Следовательно, фиксирование увеличивающегося количества вариаций форм роста мохообразных на территориях Донбасса наилучшим образом демонстрирует высокое свойство адаптации различных видов к условиям хронического токсического стресса и сравнительно высокой разнородности техногенно-трансформированных экотопов.

Также следует отметить, что присутствуют виды с предрасположенностью иметь не одну жизненную форму, например, *Bryum argenteum* Hedw., *Dicranum fulvum* Hook, *Plagiomnium cuspidatum* (Hedw.) Т. Кор. Данный факт указывает на пластичность и устойчивость к неспецифическому загрязнению, которые позволяют колонизировать городские селитебные субстраты, такие как крыши, стены и асфальт.

Выводы.

- 1. По итогам исследования было выявлено, что в условиях антропогенной нагрузки Донецко-Макеевской агломерации у мохообразных есть склонность к формированию 10 вариантов жизненных конструкций роста, кроме древовидной, из которых часть зафиксирована не только у одного вида бриобионта.
- 2. Формы роста однозначно имеют большое значение в процессе адаптации мохообразных к условиям экзогенной среды, а их анализ может дать определенную картину состояния этой среды на исследуемой территории по степени её токсичности и трансформации.
- 3. Данная работа является частью комплексного исследования по изучению и мониторингу видов Bryobionta на территории Республики, и позволит существенно расширить представление о распространении и разнообразии представителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Морозова Е.И. Смены жизненных стратегий некоторых видов мохообразных в условиях Донецко-Макеевской промышленной агломерации / Е. И. Морозова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2019. – № 3-4. – С. 31-36.
- Морозова Е.И. Новые находки видов Bryobionta в Донецко-Макеевской промышленной агломерации / Е.И. Морозова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. – 2019. – № 1-2. – С 22-27
- 3. Морозова Е.И. Экологические спектры основных таксонов мохообразных в г. Макеевка. / Е.И. Морозова // Донецкие чтения 2018: Образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: матер. III Междунар. науч. конф. (Донецк, 25 октября 2018 г.). Т. 2. Хим.-биол. науки. Донецк: Изд-во ДонНУ, 2018. С. 206-207.
- 4. Сафонов А.И. Редкие виды мохообразных Донецко-Макеевской промышленной агломерации / А.И. Сафонов, Е.И. Морозова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2018. № 1–2. С. 33–43.
- 5. Сафонов А.И. Мохообразные Донецкой агломерации: иллюстрированный атлас и бриоиндикация / А.И. Сафонов, Е.И. Морозова. Донецк: ДонНУ, 2018. 128 с.
- 6. Морозова Е.И. Мониторинг в условиях промышленных экотопов с помощью мохообразных / Е.И. Морозова, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2016: Образование, наука и вызовы современности: матер. I Междунар. науч. конф. (Донецк, 16-18 мая 2016 г.). Т. 1. Физ.-мат., техн. науки и экол. Ростов-на-дону: Изд-во ЮФУ, 2016. С. 317-318.
- 7. Алемасова А.С. Накопление тяжелых металлов мохообразными в различных экотопах Донбасса / А.С. Алемасова, А.И. Сафонов, А.С. Сергеева // Трансформация экосистем под воздействием природных и антропогенных факторов: Матер. Междунар. научн. конф. (Киров, 16-18 апреля 2019 г.). Киров: ВятГУ, 2019. С. 60-65.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

- 8. Сергеева А.С. Накопление тяжелых металлов гаметофитами мохообразных в экотопах промышленного Донбасса / А.С. Сергеева, А.С. Алемасова, А. И. Сафонов // Донецкие чтения 2018: Образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: матер. III Междунар. науч. конф. (Донецк, 25 октября 2018 г.). Т. 2. Хим.-биол. науки. Донецк: Изд-во ДонНУ, 2018. С. 217–218.
- 9. Сергеева А.С. Диагностика антропогенно трансформированных экотопов Донбасса по содержанию тяжелых металлов в гаметофитах мохообразных / А.С. Сергеева, А.С. Алемасова, А.И. Сафонов // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Матер. XVII Всероссийской научн.-практич. конф. с междунар. участием (Киров, 05 декабря 2019 г.). Киров: ВятГУ, 2019. С. 15-18.
- 10. Морозова Е.И. Видовой состав, особенности произрастания и морфометрическая характеристика мхов-индикаторов г. Макеевки / Е.И. Морозова, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса: матер. Междунар. науч. конф. студ. и молодых ученых (Донецк, 17-20 октября 2017 г.). Т. 2. Хим.-биол. науки. Донецк: Изд-во ДонНУ, 2017. С. 100-102.
- 11. Сафонов А.И. Видовое разнообразие мохообразных Донецко-Макеевской промышленной агломерации / А.И. Сафонов, Е.И. Морозова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2017. № 3–4. С. 24-32.
- 12. Игнатов М. С. Флора мхов средней части европейской России / М.С. Игнатов, Е.А. Игнатова. М.: КМК, 2003. Т. 1. 608 c; М.: КМК, 2004. Т. 2. С. 608-994.
- 13. Ignatov M.S. Check-list of mosses of East Europe and North Asia / M.S. Ignatov, O.M. Afonina, E.A. Ignatova // Arctoa. 2006. Vol. 15. P. 1-130.
- 14. Гольдберг И.Л. Адаптации мхов к обитанию в скальных экотопах: жизненные формы и стратегии / И. Л. Гольдберг // Современные проблемы популяционной, исторической и прикладной экологии: Материалы конференции молодых ученых. Екатеринбург, 1998 С. 45-53.
- 15. Серебряков И.Г. Экологическая морфология растений: жизненные формы покрытосеменных и хвойных / И.Г. Серебряков. М.: Высш. шк., 1962. 378 с.
- 16. Раменский Л.Г. О принципиальных установках, основных понятиях и терминах производственной типологии земель, геоботаники и экологии / Л.Г. Раменский // Сов. ботаника. 1935. № 4. С. 25-42.
- 17. Рыковский Г.Ф. Мохообразные, произрастающие на бетонных сооружениях в условиях Западной окраины русской равнины (Белоруссия) / Г.Ф. Рыковский, М.П. Млынарчик, О.М. Масловский // Ботаника. Минск, 1988. Вып. 29. С. 120-134.

Поступила в редакцию 02.04.2020 г.

VARIETY OF LIFE FORMS OF MOSHOBARES UNDER CONDITIONS OF ANTHROPOGENIC LOAD OF DONETSK-MAKEYSKAYA AGGLOMERATION

E.I. Morozova

The list of various life-saving forms of bryophytes under the anthropogenic load of the Donetsk-Makeevka agglomeration is presented.

Keywords: bryophytes, bryomorphs, Donbass, Briobionta.

Морозова Екатерина Игоревна

старший лаборант кафедры ботаники и экологии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР. E-mail: chocolate7739@gmail.com

Morozova Ekaterina Igorevna

senior assistant of the Department of Botany and Ecology, Donetsk National University, Donetsk, DPR.

УДК 581.5: 584: 502: 504.06 (477)

НОВЫЕ ВИДЫ РАСТЕНИЙ В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ДОНБАССА

© 2020. А. И. Сафонов

Составлен список видов высших растений Донбасса, которые ранее не были использованы в программах фитоиндикации и экологического мониторинга. Выделены признаки и сферы структурнофункциональной трансформации перспективных фитоиндикаторов для систем биотестирования в промышленном регионе.

Ключевые слова: фитоиндикация, экологический мониторинг, Донбасс.

Введение. Фитомониторинг является составляющей частью программ по биоиндикации [1, 2] в экологически напряженных регионах [2, 3], что важно для реализации долгосрочных наблюдений за состоянием окружающей среды [2, 4–7] и представляет собой область теоретических и прикладных интересов научных сотрудников кафедры ботаники и экологии ДонНУ в рамках реализации государственных экологических проектов [8–12]. Обзорные публикации со сводным практическим материалом и списками фитоиндикаторов Донбасса [2, 13–15] преимущественно касались информативности растительных объектов (как видов, так и их функционального состояния), значимость которых доказана 15–25-летними экспериментами в полевых условиях и в лабораторных испытаниях [5, 16, 17].

Цель работы – представить дифференцированный список новых видов растений и их индикационных признаков, которые ранее не были использованы в программах фитоиндикации и экологического мониторинга Донбасса.

Материал и методика исследования. Экспериментальная часть работы реализована по традиционной схеме фитоиндикационных исследований на территории центральных промышленных узлов Северного Приазовья [2, 5, 13, 15, 17]. Поскольку являются первичными системы результаты ДЛЯ требуемых долгосрочных идентификаций, то во внимание были взяты локалитеты произрастания видов в контрастных геохимических условиях с планами дальнейшей перепроверки результатов в последующие годы для новых фитоиндикаторов в регионе: экотопы промышленных площадок и зон интенсивного воздействия токсических веществ в сравнении с местами минимального антропогенного воздействия.

результатов. Сводная таблица (табл. 1) является дополнением существующего чек-листа фитоиндикаторов Донбасса [13], однако установление окончательной фитоиндикационной балльной шкалы представляется возможным сделать только по истечении следующих экспериментальных двух вегетационных сезонов 2020 и 2021 гг. Из всего диапазона признаков и характеристик вегетативной и генеративной определении функционального статуса растений сфер при ценопопуляционных сравнениях выбирали те, по которым была выделена явная разница при полевой диагностике или первичном камеральном анализе. Таким образом, в инвентаризационный список признаков, прикрепленных в характеристиках за каждым из названных видов растений (табл. 1) было внесено только те, которые имеют ранжированную диагностическую значимость по эктопической приуроченности и быть апробированы В альтернативных программах проводимого фитоиндикационного мониторинга.

Таблица 1 Список видов и их индикаторных свойств, ранее не используемых для территорий промышленных узлов донецкой экономической агломерации

Вид	Признаки, выявленные в индикаторной системе для экологического мониторинга	Диапазон индикаторной
	степень дефектности пыльцевых зерен	достоверности 72-80
	фенотипизация окраски околоцветника	70-75
Nigella arvensis L.	склонность к тератообразованию цветка	70-73
	специфическое опушение листовой пластинки	61-66
	система ветвления генеративных побегов	80-88
Glaucium corniculatum (L.)	архитектоника надземной части растения	79-82
Rudolph		78-81
Rudorphi	фенотипизация оттенков околоцветника специализация трихом листовой пластинки	70-75
	тератообразование тычиночных нитей	82-89
	1 1	
	атипичность строения околоцветника	81-85
Fumaria schleicheri SoyWillem	архитектоника надземной части растения	80-84
•	степень дефектности пыльцевых зерен	75-77
	опушение стебля по специализации трихом	75-76
	матрикальная гетороспермия	60-67
	толщина воскового налета листовой пластинки	85-88
Portulaca oleracea L.	склонность к тератообразованию цветка	81-85
	тератологическая схизокотилия	81-84
	матрикальная геторокарпия	75-80
	архитектоника надземной части растения	88-94
Alsine media L.	феноритмика вторичной вегетации	85-90
Aisine media L.	специфическое опушение листовой пластинки	81-84
	степень дефектности пыльцевых зерен	80-83
	степень дефектности пыльцевых зерен	85-90
	фенотипизация окраски околоцветника	85-88
Dianthus campestris M. Bieb	архитектоника надземной части растения	80-83
-	склонность к тератообразованию цветка	74-79
	тератологическая синкотилия	72-75
	склонность к тератообразованию цветка	87-92
	архитектоника надземной части растения	87-90
Gipsophila paniculata L.	фенотипизация окраски околоцветника	85-88
- T - T	толщина воскового налета листовой пластинки	74-79
	матрикальная гетороспермия	72-80
	архитектоника надземной части растения	85-89
Moehringia trinervia (L.) Clairv.	тератологическая синкотилия	84-87
moeni ingia ii inei via (E.) Cian v.	склонность к тератообразованию цветка	45-55
	феноритмика вторичной вегетации	74-90
	склонность к тератообразованию цветка	64-80
Sagina procumbens L.	склонность к тератоооразованию цветка степень дефектности пыльцевых зерен	57-77
		48-54
	специфическое опушение листовой пластинки	85-90
Stallania aubulata Daolara	склонность к тератообразованию цветка	59-70
Stellaria subulata Boeber ex Schlecht.	архитектоника надземной части растения	
	степень дефектности пыльцевых зерен	57-66
	матрикальная геторокарпия	49-60
	степень дефектности пыльцевых зерен	87-92
Atriplex mircantha C.A.Mey.	архитектоника ветвления	85-87
	толщина воскового налета листовой пластинки	62-72
	тератологическая синкотилия	47-50

Последовательность указания видов в табл. 1 организована в классической ботанической номенклатуре эволюционной системы Энглера. Представлены данные об 11 видах, новых для фитоиндикации в донецком экономическом регионе. Из полученных данных установлено, что информативные признаки строения и функционального состояния растений-индикаторов затрагивают как вегетативную, так и генеративную сферы растительных организмов. Внутри блоков по каждому растению ранжированы признаки по степени достоверности получаемой информации.

Общая габитуальная гетерогенность отмечена для следующих видов: Glaucium corniculatum (L.) Rudolph, Fumaria schleicheri Soy.-Willem, Alsine media L., Dianthus campestris M. Bieb, Gipsophila paniculata L., Moehringia trinervia (L.) Clairv., Stellaria subulata Boeber ex Schlecht., Atriplex mircantha C.A.Mey., что обусловлено специфичностью побегообразования особи, условиями при формировании ювенильных стадий (при возможной механической трансформации, нарушении роста и развития). Такой эффект в полевых условиях наиболее заметным и может сориентировать исследователя цепопопуляционный поиск направленного сбора индикационных признаков или картографирования. Подбор проведения геолокального такого ассортимента дополнительных видов для фитоиндикационного эксперимента важен еще и по причине разного периода вегетации и возможности сбора материла в разные этапы весенне-зимнего периода.

Из совокупности признаков гетерогенного строения листового аппарата растений по индикационным свойством выделены: Nigella arvensis L., Glaucium corniculatum (L.) Rudolph, Fumaria schleicheri Soy.-Willem, Portulaca oleracea L., Alsine media L., Gipsophila paniculata L., Sagina procumbens L., Atriplex mircantha C.A.Mey. Этот факт свидетельствует о пластичности вегетативного органа – листовой пластинки. Если данные касались строения верхней поверхности листового аппарата, то доминировал признак толщины выделений синтеза кутикулярного слоя (или фрагментов воскового налета), - такая особенность характерна для видов открытых мест произрастания, выдерживающих высокий уровень инсоляции, характерный для экспериментальных площадок изучаемого региона. По вопросам специализации опушения, в частности, трихом кроющего типа или дифференциации имеющихся на поверхности листа трихом установлены признаки, легко диагностируемые в полевых условиях на нижней поверхности листового аппарата, хотя дальнейшее использование 10-балльной шкалы потребует детального микроскопического камерального исследования при условии создания наглядно-ориентированных структурных моделей дифференциации по фотографическому или рисуночному механизму визуализации.

Строение цветка по тератогенному типу, преимущественно околоцветника, тычиночных нитей установлены для следующих видов: Nigella arvensis L., Glaucium corniculatum (L.) Rudolph, Fumaria schleicheri Soy.-Willem, Portulaca oleracea L., Dianthus campestris M. Bieb, Gipsophila paniculata L., Moehringia trinervia (L.) Clairv., Sagina procumbens L., Stellaria subulata Boeber ex Schlecht., что является в целом комплексным признаком. Эта совокупность значения касалась фенотипизации околоцветника, оттеночных форм и строения лепестков цветка в цветущем состоянии (небутонизированная стадия). Такие признаки легко диагностируются в полевых условиях, однако, функционально не представляют стратегического интереса, по сравнению, например, с эмбриональными структурами и строением пыльцевого аппарата. Для технического процесса диагностики трансформации экотопа или уровня токсической нагрузки преимущественно на воздушные приземные слои такой признак

(группа признаков) являются удобными и достоверно информативными на 95% доверительном интервале. Совокупность признаков этой группы в целом не даёт дифференцированного подхода при монофакторном анализе, поэтому блок признаков тератологии цветка нуждается в дробном детальном подходе при изучении отдельных частей растения, что представляет собой перспективу дальнейших исследований в экологической ботанике Донбасса.

признаков нетипичного или деформированного (дефектного) строения пыльцевых зерен достоверные данные получены для видов: Nigella arvensis L., Fumaria schleicheri Soy.-Willem, Alsine media L., Dianthus campestris M. Bieb, Sagina procumbens L., Stellaria subulata Boeber ex Schlecht., Atriplex mircantha C.A.Mey., что отражается в окрашивании зрелых пыльцевых зерен, свободно перемещающихся аэрогеогоризонтах учетных площадок. При анализе пыльцевого материла важными показателями являются размеры мужского гаметофита по полярным удалениям при микроскопировании, степень окрашивания как покровных оболочек пыльцы, так и внутреннего ядерного содержимого; окрашивание цитоплазмы в таких случаях является функциональным доказательством сохранения целостности пыльцевого зерна, что важно при адекватной диагностике строения последнего.

Отдельной группой тератогенных признаков эмбриональной структуры отмечены виды растений техногенных экотопов Донбасса: Fumaria schleicheri Soy.-Willem, Portulaca oleracea L., Dianthus campestris M. Bieb, Gipsophila paniculata L., Moehringia trinervia (L.) Clairv., Stellaria subulata Boeber ex Schlecht., Atriplex mircantha C.A.Mey. – это наиболее стратегически важный показатель, отражающийся на качестве семенного материала индикационных видов.

Выводы.

- 1. Составленный список новых видов-индикаторов растений для экологического мониторинга Донбасса представляет собой дополнение к имеющимся базам данных, расширяет диапазон признаков и возможности долгосрочного непрерывного получения информации о состоянии среды в разные вегетационные сезоны.
- 2. По степени информативности выделены группы функционального строения видов-индикаторов, что сопряжено с их индивидуальной специфичностью, а также позволяет проводить диагностику состояния трансформированных экотопов как в полевых, так и в камеральных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ибрагимова Э.Э. Мониторинг состояния окружающей среды методами фитоиндикации техногенного химического загрязнения / Э.Э. Ибрагимова // Человек Природа Общество: Теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии. 2018. № 4 (11). С. 57-61.
- 2. Сафонов А.И. Функциональная ботаника в Донбассе: экологический мониторинг, информационные ресурсные технологии, фитодизайн / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2017. № 1-2. С. 8-14.
- 3. Алемасова А.С. Накопление тяжелых металлов мохообразными в различных экотопах Донбасса / А.С. Алемасова, А.И. Сафонов, А.С. Сергеева // Трансформация экосистем под воздействием природных и антропогенных факторов: Матер. Междунар. научн. конф. (Киров, 16-18 апреля 2019 г.). Киров: ВятГУ, 2019. С. 60-65.
- 4. Khondhodjaeva N.B. Bioindication and its importance in the conducting of ecological monitoring / N.B. Khondhodjaeva, K.B. Ismillaeva, N.T. Ruzimbayeva // European Science. 2018. No 4 (36). P. 68-70.
- 5. Глухов А.З. Экосистемное нормирование по данным фитоиндикационного мониторинга / А.З. Глухов, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2016: Образование, наука и вызовы современности: Матер. I Междунар. науч. конф. (Донецк, 16–18 мая 2016 г.). Т. 1. Физ.-мат., техн. науки и экол. Ростовна-Дону: Изд-во ЮФУ, 2016. С. 311-312.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

- 6. Приходько С.А. Оценка изменчивости формы листовой пластинки *Populus nigra* L. s.l. в условиях промышленных отвалов методами геометрической морфометрии / С.А. Приходько, Ю.А. Штирц // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2019. Т. 28, № 2. С. 219-229.
- 7. Ненашева Г.И. Аэропалинологический мониторинг аллергенных растений г. Барнаула / Г.И. Ненашева // Ин-т водн. и экол. проблем СО РАН. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 132 с.
- 8. Морозова Е.И. Мониторинг в условиях промышленных экотопов с помощью мохообразных / Е.И. Морозова, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2016: Образование, наука и вызовы современности: матер. І Междунар. науч. конф. (Донецк, 16-18 мая 2016 г.). Т. 1. Физ.-мат., техн. науки и экол. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2016. С. 317-318.
- 9. Мирненко Э.И. Гидрохимический режим прудов Старобешевского района / Э.И. Мирненко // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. 2019. № 1. С. 115-121.
- 10. Мирненко Н.С. Спорово-пыльцевой метод в Донбассе на основе научных рекомендаций ученых России / Н.С. Мирненко, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса: Матер. Междунар. науч. конф. студ. и молодых ученых (Донецк, 17–20 октября 2017 г.). Т. 2. Хим.-биол. Донецк: Изд-во ДонНУ, 2017. С. 97-99.
- 11. Калинина А.В. Геостратегическая визуализация фитоценозов породных отвалов угольных шахт г. Макеевки в условиях самозарастания и рекультивации / А.В. Калинина, Е.А. Гермонова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2018. № 3–4. С. 28-34.
- 12. Мирненко Н.С. Тератоморфы пыльцевых зёрен *Ambrosia artemisiifolia* L. селитебных территорий г. Донецка / Н.С. Мирненко // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2017. − № 1–2. С. 26-31.
- 13. Сафонов А.И. Чек-лист индикаторных признаков сорно-рудеральной фракции урбанофлоры г. Донецка (1998-2018 гг.) / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2018. № 3-4. С. 67-72.
- 14. Сафонов А.И. Экспертиза промышленных предприятий Донбасса по состоянию фитокомпонентов / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2019. № 1-2. С. 35-43.
- 15. Сафонов А.И. Инвентаризация промышленных объектов Донбасса по фитоиндикационным критериям / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. 2019. № 1. С. 121–128.
- 16. Сафонов А.И. Редкие виды мохообразных Донецко-Макеевской промышленной агломерации / А.И. Сафонов, Е.И. Морозова // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2018. № 1–2. С. 33–43.
- 17. Сафонов А.И. Тератогенез растений-индикаторов промышленного Донбасса / А.И. Сафонов // Разнообразие растительного мира. 2019. № 1 (1). С. 4-16. DOI: 10.22281/2686-9713-2019-1-4-16.

Поступила в редакцию 02.04.2020 г.

NEW SPECIES OF PLANTS IN ECOLOGICAL MONITORING OF DONBASS

A.I. Safonov

A list of species of higher plants of Donbass that have not previously been used in phytoindication and environmental monitoring programs has been compiled. The signs and spheres of structural and functional transformation of promising phytoindicators for biotesting systems in the industrial region are highlighted.

Keywords: phytoindication, environmental monitoring, Donbass

Сафонов Андрей Иванович

Кандидат биологических наук, доцент; заведующий кафедрой ботаники и экологии ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», г. Донецк, ДНР.

E-mail: a.safonov@donnu.ru

Safonov Andrey Ivanovich

Candidate of Biological Sciences, Docent; Head of the Department of Botany and Ecology, Donetsk National University, Donetsk, DPR.

УДК 581.15 : 502 (477)

ИНДИКАЦИОННАЯ ЗНАЧИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА В ДОНБАССЕ

© 2020. *И.А. Федоркина*

На основании результатов корреляционного анализа выделены группы сопряженности в системе индикатор — индикат для растительных объектов, имеющих существенное значение в процессе проведения экологического мониторинга центральной части промышленного Донбасса. Степень зависимости индикационных признаков между собой и с факторами экологического стресса оценивали по значениям в ячейках корреляционных матриц.

Ключевые слова: экологический мониторинг, фитоиндикация, Донбасс.

Введение. Для системы экологического мониторинга [1, 2], актуального на территории промышленно развитого Донбасса [3-6], часто фитоиндикационные методы дают надежные показатели нестабильности в развитии экологических процессов [7–9]. Коллективом кафедры ботаники и экологии Донецкого национального университета проведена на сегодня многосторонняя работа по выявлению индикационных значимостей растений в разных аспектах, например, фитоквалиметрия [10], тератогенез [11], экспертиза [12], палинология [13], микроклиматические тенденции [14]. Наряду с обзорными публикациями [15–17] встречаются и частные вопросы отдельных параметров состояния среды, например, содержания тяжелых металлов в растениях [18], стратегической реализации фитоиндикаторов [19] и составления чек-листов растительных признаков, используемых в экологическом мониторинге Донбасса [20]. Такое разнообразие тематики требует многостороннего аналитического контроля, позволяющего по-новому или дополнительно иметь возможность совершенствовать систему интерпретации состояния окружающей среды с помощью растений. В связи с этим, использование интегрального статистического аппарата в анализе экологической информации является актуальной научной задачей для территории Северного Приазовья.

Цель работы — используя данные корреляционных матриц для сопряженных признаков и функций, выделить перспективные растительные объекты в системе проведения экологического мониторинга Донбасса.

Материал и методика исследования. Данные камерального эксперимента были получены по унифицированным методикам лаборатории фитомониторинга [1, 3, 9, 12] в донецком экономическом регионе. Корреляционные матрицы составлены в парных является стандартной сравнениях массивов данных, ЧТО процедурой биомониторинговых исследований [2, 7, 15]. Метрические показатели разных видов растений по их вариабельности и структурной гетерогенности были выбраны таким образом, чтобы можно было провести дифференцированный анализ для выборок, объемом не менее 40. Точки локализации отбора проб соответствуют учетным площадям проводимого индикационного мониторинга с помощью растительных организмов в Донецкой Народной Республике.

Анализ результатов. В табл. 1 представлены результаты корреляционного анализа для определения тяготения наличия разных индикационных видов к высоким концентрациям тяжелых металлов. Факт сопряжения указывает либо на устойчивость каждого вида с высоким индексом значимости к показателю металлонагрузки на почву

и ризоэдафосферу, либо на возможность реализации жизненной стратегии вида в тех экологических нишах, где другие виды не конкурируют за ресурс (преимущественно плодородия и влажности).

Таблица 1 Значимость индикаторных видов растений по сопряженным парным корреляционным показателям по фактору концентрации тяжелых металлов

Концентрация тяжелых металлов в							Индекс
Вид		значимости					
	Cd	Ni	тратах д. Рb	Cr	Cu	Zn	
Achillea nobilis L.	+0,15	+0,11	+0,23	-0,14	+0,19	+0,15	низкий
Alyssum hirsutum M. Bieb.	+0,09	-0,14	+0,11	-0,13	+0,13	+0,18	низкий
Amaranthus albus L.	+0,66	+0,47	-0,15	+0,65	+0,72	+0,70	высокий
Amaranthus retroflexus L.	+0,20	+0,08	+0,05	+0,14	+0,13	+0,21	низкий
Ambrosia artemisiifolia L.	+0,21	+0,22	+0,24	+0,17	-0,11	+0,13	низкий
Arabidopsis thaliana (L.) Heynh.	+0,16	+0,08	-0,18	+0,10	+0,19	-0,10	низкий
Artemisia absinthium L.	-0,20	+0,16	+0,08	-0,14	+0,13	+0,17	низкий
Artemisia vulgaris L.	+0,13	+0,09	+0,17	+0,13	+0,17	+0,10	низкий
Atriplex patula L.	+0,24	+0,50	+0,51	+0,47	+0,60	+0,43	средний
Atriplex tatarica L.	+0,11	+0,08	+0,14	+0,13	+0,15	+0,10	низкий
Barbarea stricta Andrz.	+0,13	-0,16	+0,15	+0,20	+0,40	-0,17	низкий
Beta vulgaris L.	+0,11	+0,09	+0,10	+0,22	+0,18	+0,13	низкий
Brassica campestris L.	+0,55	+0,71	+0,33	+0,57	+0,86	+0,16	высокий
Capsella orientalis Klokov	+0,15	+0,19	+0,14	+0,15	+0,18	+0,11	низкий
Centaurea diffusa Lam.	+0,18	+0,14	+0,24	+0,13	-0,15	+0,09	низкий
Chenopodium hibridum L.	+0,14	+0,19	-0,21	-0,10	+0,11	+0,13	низкий
Cirsium arvense (L) Scop.	+0,17	+0,10	+0,14	+0,01	+0,21	+0,23	низкий
Coniza canadensis (L.) Cronq.	+0,22	+0,19	+0,08	+0,10	+0,15	+0,11	низкий
Cyclachaena xanthiifolia (Nutt.) Fresen.	+0,44	+0,49	+0,50	+0,45	+0,52	+0,40	средний
Diplotaxis muralis (L.) DC.	+0,12	+0,30	+0,15	+0,10	+0,13	-0,15	низкий
Echinocystis lobata (Michx.) Torr.	+0,31	+0,19	+0,19	+0,04	-0,23	+0,10	низкий
Echium vulgare L.	+0,67	+0,60	-0,57	+0,88	+0,15	+0,71	высокий
Fagopyrum esculentum Mill.	+0,13	+0,16	+0,13	+0,16	+0,11	+0,08	низкий
Galinsoga parviflora Cav.	+0,10	+0,11	+0,20	-0,09	+0,09	-0,22	низкий
Hieracium robustum Fr.	+0,13	+0,16	+0,17	+0,21	-0,15	+0,20	низкий
Matricaria recutita L.	+0,84	+0,22	+0,37	+0,81	+0,44	+0,53	высокий
Orthotrichum diaphanum Brid.	+0,27	+0,25	+0,25	+0,09	-0,30	+0,18	низкий
Persicaria hydropiper Mill.	+0,11	-0,31	-0,30	+0,12	+0,30	-0,14	низкий
Pleurozium schreberi (Willd.) Mitt	-0,09	-0,29	+0,03	+0,17	-0,02	+0,07	низкий
Polygonum euxinum Chrtek	+0,28	-0,03	-0,26	+0,20	-0,02	-0,19	низкий
Polygonum maritimum L.	+0,07	+0,17	+0,10	+0,22	+0,05	+0,17	низкий
Taraxacum officinale (L.) Webb Wigg.	+0,44	+0,63	+0,70	+0,51	+0,67	+0,74	высокий
Tortula muralis Hedw.	+0,09	+0,10	-0,13	+0,05	-0,04	+0,21	низкий

Факт высокого уровня сопряжения показателей структурной индикационной ботаники и концентрациями некоторых тяжелых металлов (по валовому их содержанию) в корнеобитаемом слое почвы или тех природных средах, которые для растений считаются субстратами и в них осуществляются транспортные процессы переноса токсиканта в вегетативные органы растений, установлен для Amaranthus albus L., Brassica campestris L., Echium vulgare L., Matricaria recutita L., Taraxacum officinale (L.) Webb Wigg. Большинство случаев значения коэффициента корреляции положительны, однако их существенные значения характерны только для нескольких видов исследованных растений из коллекционных образцов кафедры ботаники и

экологии ДонНУ. Из всех опытных видов индикационная значимость в металлонагрузке соответствует не боле 20 % случаев. Установленная закономерность отражает взаимосвязь и по отдельным шкалам концентраций, что для разных металлов можно проследить по данным табл. 1. Такие данные требуют дифференцированного анализа по признакам строения растений, в таком случае предположительная индикационная значимость возрастает (табл. 2). Эта процедура является частью экосистемного нормирования и экстраполирует результаты для экологического мониторинга в регионе.

Таблица 2 Значимость показателей обще трансформации экотопа с индикационной группой структурно-функциональной гетерогенности тест-видов

	Инді				
Вид	фун листовой аппарат	кциональной пыльцевые зерна	строение цветка	строение плодов (семян)	Индекс значимости
Achillea nobilis L.	+0,30	+0,37	+0,40	+0,45	средний
Alyssum hirsutum M. Bieb.	-0,08	не	установлен	установлено	
Amaranthus albus L.	+0,55	+0,37	+0,82 +0,89		высокий
Amaranthus retroflexus L.	+0,15	-0,14	+0,10	+0,09	низкий
Ambrosia artemisiifolia L.	+0,67	+0,84	+0,83	+0,71	высокий
Arabidopsis thaliana (L.) Heynh.			+0,15	+0,12	низкий
Artemisia absinthium L.	не уста	ановлено	+0,80	+0,76	высокий
Artemisia vulgaris L.			+0,15	+0,14	низкий
Atriplex patula L.	+0,43	+0,74	+0,24	+0,33	средний
Atriplex tatarica L.	+0,15	не устан	овлено	+0,13	низкий
Barbarea stricta Andrz.	+0,06	-0,08	+0,08	+0,16	низкий
Beta vulgaris L.	+0,15	+0,19	+0,20	-0,09	низкий
Brassica campestris L.	+0,66	+0,64	+0,62	+0,46	высокий
Capsella orientalis Klokov	+0,07	+0,09	+0,18	+0,09	низкий
Centaurea diffusa Lam.	не установлен		0	+0,17	низкий
Chenopodium hibridum L.	+0,27	+0,44	+0,46	+0,53	средний
Cirsium arvense (L) Scop.	+0,62	+0,80	+0,76	+0,72	высокий
Coniza canadensis (L.) Cronq.	+0,06	+0,06	+0,02	+0,15	низкий
Cyclachaena xanthiifolia (Nutt.) Fresen.	+0,50	+0,55	+0,36	+0,44	средний
Diplotaxis muralis (L.) DC.	+0,11			+0,13	низкий
Echinocystis lobata (Michx.) Torr.	+0,40	не устан	овлено	+0,47	средний
Echium vulgare L.	+0,90	+0,91	+0,47	+0,55	высокий
Fagopyrum esculentum Mill.	+0,12	+0,11	+0,19	+0,14	низкий
Galinsoga parviflora Cav.	-0,10	-0,18	-0,17	+0,10	низкий
Hieracium robustum Fr.	+0,17	+0,11	+0,14	+0,10	низкий
Matricaria recutita L.	+0,92	+0,92	+0,87	+0,90	высокий
Orthotrichum diaphanum Brid.	_		, ,		низкий
Persicaria hydropiper Mill.]	не установлен	U 	+0,42	средний
Pleurozium schreberi (Willd.) Mitt	+0,92	+0,72	+0,71	+0,76	высокий
Polygonum euxinum Chrtek	-0,12	+0,09	-0,18	+0,15	низкий
Polygonum maritimum L.	+0,18	, ,		-0,10	низкий
Taraxacum officinale (L.) Webb Wigg.	+0,91	не установлено		+0,85	высокий
Tortula muralis Hedw.	-0,08	<u> </u>		+0,14	низкий

Установленная корреляция между показателями трансформации ландшафтов и уровнем гетерогенности структур растений-индикаторов при подведении итогов в общей таблице (см. табл. 2) имела особенность, что данные структурного состояния

представлены фрагментарно, однако определенные высокие показатели положительной корреляции, отражающейся в сопряженности факторов внешней среды и состояния растительного организма, превышающие коэффициент корреляции в 0,50, достоверны на 0,95%-ном доверительном интервале, а, следовательно, имеют значимость для рекомендации в реализуемых программах геохимического мониторинга поллютантов. Высокий уровень сопряжения характерен для следующих видов: Amaranthus albus L., Ambrosia artemisiifolia L., Artemisia absinthium L., Brassica campestris L., Cirsium arvense (L) Scop., Echium vulgare L., Matricaria recutita L., Pleurozium schreberi (Willd.) Mitt, Taraxacum officinale (L.) Webb Wigg. К видам с установленной корреляцией по металлонагрузке (см. табл. 1) добавились еще несколько видов (табл. 2) и общий показатель индикационной значимости при таком дифференцированном подходе определен как более информативный.

Выводы.

- 1. Индикаторная значимость растений в экологическом мониторинге выше при дробном дифференциальном подходе, доказанном статистически с использованием коэффициента корреляции.
- 2. Установлено, что более 20 % из тест-индицируемых видов природной флоры Донбасса могут иметь перспективы для использования в программах по диагностике и восстановлению природных и нарушенных экотопов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Глухов А.З. Перспективы проведения фитоиндикационного мониторинга техногенно трансформированных экотопов / А.З. Глухов, А.И. Сафонов // Промышленная ботаника. 2002. Т. 2. С. 7-14.
- 2. Ибрагимова Э.Э. Мониторинг состояния окружающей среды методами фитоиндикации техногенного химического загрязнения / Э.Э. Ибрагимова // Человек Природа Общество: Теория и практика безопасности жизнедеятельности, экологии и валеологии. 2018. № 4 (11). С. 57-61.
- 3. Safonov A.I. Approbation of botanical expertise method in ecological monitoring / A.I. Safonov, Y.S. Safonova // Геополитика и экогеодинамика регионов. 2014. Т. 10, № 2. С. 219-221.
- 4. Калинина А.В. Фитоиндикационный мониторинг на отвалах угольных шахт г. Макеевки, внедрение данных в образовательную программу / А.В. Калинина, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса: матер. Междунар. науч. конф. студ. и молодых ученых (Донецк, 17-20 октября 2017 г.). Т. 2. Хим.-биол. науки. Донецк: Изд-во ДонНУ, 2017. С. 80-82.
- 5. Сафонов А.И. Фитоквантификация как информационный ресурс экологического мониторинга Донбасса / А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2018: Образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: Матер. III Междунар. научн. конф. (Донецк, 25 октября 2018 г.). Т. 2. Хим.-биол. науки. Донецк: Изд-во ДонНУ, 2018. С. 216-217.
- 6. Сафонов А.И. Инвентаризация промышленных объектов Донбасса по фитоиндикационным критериям / А.И. Сафонов // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. 2019. № 1. С. 121–128.
- 7. Душкова Д.О. Применение биоиндикационных методов при проведении мониторинговых исследований окружающей среды / Д.О. Душкова, А.Г. Горецкая, А.В. Евсеев // Проблемы региональной экологии. -2017. N = 2. C. 10-15.
- 8. Киселева Д.В. Принципы создания шкал анатомо-морфологической пластичности фитоиндикаторов техногенного региона / Д.В. Киселева, А.И. Сафонов // Донецкие чтения 2016: Образование, наука и вызовы современности: матер. І Междунар. науч. конф. (Донецк, 16-18 мая 2016 г.). Т. 2. Хим. и биол. науки. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2016. С. 117-119.
- 9. Сафонов А.И. Индикаторная роль растений в системе управления городом в промышленном регионе / А.И. Сафонов // Экологическая ситуация в Донбассе. М.: Изд-во МНЭПУ, 2016. Т. 1. С. 288-293.
- 10. Safonov A.I. Phyto-qualimetry of toxic pressure and the degree of ecotopes transformation in Donetsk region / A.I. Safonov // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2013. № 1. С. 52-59.
- 11. Сафонов А.И. Тератогенез растений-индикаторов промышленного Донбасса / А.И. Сафонов // Разнообразие растительного мира. 2019. № 1 (1). С. 4-16.

ISSN 2415-7058. Вестник ДонНУ. Сер. А: Естественные науки. – 2020. – № 1

- 12. Сафонов А.И. Экспертиза промышленных предприятий Донбасса по состоянию фитокомпонентов / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2019. № 1-2. С. 35-43.
- 13. Сафонов А. И. Палинологический скрининг в мониторинговой программе Центрального Донбасса / А.И. Сафонов, Н.С. Мирненко // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2019. № 3-4. С. 43-48.
- 14. Гермонова Е.А. Визуализация микроклиматических изменений индикаторных признаков в локальных популяциях растений г. Донецка / Е.А. Гермонова, А.И. Сафонов // Глобальные климатические изменения: региональные эффекты, модели, прогнозы: Материалы междунар. научн.-практич. конф. (Воронеж, 3-5 октября 2019 г.). Воронеж: Изд-во «Цифровая полиграфия», 2019. Т. 2. С. 39-40.
- 15. Khondhodjaeva N.B. Bioindication and its importance in the conducting of ecological monitoring / N.B. Khondhodjaeva, K.B. Ismillaeva, N.T. Ruzimbayeva // European Science. 2018. No 4 (36). P 68-70
- 16. Safonov A.I. Phytoindicational monitoring in Donetsk / A.I. Safonov // Наука. Мысль. 2016. № 4. С. 59-71.
- 17. Сафонов А.И. Функциональная ботаника в Донбассе: экологический мониторинг, информационные ресурсные технологии, фитодизайн / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2017. № 1-2. С. 8-14.
- 18. Алемасова А.С. Накопление тяжелых металлов мохообразными в различных экотопах Донбасса / А.С. Алемасова, А.И. Сафонов, А.С. Сергеева // Трансформация экосистем под воздействием природных и антропогенных факторов: Матер. Междунар. научн. конф. (Киров, 16-18 апреля 2019 г.). Киров: ВятГУ, 2019. С. 60-65.
- 19. Сафонов А.И. Стратегическая потенциализация фитоиндикаторов техногенных загрязнений / А.И. Сафонов // Аграрная Россия. 2009. № 51. С. 58-59.
- 20. Сафонов А.И. Чек-лист индикаторных признаков сорно-рудеральной фракции урбанофлоры г. Донецка (1998-2018 гг.) / А.И. Сафонов // Проблемы экологии и охраны природы техногенного региона. 2018. № 3-4. С. 67-72.

Поступила в редакцию 02.04.2020 г.

INDICATIVE SIGNIFICANCE OF SOME SPECIES OF PLANTS FOR ECOLOGICAL MONITORING IN DONBASS

I.A. Fedorkina

Based on the results of the correlation analysis, contingency groups are identified in the indicator-indicator system for plant objects that are essential in the process of environmental monitoring of the central part of the industrial Donbass. The degree of dependence of indicative signs between themselves and with environmental stress factors was evaluated by the values in the cells of correlation matrices.

Keywords: environmental monitoring, phytoindication, Donbass.

Федоркина Ирина Анатольевна

Кандидат экономическиъх наук; ГО ВПО «Донецкий национальный университет экономики и торговли им. М. Туган-Барановского», г. Донецк, ДНР.

E-mail: fiaa@list.ru

Fedorkina Irina Anatolievna

Candidate of Economical Sciense; Donetsk National University of Economics and Trade (Donetsk, DPR).

Научное издание

Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки

2020. - № 1

Технический редактор: М.В. Фоменко

Свидетельство о регистрации СМИ Серия ААА № 000077 от 21.11.2016 г.

Адрес редакции:

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», ул. Университетская, 24, 83001, г. Донецк, ДНР.

Тел: (062) 302-92-56, 302-09-92 E-mail: vestnikdonnu_a@mail.ru URL: http://donnu.ru/vestnikA

Подписано в печать 29.05.2020 г. Формат 60×84/8. Бумага офсетная. Печать – цифровая. Усл. печ. л. 12,25. Тираж 100 экз. Заказ № 20май29

Издательство ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» 83001, г. Донецк, ул. Университетская, 24. Тел.: (062) 302-92-27. Свидетельство о внесении субъекта издательской деятельности в Государственный реестр серия ДК № 1854 от 24.06.2004 г.